

Verformungsinduzierte Ausscheidung intermetallischer Laves-Phase in hochwarmfesten ferritischen Stählen

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades einer

Doktorin der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Jana Pöpperlová

aus Sokolov, Tschechische Republik

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Bleck
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Lorenz Singheiser
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Ulrich Krupp

Tag der mündlichen Prüfung: 26.10.2021

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar

DANKSAGUNG

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Eisenhüttenkunde der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen im Rahmen eines durch die DFG geförderten Projektes.

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Wolfgang Bleck für die wissenschaftliche Betreuung, wertvollen Anregungen und Diskussionen bedanken. Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Prof. Ulrich Krupp und Herrn Prof. Lorenz Singheiser für die Übernahme des Koreferats bedanken. Meinen Projektpartnern am Institut für Energie- und Klimaforschung; Werkstoffstruktur und -eigenschaften in Forschungszentrum Jülich danke ich für die Zusammenarbeit, namentlich Herrn Dr. Bernd Kuhn und Frau Dr. Xiuru Fan.

Mein herzlicher Dank gilt sowohl allen wissenschaftlichen als auch technischen Mitarbeitern des Instituts für Eisenhüttenkunde für die hervorragende Zusammenarbeit und wertvolle Unterstützung. Für die freundliche, produktive und kooperative Arbeitsatmosphäre, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen hat, bedanke ich mich bei meinen Kollegen, besonders bei Frau Charline Blankart, Herrn Alexander Gramlich, Herrn Christoph Dahlmann und Herrn Robin Emmrich.

Hervorheben möchte ich auch den Beitrag, den meine Abschlussarbeiter und studentische Hilfskräfte geleistet haben. Vielen Dank an Karl Bernhard Bolz, Jiang Wang, Claudia Körner, Christian Rupp, Niklas Tönnißen, Sophie Vinke und Marc Steffen Brauweiler.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern Zuzana und Jiří, sowie meinen Geschwistern Anna und Jiří für die Unterstützung und die Abwechslung, die sie mir immer geboten haben. Darüber hinaus möchte ich mich herzlich bei Dirk für die sprachlichen Korrekturen und Verbesserungsvorschläge bedanken. Meinem Lebensgefährten Steffen danke ich für die unendliche Geduld und Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit.

KURZFASSUNG

Einphasige, mittels Laves-Phase verfestigte, ferritische Stähle mit einem Chromgehalt von 17 Gew.-% weisen potenziell eine ausreichende Oxidations- und Kriechbeständigkeit bei hohen Temperaturen auf. Das Legieren mit Wolfram, Niob und Silizium ermöglicht, durch die mischkristall- und ausscheidungsverfestigende Wirkung die gewünschte Kombination einer hohen Oxidationsbeständigkeit und Kriechfestigkeit zu erreichen. Durch die Zugabe dieser Legierungselemente wird die Bildung verfestigender feinverteilter Ausscheidungen der intermetallischen $(\text{Fe}, \text{Si}, \text{Cr})_2(\text{W}, \text{Nb})$ -Laves-Phase gefördert. Die erreichbare Oxidations- und Kriechbeständigkeit bietet zahlreiche Hochtemperatur-Anwendungsgebiete, wie z.B. dampfführende Komponenten in Dampfkraftwerken oder thermische Energieumwandlungs- und Speichersysteme.

Diese Dissertation befasst sich mit der Optimierung der chemischen Zusammensetzung sowie mit der Entwicklung eines innovativen thermomechanischen Herstellungsprozesses für hochchromhaltige hochwarmfeste Stähle, welcher die Prozesskosten im Vergleich zu dem konventionellen, rein thermischen Herstellungsprozess erheblich reduziert. Die Werkstoffweiterentwicklung erfolgte mithilfe thermodynamischer Berechnungen (ThermoCalc[®]) und experimenteller Ergebnisse aus Forschungsprojekten zur Entwicklung von HiperFer (High Performance Ferritic) Stählen am Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen sowie am Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK) des Forschungszentrums Jülich. Der Fokus der Legierungsoptimierung lag auf der Minimierung der unerwünschten spröden σ -Phase sowie der Maximierung des verfestigenden Laves-Phasenanteils. Im Rahmen der Entwicklung des thermomechanischen Herstellungsprozesses wurde der Einfluss der Umformparameter auf das Ausscheidungsverhalten der Laves-Phase mittels Schmiedeversuche im Labormaßstab untersucht. Die erreichten Ausscheidungszustände wurden durch Charakterisierung der Mikrostruktur mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Partikelanalyse mithilfe der Softwaretools ImageJ und AnalysisPro[®] analysiert und ausgewertet. Die ermittelten mechanischen Eigenschaften wurden mit der chemischen Zusammensetzung, den Umformparametern und dem beobachteten Ausscheidungsverhalten korreliert.

Die angestrebte verformungsinduzierte, fein verteilte Laves-Phase-Ausscheidung mit einer ausreichend verfestigenden Wirkung im Vergleich zu dem konventionellen thermischen Herstellungsprozess wurde im Labormaßstab erreicht. Anhand dieser Ergebnisse wurde eine Hochskalierung des Prozesses im industriellen Pilotmaßstab erfolgreich durchgeführt. Eine weitere Optimierung der Prozessparameter ist allerdings noch erforderlich. Da im Rahmen dieser Dissertation zwei Legierungen mit einem variierten Wolframgehalt entworfen und hergestellt wurden, konnte zusätzlich der Einfluss des Wolframs, des für die Bildung der Laves-Phase wichtigsten Legierungselements, auf das Ausscheidungsverhalten sowie auf die erreichbare Festigkeit der Mikrostruktur betrachtet werden.

ABSTRAKT

Jednofázové feritické oceli, vytvrzené precipitací Lavesovy fáze s obsahem chromu 17 hm. %, vykazují dostatečnou žáruvzdornost a žárupevnost za vysokých teplot. Legování wolframem, niobem a křemíkem umožňuje dosáhnout požadované žáruvzdornosti a žárupevnosti prostřednictvím precipitačního vytvrzení a zpevnění tuhým roztokem. Zmíněné legující prvky podporují tvorbu zpevňujících, jemně rozptýlených precipitátů intermetalické Lavesovy fáze $(\text{Fe}, \text{Si}, \text{Cr})_2(\text{W}, \text{Nb})$. Potenciální vysoká žárupevnost a žáruvzdornost v prostředí vodní páry nabízí řadu využití v energetickém průmyslu, např. při konstrukci parovodů, lopatek a rotorů parních turbín nebo také při výrobě palivových článků.

Tato disertační práce se zabývá optimalizací chemického složení a vývojem tepelně-mechanického výrobního procesu zmíněných žárupevných feritických ocelí. Zkoumaný nový tepelně-mechanický výrobní proces představuje méně nákladné řešení oproti konvenčnímu, čistě tepelnému zpracování těchto ocelí. Vývoj optimálního chemického složení slitin se zakládá na termodynamických výpočtech (ThermoCalc[®]) a výsledcích předchozího výzkumu a vývoje ocelí typu HiperFer (High Performance Ferritic) v Institutu hutnictví university RWTH Aachen a na Ústavu energetiky a klimatického výzkumu (IEK) ve výzkumném centru Jülich. Optimalizace chemického složení slitiny byla zaměřena na snížení podílu křehké nežádoucí fáze sigma a na maximální navýšení podílu zpevňující Lavesovy fáze. V rámci vývoje tepelně-mechanického výrobního procesu byl prostřednictvím deformačních zkoušek v laboratorním měřítku zkoumán vliv deformačních parametrů na precipitaci Lavesovy fáze. Dosažená mikrostruktura byla analyzována a vyhodnocována pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (REM) v kombinaci s obrazovou analýzou, za použití softwaru ImageJ a AnalysisPro[®]. Získané výsledky mechanických vlastností byly korelovány s chemickým složením, deformačními parametry a dosaženou precipitací Lavesovy fáze.

Cílená deformačně indukovaná precipitace jemně rozptýlené Lavesovy fáze i s dostačujícím zpevněním srovnatelným s konvenčním tepelným výrobním procesem byla dosažena v laboratorním měřítku. Na základě těchto výsledků bylo úspěšně provedeno tepelně-mechanické zpracování segmentů bloků v průmyslovém měřítku. Další přizpůsobení deformačních parametrů se však ukázalo jako nezbytné. V rámci této disertační práce byly navrženy a vyrobeny dvě slitiny s odlišným obsahem wolframu, jakožto hlavním legujícím prvkem podporujícím tvorbu Lavesovy fáze. Srovnáním výsledků obou slitin mohl být zkoumán vliv wolframu jak na precipitaci Lavesovy fáze, tak na celkové zpevnění mikrostruktury slitiny.

ABSTRACT

Single-phase, Laves phase strengthened, ferritic steels with a chromium content of 17 wt-% potentially show sufficient oxidation and creep resistance at high temperatures. Alloying with tungsten, niobium and silicon enables reaching the desired combination of high oxidation resistance and creep strength by solid solution and precipitation strengthening effects. These alloying elements enhance the formation of the strengthening intermetallic $(\text{Fe,Si,Cr})_2(\text{W,Nb})$ Laves phase particles, finely dispersed in the matrix. The attainable oxidation and creep resistance open up numerous high-temperature application fields, such as steam transfer components in steam power plants or thermal energy conversion and storage systems.

This dissertation deals with the optimisation of the chemical composition as well as with the development of an innovative thermomechanical manufacturing process of these high-chromium stainless steels, which is considerably more economical compared the conventional, solely thermal processing. The further alloy design of this steel was accomplished by thermodynamic modelling (ThermoCalc[®]) and the results of preliminary research and development of HiperFer (High Performance Ferritic) steels at the Steel Institute at RWTH Aachen University (IEHK) and at the Institute of Energy and Climate research (IEK) at Jülich Research Centre. The main task of the alloy optimisation was to minimise the undesirable brittle σ -phase and to maximise the phase amount of the strengthening Laves phase. Within the development of the thermomechanical manufacturing process, the impact of the forging parameters on the precipitation behaviour of the Laves phase was investigated by hot forging experiments on a laboratory scale. The precipitation states achieved were analysed and evaluated by microstructure characterisation utilizing scanning electron microscopy (SEM) and particle analysis using the ImageJ and AnalysisPro[®] software tools. The mechanical properties obtained were correlated with the chemical composition, the applied deformation parameters and the observed precipitation.

The desired thermomechanically induced, finely dispersed Laves phase precipitation was achieved on a laboratory scale with a sufficiently strengthening effect compared to the conventional thermal manufacturing process. Based on these results, an up-scaling forging trial on an industrial scale was successfully provided. However, further optimisation of the process parameters remains to be undertaken. Since two alloys with a varied tungsten content were designed and produced within the scope of this dissertation, the impact of tungsten, the main Laves phase former, on the precipitation behaviour of the Laves phase and on the final strengthening effect were examined.

INHALTVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG.....	7
	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	9
2.	VERFESTIGUNGSMECHANISMEN.....	9
2.1	VERSETZUNGSVERFESTIGUNG.....	10
2.2	KORNGRENZENVERFESTIGUNG	10
2.3	MISCHKRISTALLVERFESTIGUNG	11
2.4	AUSSCHIEDUNGSVERFESTIGUNG	12
3.	INTERMETALLISCHE LAVES-PHASE	13
3.1	KRISTALLSTRUKTUR.....	13
3.2	BILDUNG UND VORKOMMEN	15
4.	AUSSCHIEDUNG IN HOCHWARMFESTEN STÄHLEN	16
4.1	AUSSCHIEDUNG IN FERRITISCH-MARTENSITISCHEN STÄHLEN.....	16
4.2	AUSSCHIEDUNG IN FERRITISCHEN STÄHLEN.....	19
4.3	EINFLUSS DER THERMOMECHANISCHEN BEHANDLUNG.....	22
	EXPERIMENTELLES.....	24
5.	WERKSTOFF.....	24
5.1	CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG	24
5.2	SCHMELZEN-ERZEUGUNG UND HALBZEUG-HERSTELLUNG.....	24
6.	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG.....	25
6.1	VORUNTERSUCHUNG DES AUSSCHIEDUNGSVERHALTENS	25
6.2	AUFLÖSUNGSVERSUCHE.....	26
6.3	UMFORMVERSUCHE IM LABORMASSSTAB	27
6.4	UMFORMVERSUCH IM PILOTMASSSTAB.....	29
6.5	MIKROSTRUKTURANALYSE	29
6.5.1	Lichtoptische Mikroskopie.....	29
6.5.2	Elektronenmikroskopie.....	30
6.5.3	Partikelanalyse.....	30
6.6	MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN	31
6.6.1	Härtemessung	31
6.6.2	Zugversuch	31
6.6.3	Kerbschlagbiegeversuch.....	31
6.7	SIMULATION.....	31
7.	ERGEBNISSE	33
7.1	WERKSTOFFENTWICKLUNG	33
7.1.1	Materialkonzept.....	33
7.1.2	Legierungselemente.....	36
7.1.3	Modelllegierungen.....	40
7.2	AUSGANGSZUSTAND	42

7.3	AUFLÖSUNGSVERSUCHE	43
7.4	VORUNTERSUCHUNG DES AUSSCHIEDUNGSVERHALTENS	45
7.4.1	Thermisch induzierte Ausscheidung	45
7.4.2	Verformungsinduzierte Ausscheidung	49
7.4.3	Mechanische Eigenschaften	51
7.5	KONVENTIONELLE THERMISCHE BEHANDLUNG	54
7.6	VERFORMUNGSINDUZIERTER AUSSCHIEDUNG IM LABORMASSSTAB	56
7.6.1	Mikrostruktur.....	57
7.6.2	Ausscheidungszustand.....	60
7.6.3	Mechanische Eigenschaften	64
7.7	VERFORMUNGSINDUZIERTER AUSSCHIEDUNG IM PILOTMASSSTAB	67
7.7.1	Mikrostruktur.....	67
7.7.2	Ausscheidungszustand.....	70
7.7.3	Mechanische Eigenschaften	73
7.8	SIMULATION DES AUSSCHIEDUNGSVERHALTENS.....	77
7.8.1	Thermodynamische Simulation.....	78
7.8.2	Kinetische Simulation	79
8.	DISKUSSION	82
8.1	THERMOMECHANISCHER HERSTELLUNGSPROZESS	82
8.2	KORNGRÖSSENENTWICKLUNG	85
8.3	CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER AUSSCHIEDUNGEN	88
8.4	EINFLUSS DER UMFORMPARAMETER AUF DAS AUSSCHIEDUNGSVERHALTEN	90
8.4.1	Umformtemperatur	90
8.4.2	Umformgrad	91
8.4.3	Isotherme Auslagerung.....	92
8.5	EINFLUSS DES WOLFRAMS AUF DAS AUSSCHIEDUNGSVERHALTEN.....	94
8.6	AUSSCHIEDUNGSSIMULATION	96
8.7	HOCHSKALIERUNG DES UMFORMPROZESSES.....	97
9.	SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	99
	LITERATURVERZEICHNIS.....	100

1. EINLEITUNG

Weltweit gehören die konventionellen Dampfkraftwerke, deren Energiegewinnung auf der Verbrennung von fossilen Brennstoffen wie Braun- und Steinkohle basiert, zu den wichtigsten Stromerzeugern. Trotz des massiv anwachsenden Einsatzes alternativer Energien wie Wind- oder Solarenergie leisten Dampfkraftwerke den größten Beitrag zu der globalen Stromversorgung. Ungeachtet der intensiven Investitionen in die Technologien der erneuerbaren Energie werden die konventionellen Dampfkraftwerke aufgrund ihrer kontinuierlichen Stromerzeugung sowie der Kraft-Wärme-Kopplung weiterhin in der Zukunft die Hauptrolle für die Sicherheit der Energieversorgung spielen. Angesichts des allgemeinen Bestrebens, den CO₂-Ausstoß zu reduzieren und eine möglichst kostengünstige Produktion zu erreichen, wird eine örtliche Verarbeitung der gewonnenen fossilen Brennstoffe und eine wesentliche Steigerung des thermischen Systemwirkungsgrads für die Ressourcenschonung, die Kosteneinsparung sowie den Umweltschutz erforderlich.

Die Entwicklung des thermischen Wirkungsgrads der vergangenen Jahrzehnte in Deutschland zeigt eine stufenweise Steigerung von 31 % im Jahr 1960 [1] über 36 % im Jahr 1990 [2] bis zu heutigen 46 % [2]. Der Wirkungsgrad von 46 % entspricht den Dampfbedingungen von etwa 600 °C und 280 bar [2]. Eine Erhöhung des Wirkungsgrads auf ungefähr 50 % erfordert eine Anhebung der Dampftemperatur auf 650 °C sowie eine Steigerung des Dampfdruckes auf 300 bar [3]. Durch diese erhöhten Bedingungen steigen jedoch die Anforderungen an die Oxidations- und Kriechbeständigkeit der aktuell angewendeten ferritisch-martensitischen Stähle, welche bereits bei Temperaturen oberhalb 620 °C an ihre technischen Grenzen stoßen. Aus diesem Grund ist die Weiterentwicklung der Kraftwerktechnik und Suche nach neuen geeigneten Werkstoffkonzepten erforderlich, um eine notwendige energetische Reserveleistung auch in der Zukunft gemäß der angestrebten Reduzierung des CO₂-Ausstoßes und der Effektivitätserhöhung gewährleisten zu können.

Das Legierungskonzept der in heutigen Kraftwerken eingesetzten ferritisch-martensitischen Stähle mit einem Chromgehalt von 9 - 12 Gew.-% beruht auf der mikrostrukturellen Stabilisierung durch fein ausgeschiedene Karbide und Nitride. Die niedrigchromhaltigen ferritisch-martensitischen Stähle mit 9 Gew.-% Chrom weisen aufgrund des niedrigen Chromgehaltes eine begrenzte Dampfoxidationsbeständigkeit auf [4]. Darüber hinaus befinden sie sich in einer Wasserdampf-Umgebung mit einer Temperatur von 650 °C an der technischen Grenze wegen der Ausbildung einer ausreichend schützenden Chromoxidschicht [5]. Dadurch ist ihr Einsatz auf eine maximale Temperatur von 620 °C beschränkt [4,5]. Die ferritisch-martensitischen Stähle mit einem höheren Chromgehalt von 11 - 12 Gew.-% neigen wiederum aufgrund ihres hohen Chromgehaltes zur Ausscheidung der Z-Phase (Cr(V,Nb)N), welche eine Verringerung der Kriechfestigkeit im Langzeitbetrieb verursacht [6]. Der höchstmögliche Chromgehalt der ferritisch-martensitischen Stähle von 14 Gew.-% ist durch die Verfügbarkeit eines Austenit-Gebietes bei hohen Temperaturen beschränkt, wenn ein martensitisches Gefüge erzielt werden soll [7]. In der Praxis liegt der Wert aufgrund der Vermeidung unerwünschter Bildung des δ -Ferrits allerdings niedriger.

Das neue Legierungskonzept der voll-ferritischen Stählen beruht auf der Verfestigung durch Ausscheidung von fein verteilter intermetallischer Laves-Phase, wodurch diese Stahlklasse die geforderte Dampfoxidationsbeständigkeit bis 650 °C erfüllen könnte [8]. Die Legierungsentwicklung basierte auf den ferritischen Stählen mit einem Chromgehalt von 22 Gew.-%, welche im Forschungszentrum Jülich unter der Bezeichnung Crofer® 22 für Brennstoffzellen entwickelt wurde. Diese Legierungen weisen eine gute Kombination von Kriechfestigkeit und Dampfoxidationsverhalten auf [9]. Die ersten Optimierungsschritte beinhalteten die Reduzierung der anwesenden versprödenenden σ -Phase (Fe,Cr), dessen Bildung mit hochchromhaltigen Werkstoffen verbunden ist. Die Bildung der σ -Phase wurde durch die Reduktion des Chromgehaltes auf 17 Gew.-% erfolgreich auf eine Temperatur

unterhalb 620 °C verringert [10,11]. Somit wurde ein neues Legierungskonzept mit einem Chromgehalt von 17 Gew.-% und potenziell ausreichender Dampfoxidationsbeständigkeit und Kriechfestigkeit unter dem Namen „HiperFer“ (High Performance Ferritic) vorgestellt [10,11]. Da die Löslichkeit von Kohlenstoff und Stickstoff in ferritischen Stählen zu niedrig ist, kann die erforderliche Kriechfestigkeit, allein mittels einer Ausscheidung von Karbiden, Nitriden und Karbonitriden nicht erzielt werden. Das Legieren mit Wolfram, Niob und Silizium ermöglicht durch die mischkristall- und ausscheidungsverfestigende Wirkung, die gewünschte Kombination aus Oxidations- und Kriechbeständigkeit zu erreichen. Durch die Legierungselemente wird die Bildung verfestigender, in der Matrix feinverteilter Ausscheidungsteilchen der intermetallischen $(\text{Fe,Si,Cr})_2(\text{W,Nb})$ -Laves-Phase gefördert.

Die Forschungsschwerpunkte dieser Arbeit liegen in der Weiterentwicklung des HiperFer-Legierungskonzeptes und in der Entwicklung eines thermomechanischen Herstellungsprozesses, der sogenannten „integrierten Prozessierung“ (siehe Abb. 1.1). Der konventionelle, rein thermische Herstellungsprozess besteht aus einer zweistufigen Auslagerung zur Laves-Phase-Bildung, welche mehrere Stunden in Anspruch nimmt. Die erste Auslagerung erfolgt bei 540 °C und dient der Keimbildung der Laves-Phase-Partikel. Das angestrebte Wachstum wird durch die zweite Auslagerung bei 650 °C erreicht. Eine schnell auftretende Laves-Phase-Ausscheidung in dieser Stahlklasse impliziert eine mögliche Integration der Warmumformung, Wärmebehandlung und Auslagerung zur Laves-Phase-Bildung in einen einzigen Warmumformungsschritt des neu entwickelten thermomechanischen Herstellungsprozesses. Dieser beinhaltet zwei Umformschritte (Schmieden I und II). Das Schmieden I stellt eine partielle Umformung mit anschließender Rekristallisation dar und das finale Schmieden II gewährleistet die verformungsinduzierte Ausscheidung der Laves-Phase. Aufgrund der günstigen Kombination der finalen Maßreduzierung und Bildung der Ausscheidungen ermöglicht der neue thermomechanische Herstellungsprozess eine markante Verkürzung der Prozesszeit, wodurch eine enorme Kostenersparnis erzielt werden kann. Das Ziel dieser Arbeit war es, ein grundlegendes Verständnis der Wechselwirkung von der Legierungszusammensetzung, dem Umformgefüge und der Ausscheidungsmikrostruktur mit den mechanischen Eigenschaften zu schaffen, um optimale Umformparameter für das Schmieden II zu ermitteln.

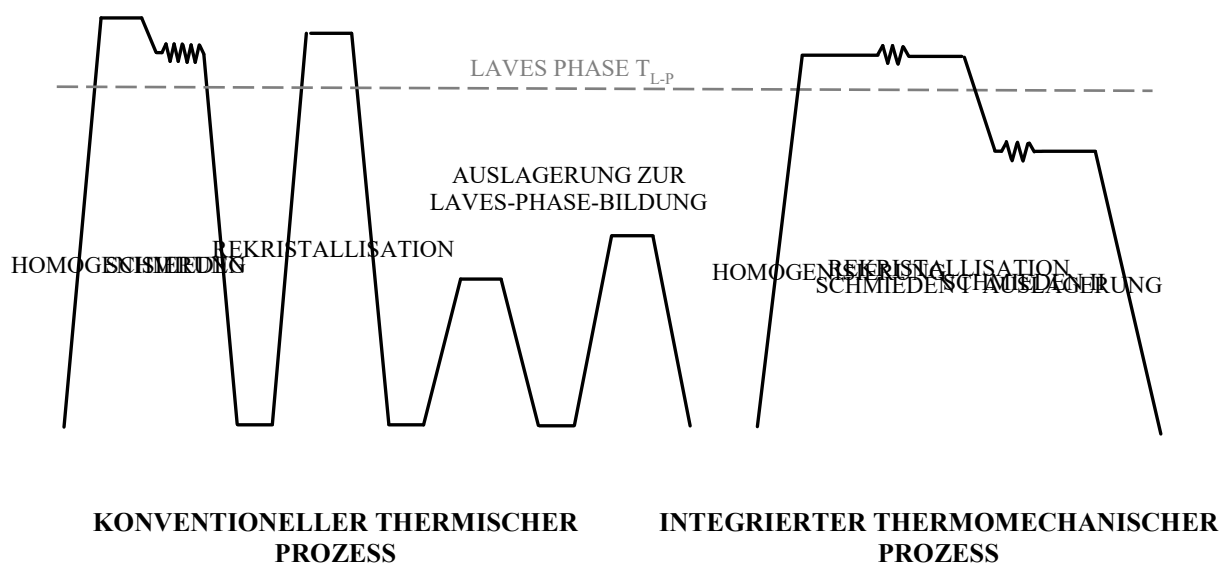


Abb. 1.1: Vergleich des konventionellen thermischen und des neuen thermomechanischen Herstellungsprozesses für hochwarmfeste HiperFer (High Performance Ferritic) Stähle mit ange deuteter Laves-Phase-Auflösungstemperatur T_{L-P} .

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Die im Kraftwerksbau eingesetzten, dampfführenden Komponenten wie beispielweise Rohrleitungen, Armaturen oder Kessel werden einer langzeitigen thermischen, mechanischen sowie korrosiven Beanspruchung ausgesetzt. Die hohe Einsatztemperatur verursacht im Allgemeinen thermisch aktivierte Prozesse, welche zu einer Mikrostrukturänderung und dadurch zu einer begrenzten Lebensdauer der Komponente führen. Die mechanische Belastung findet infolge des ausgeübten Dampfdrucks innerhalb der dampfführenden Komponenten statt, wobei der Wasserdampf selbst eine korrosive Umgebung darstellt. Aufgrund dieser kombinierten Beanspruchung werden für die Kraftwerkstähle in der Hochtemperaturanwendung spezielle Anforderungen sowohl an die statischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen als auch an die zeitabhängigen mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen definiert. Es handelt sich um Anforderungen an die Warmfestigkeit bzw. Warmstreckgrenze, Zeitstandfestigkeit, Kriechdehnung, thermische Ermüdungsfestigkeit, Oxidationsbeständigkeit gegen Wasserdampf und Verbrennungsumgebung, Wärmeleitfähigkeit sowie an den geringen Wärmeausdehnungskoeffizient [12]. In speziellen Anwendungsgebieten sind neben den genannten Eigenschaften zusätzlich die Be- und Verarbeitbarkeit sowie Zähigkeitseigenschaften von Bedeutung. Um einer unerwünschten Beeinträchtigung durch plastische Verformung, Ermüdung oder Versprödung entgegenzuwirken, ist eine Stabilisierung der Mikrostruktur unabdingbar. [12,13,14]

2. VERFESTIGUNGSMECHANISMEN

Diese Stabilisierung und die daraus resultierende Festigkeitssteigerung ist im Allgemeinen mit der Beweglichkeitsverhinderung der Versetzungen in einem Werkstoff verbunden und kann mittels folgender festigkeitssteigernder Mechanismen erreicht werden: Versetzungs-, Korngrenzen-, Mischkristall- und Ausscheidungsverfestigung. Die erzielte Festigkeit bzw. Streckgrenze R_e kann anhand der Teilbeiträge der jeweiligen Verfestigungsmechanismen annähernd berechnet werden [15]:

$$R_e = \sigma_P + \Delta\sigma_V + \Delta\sigma_M + \Delta\sigma_A + \Delta\sigma_K, \quad (2.1)$$

wobei σ_P die Peierl-Spannung darstellt; d.h. die Spannung, die benötigt wird, um eine Versetzung in einem Einkristall mittlerer Orientierung zu bewegen [15]. Die einzelnen Teilbeiträge $\Delta\sigma$ der Verfestigungsmechanismen werden als V - Versetzungsverfestigung, M - Mischkristallverfestigung, A - Ausscheidungsverfestigung und K - Korngrenzenverfestigung bezeichnet [15]. Diese Teilbeiträge können mithilfe von Proportionalitätsbeziehungen abgeschätzt werden [15]:

$$\Delta\sigma_V \sim \sqrt{\rho} \quad (\rho - \text{Versetzungsdichte}), \quad (2.2)$$

$$\Delta\sigma_M \sim \sqrt{c} \quad (c - \text{Konzentration der gelösten Elemente}), \quad (2.3)$$

$$\Delta\sigma_A \sim \frac{1}{d} \quad (d - \text{Teilchenabstand}), \quad (2.4)$$

$$\Delta\sigma_K \sim \frac{1}{\sqrt{D}} \quad (D - \text{Korngröße}). \quad (2.5)$$

Die durch einzelne Mechanismen erzielbare Festigkeitssteigerung ist sowohl aus physikalischen als auch technischen Gründen begrenzt. Diese Einschränkungen stellen die maximale Versetzungsdichte, die maximale Löslichkeit der Legierungselemente, die Mindestkorngröße und die streuende Partikelgrößenverteilung der Ausscheidungen dar. Darüber hinaus ist hinsichtlich der angestrebten Hochtemperaturanwendung der HiperFer Stähle die Wirksamkeit der genannten Mechanismen bei niedrigen Temperaturen (unter der homologen Temperatur von $0,4 T_S$) und bei hohen Temperaturen aufgrund der auftretenden Entfestigungsvorgänge unterschiedlich. [12,15,16,17]

2.1 VERSETZUNGSVERFESTIGUNG

Die Festigkeitssteigerung durch Verformung beruht auf der Wechselwirkung anwesender Versetzungen. Durch die gegenseitige Anziehung bzw. Abstoßung und Interaktion unter Versetzungen wird das Gleiten behindert. Mit einer steigenden Versetzungsdichte erhöht sich die benötigte äußere Spannung, um die Versetzungen in Bewegung zu setzen. Um eine Versetzung an parallelen Versetzungen vorbeizuführen, muss eine Passierspannung τ_{pass} ausgeübt werden, welche durch [16]

$$\tau_{pass} = \alpha_1 \cdot \frac{G \cdot b}{d} = \alpha_1 \cdot G \cdot b \cdot \sqrt{\rho_p} \quad (2.6)$$

definiert ist, wobei α_1 ein Geometriefaktor und d der mittlere Abstand der parallelen primären Versetzungen ist. Weitere Hindernisse stellen auch Versetzungen von nichtparallelen (sekundären) Gleitsystemen dar, welche nicht passiert werden können sondern geschnitten werden müssen [16]. Beim Schneidprozess entstehen Stufen von Richtung und Länge des Burgersvektors der jeweils anderen Versetzung. Die Schneidspannung τ_s kann mithilfe der Dichte der durch die Gleitebene hindurchstoßenden Sekundärversetzung (Waldversetzungen) ρ_w erfasst werden [16]:

$$\tau_s = \frac{1}{2} G \cdot b \cdot \sqrt{\rho_w}. \quad (2.7)$$

Infolge der beinahe gleichen Versetzungsdichte auf allen Gleitsystemen vor dem Beginn des plastischen Fließens können die Versetzungsdichten ρ_p und ρ_w als Bruchteile der Gesamtversetzungsdichte ρ angenommen werden [16]. Daraus resultiert der Taylor-Ansatz, der die kritische Schubspannung mit einer geometrischen Konstante α beschreibt [16,18]:

$$\tau_0 = \alpha \cdot G \cdot b \cdot \sqrt{\rho}. \quad (2.8)$$

In der Hochtemperaturanwendung ist dieser Mechanismus der Festigkeitssteigerung durch das Einbringen von Versetzungen nur eingeschränkt wirksam, da die erzeugten Versetzungen sich bei den hohen Temperaturen erholen können und die anfänglich hohe Festigkeit verloren geht. [12,15,16,18]

2.2 KORNGRENZENVERFESTIGUNG

Die Bewegung der Versetzungen ist neben anderen Versetzungen durch die unüberwindlichen Hindernisse wie z.B. Korngrenzen erschwert. Die Versetzungen stauen sich auf solchen Hindernissen auf. Die aufgestauten Versetzungen üben eine Rückspannung auf nachfolgende Versetzungen aus, welche der angreifenden Schubspannung entgegengerichtet ist [16]. Dadurch wird ebenso die Neubildung von Versetzungen beeinflusst. Das Aufstauen von Versetzungen an Korngrenzen stellt einen erheblichen Beitrag zur Festigkeitssteigerung dar. Mit einer kleineren Korngröße erhöht sich die Korngrenzenfläche und dadurch der Widerstand gegen die Versetzungsbewegung. Für die Abhängigkeit der Normalspannung von der Korngröße gilt die sogenannte Hall-Petch-Beziehung [16]:

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{D}}, \quad (2.9)$$

wobei σ_0 die notwendige kritische Normalspannung eines Einkristalls zur Verformung, k_y die materialabhängige Hall-Petch-Konstante und D die Korngröße darstellt. Die Hall-Petch-Beziehung ist die Grundlage der Festigkeitssteigerung durch Kornfeinung (Korngrenzenverfestigung) und ist für viele Werkstoffe bestätigt worden. Bei niedrigen Temperaturen (unter $0,4 T_s$) ist die Korngrenzenverfestigung der einzige Mechanismus, welcher zu gleichzeitiger Festigkeits-, Duktilitäts- und Zähigkeitssteigerungen führt. [12,15,16]

In der Hochtemperaturanwendung erweist sich ein feines Korn allerdings als ein untaugliches Mittel zur Festigkeitssteigerung. Die Kriechfestigkeit wird sehr stark durch Verformungsvorgänge an den Korngrenzen beeinflusst [17]. Ein grobes Korn bietet erheblich weniger Gleitmöglichkeiten an und dadurch wird die Kriechdehnung verringert. Andererseits neigt ein grobes Korn zu einer zusammenhängenden Belegung der Korngrenzen durch Ausscheidungen, was in ein schnelles Risswachstum und daher in einer Duktilitätsabnahme resultiert und dementsprechend unerwünscht ist [17]. Für Werkstoffe in der Hochtemperaturanwendung erwies sich in der Praxis die mittlere Korngröße von 100 bis 200 μm [17] als der günstigste Kompromiss. [12,17]

2.3 MISCHKRISTALLVERFESTIGUNG

Die Mischkristallverfestigung oder auch sogenannte Legierungshärtung ist ein sehr wirksamer Mechanismus zur Festigkeitserhöhung durch Einbau von Fremdatomen in Form eines zulegierten löslichen Elementes in die Matrix. Die Festigkeitssteigerung erfolgt infolge der Wechselwirkung der Fremdatome mit den Versetzungen, welche ein Hindernis bei Versetzungsbewegung und -gleiten darstellen. Die interstitiell oder substitutionell gelösten Fremdatome können eine parelastische Wechselwirkung (Gitterparameter-Effekt), eine dielastische Wechselwirkung (Schubmodul-Effekt) und eine chemische Wechselwirkung (Suzuki-Effekt) ausüben [16]. Im Allgemeinen kann die Mischkristallverfestigung anhand der Proportionalitätsbeziehung (2.3) beschrieben werden, indem die kritische Schubspannung mit der Wurzel aus der Fremdatomkonzentration zunimmt. [15,16]

Die parelastische Wechselwirkung wird durch den Einbau von Atomen hervorgerufen, welche eine von den Matrixatomen abweichende Größe aufweisen. Der Einbau solcher Atome verursacht aufgrund der eingebrachten Druck- oder Zugspannungen eine lokale Verzerrung der Matrixgitter und eine damit verbundene Erhöhung der kritischen Schubspannung des Mischkristalls gegenüber einer reinen Matrix. Darüber hinaus können die Fremdatome ein anderes Schubmodul als Matrixatome betragen (dielastische Wechselwirkung). Da die Energie einer Versetzung dem Schubmodul proportional ist, wirkt sich der von Fremdatom beeinflusste Bereich anders auf die Gesamtenergie der Versetzung aus und erzeugt einen Energieunterschied zu der reinen Matrix [16]. Mit einer Änderung der chemischen Zusammensetzung ist der Wert der Stapelfehlerenergie eng verbunden. Mit einer zunehmenden Fremdatomkonzentration (chemische Wechselwirkung) nimmt die Stapelfehlerenergie gewöhnlich ab [16]. Dadurch erweitert sich die Aufspaltungsweite der Versetzungen und die Gesamtenergie verringert sich. Um die Stapelfehlerenergie zu verringern, wandern dementsprechend die Fremdatome zu den Versetzungen. Bei Bewegung der Versetzungen werden aber Versetzung und Fremdatome getrennt, wodurch sich die Konzentrationsverhältnisse ändern und eine rücktreibende Kraft auf die Versetzung ausgeübt wird [16]. [15,16]

Aufgrund höherer Temperatur können die Fremdatome im Allgemeinen besser im Kristallgitter diffundieren und ihre Beweglichkeit ist stark erhöht. Dementsprechend lässt die Mischkristallverfestigung mit einer steigenden Temperatur allmählich nach. Mischkristallverfestigung bei hochwarmfesten Stählen wird hauptsächlich durch Zulegieren von in der Matrix substitutionell gelösten Elementen mit einem größeren Atomradius als die Matrixatome erzielt [17]. Entsprechend der möglichen Diffusionswege der Fremdatome über Leerstellen oder über Zwischengitterplätze können die substitutionell gelösten Atome nur erheblich langsamer als die interstitiell gelösten Atome diffundieren. Infolge höherer Temperatur kann es zu einer Anreicherung der interstitiell gelösten Atome an den Versetzungen kommen (Cottrell-Wolken). Um die plastische Verformung zu ermöglichen, müssen die Versetzungen von den Fremdatomwolken losgerissen werden, was sich durch eine sägezahnförmige Verfestigungskurve (Portevin-Le Chatelier Effekt) kennzeichnet. Mit weiter steigender Temperatur lösen sich die Fremdatomwolken um die Versetzungen auf oder es kommt zur Bildung von Ausscheidungen. [12,16,17]

2.4 AUSSCHIEDUNGSVERFESTIGUNG

Eine Zusammenlagerung der Fremdatome in einem Mischkristall erhöht wesentlich die Hinderniswirkung im Vergleich zu den einzelnen Atomen. Eine heterogene Mikrostruktur mit Bereichen anderer chemischer Zusammensetzung oder auch anderer Kristallstruktur stellt den wirkungsvollsten Mechanismus der Festigkeitssteigerung bei hohen Temperaturen dar. Eine feine, homogen verteilte Ausscheidung trägt zur Festigkeitssteigerung besonders bei, indem sie das Korngrenzengleiten und die Versetzungsbewegung erschwert. Die Ausscheidungen sind von der Matrix durch eine Phasengrenze getrennt, welche kohärent, teilkohärent oder inkohärent ausgebildet sein kann. Durch die Ausscheidung wird eine leichte Verzerrung der kristallographischen Ebenen und Richtungen der Matrix verursacht. Kohärente und teilkohärente Ausscheidungen können von den Versetzungen umgangen werden. Allerdings werden dabei zu überwindende Kräfte ausgeübt, welche der parelastischen und dielastischen Wechselwirkung wie bei der Mischkristallverfestigung entsprechen. Ein kohärentes Ausscheidungsteilchen kann durch eine Versetzung in Bewegung abgeschert werden (Kelly-Fine-Mechanismus), wie es in **Abb. 2.1** schematisch dargestellt ist, wobei eine zusätzliche

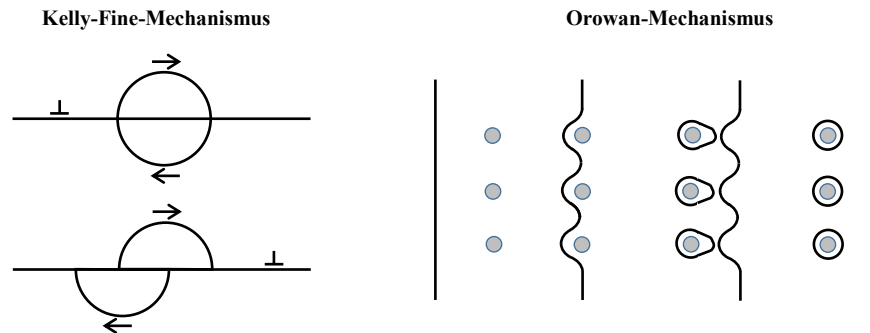


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Kelly-Fine-Mechanismus zur Abscherung von Partikel und des Orowan-Mechanismus zur Umgehung von Partikeln nach [16].

Phasengrenzfläche entsteht. Inkohärente Phasengrenzen stellen für die Versetzungen ein unüberwindbares Hindernis wie Korngrenzen dar, welches mittels des Orowan-Mechanismus umgangen werden kann. Wie es Abb. 2.1 zu entnehmen ist, bleibt nach der Umgehung der Partikel ein Versetzungsring um die Partikel zurück. Die nötige Fließspannung zum Durchschneiden des Teilchens nimmt mit der Wurzel aus der Ausscheidungsgröße zu. Die Höhe der Fließspannung ist allerdings durch die Orowan-Spannung limitiert, denn andererseits würde die Versetzung die Ausscheidung mit Orowan-Mechanismus umgehen, weil es energetisch günstiger wäre. Dementsprechend kann eine Ausscheidungsgröße r_0 definiert werden, bei welcher die maximale Festigkeit erzielt wird [16]:

$$r_0 = \sqrt[3]{3} \cdot \frac{G \cdot b^2}{\tilde{\gamma}}, \quad (2.10)$$

wobei $\tilde{\gamma}$ eine effektive, sphärische Grenzflächenenergie bedeutet. Der Verfestigungseffekt ist darüber hinaus am wirkvollsten, wenn die Ausscheidungen in möglichst kleinen Abständen vorliegen, womit sie das Vorbeigehen der Versetzungen erschweren (Proportionalitätsbeziehung 2.4). Die Einstellung der Ausscheidungsgröße r_0 sowie eine dichte, homogen verteilte Ausscheidung werden im Rahmen der Ausscheidungsverfestigung angestrebt. [12,16,17]

Bei hohen Temperaturen können die Ausscheidungen zusätzlich von Versetzungen durch das diffusionsgesteuerte Klettern überwunden werden. Dieses wird bei geringeren Spannungen vor dem

Kelly-Fine- oder Orowan-Mechanismus bevorzugt. Das Umgehen durch Klettern wird mit einer zunehmenden Ausscheidungsgröße erschwert [12]. Dementsprechend ist eine grobe Ausscheidung zum Erreichen einer hohen Kriechfestigkeit sehr wirksam. Allerdings kommt es aufgrund weiterer schnell auftretender Vergrößerung der Ausscheidungen bei hohen Temperaturen zu einer frühen Ablösung des Klettermechanismus durch den Orowan-Mechanismus. Aus diesem Grund ist eine feine und thermisch stabile Ausscheidung erwünscht, um den Übergang zum Umgehungsprozess möglichst zu verzögern [12]. Die Ausscheidung einer zweiten Phase erschwert bei hohen Temperaturen nicht nur das Versetzungskriechen, sondern auch das Korngrenzengleiten. Dafür ist eine dichte Ausscheidung an der Korngrenzen erforderlich, welche jedoch keinen kompakten Belegungsfilm bildet. Anderenfalls führt eine solche Korngrenzenausscheidung zu einer Abnahme der Duktilität und einem damit verbundenen verstärkten Risswachstum entlang der Korngrenzen [19].

Die Ausscheidung einer zweiten Phase wird durch eine Übersättigung des Mischkristalls erzielt. Durch eine Abschreckung von einem einphasigen zu einem zweiphasigen Bereich entsteht ein übersättigter Mischkristall. Wegen einer gewöhnlicherweise anderen Kristallstruktur, d.h. einer inkohärenten Phasengrenzfläche und einer hohen Grenzflächenenergie, ist die Keimbildungsarbeit der zweiten Phase sehr hoch. Deswegen bilden sich zunächst metastabile Phasen mit einer niederenergetischen kohärenten oder teilkohärenten Phasengrenzfläche und damit verbundener hoher Keimbildungsgeschwindigkeit. Als erstes bilden sich in der Regel entmischte kohärente und später teilkohärente Zonen mit einer Größe von wenigen Atomen, sogenannte Guinier-Preston-Zonen. Die Gleichgewichtsphase wird schließlich über weitere teilkohärente Zwischenphasen erreicht. [15-17]

3. INTERMETALLISCHE LAVES-PHASE

Die neuentwickelte Stahlklasse HiperFer mit der angestrebten Hochtemperaturanwendung basiert auf einem voll-ferritischen Gefüge mit einem geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten. Die erforderliche Verfestigung der Mikrostruktur wird durch die Ausscheidung der intermetallischen Laves-Phase gewährleistet. Intermetallische Phasen zeichnen sich im Allgemeinen durch besondere Bindungseigenschaften zwischen mindestens zwei metallischen Atomsorten, häufig in einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis aus. Der Bindungscharakter der intermetallischen Phasen ist weder rein metallisch noch vollständig kovalent oder ionar, d.h. ein gewisser metallischer Bindungsanteil ist stets vorhanden [12]. Diese strukturellen Merkmale resultieren in einem hohen elastischen Modul und einer hohen Peierl-Spannung, dementsprechend weisen die intermetallischen Phasen eine hohe Festigkeit auf. Darüber hinaus wirken sich die vorhandenen starken Bindungskräfte durch eine hohe thermische Gefügestabilität, einen hohen Schmelzpunkt sowie geringe Diffusionsraten aus, wodurch die Warmfestigkeit verbessert wird. Die intermetallischen Phasen weisen aufgrund ihrer komplexen Atomkonfiguration, vor allem des vorhandenen kovalenten und ionaren Verbindungscharakters, ein äußerst sprödes Verhalten auf [20]. Zur Duktilität trägt lediglich der vorhandene metallische Bindungsanteil bei. Durch eine Kombination einer ausgeschiedenen intermetallischen Phase mit einer duktilen Matrix kann die typische Sprödigkeit vermindert werden [21,22].

3.1 KRISTALLSTRUKTUR

Die in dieser Arbeit betrachtete Laves-Phase (nach Fritz Laves, 1906-1978) stellt die größte Gruppe der bislang dokumentierten intermetallischen Phasen (über 5000 bekannt [12]) dar. Sie gehört zu der Klasse der topologisch dichtest gepackten Phasen (tcp-Phasen), oder auch der sogenannten Frank-Kasper-Phasen, welche sich durch eine komplexe Kristallstruktur, sehr große Elementarzellen und dicht gepackte Gitterebenen mit dazwischenliegenden Schichten größerer Atome kennzeichnet. Die Konstruktion der Kristalle basiert auf sogenannten Frank-Kasper-Polyedern. Die Laves-Phasen weisen

eine stöchiometrische Zusammensetzung AB_2 auf. Für die in dieser Arbeit untersuchten Laves-Phasen wird die Schreibweise B_2A in der genauen Fassung $(Fe,Cr,Si)_2(Nb,W)$ und $(Fe,Cr,Si)_2(W,Nb)$ festgelegt. Die B-Atome bilden ein dreidimensionales Netzwerk aus Tetraedern, in welchem die Tetraeder-Lücken von den A-Atomen besetzt werden. Die Metallatome der Komponente A verfügen über einen größeren Atomradius als die Metallatome der Komponente B. Das Atomradienverhältnis beträgt im Idealfall [22]:

$$r_A/r_B = \sqrt{3/2} \approx 1,225, \quad (3.1)$$

womit die höchste Raumerfüllung erreicht wird. Laves-Phasen kristallisieren in drei verschiedenen Polytypen. Es handelt sich um die hexagonale C14-Kristallstruktur, die kubische C15-Kristallstruktur und um die dihexagonale C36-Kristallstruktur. Das Atomradienverhältnis bestimmt die Anordnung der Atome im Gitter und liegt in Realstrukturen zwischen 1,05 und 1,68 [12]. Infolge der Abhängigkeit der Polytypen von den Atomradien ist die chemische Zusammensetzung des Werkstoffes für die Laves-Phase-Kristallstruktur maßgeblich. Dementsprechend kann eine Änderung der Kristallstruktur durch Zulegieren weiterer Legierungselemente geändert werden [23]. Zudem kann eine Kristallstrukturänderung infolge einer spannungsinduzierten sowie allotropen Phasenumwandlung hervorgerufen werden [21,23].

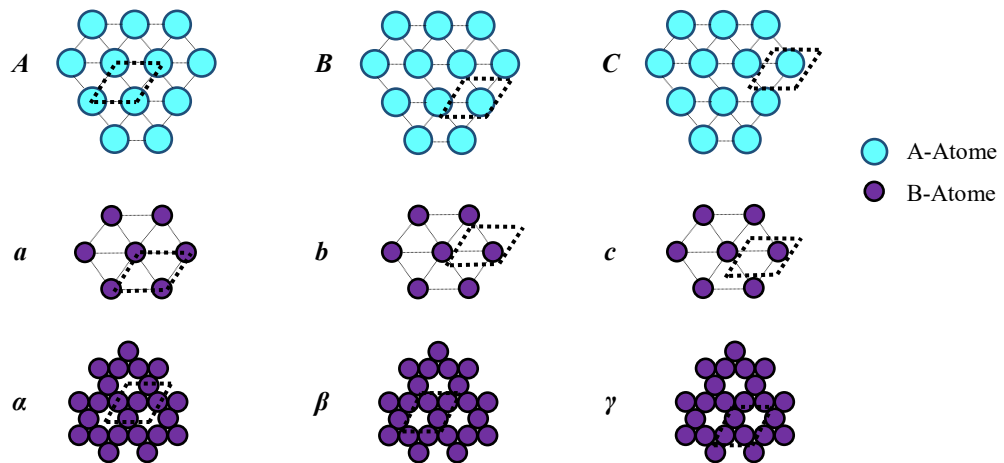


Abb. 3.1: Einzelne Atomschichten der Laves-Phase mit dem Dreiecksnetz der A-Atome (Großbuchstaben), dem Dreiecksnetz der B-Atome (Kleinbuchstaben lateinisch) und dem Kagomé-Netz der B-Atome (Kleinbuchstaben griechisch) nach [24].

Die Elementarzellen der einzelnen Laves-Phase-Polytypen können anhand der Stapelpakete beschrieben werden. Diese Stapelpakete bestehen jeweils aus vier einzelnen, zusammengesetzten Schichten, welche grundsätzlich aus einer Atomsorte bestehen. Die **Abb. 3.1** stellt die einzelnen Atomschichten schematisch dar. Die A-Atome bilden ausschließlich ein Netz aus gleichseitigen Dreiecken (Großbuchstaben in Abb. 3.1). Die Schichten aus kleineren B-Atomen liegen als Netze aus gleichseitigen Dreiecken (Kleinbuchstaben in Abb. 3.1) oder in einer sogenannten Kagomé-Netz-Form (griechische Kleinbuchstaben in Abb. 3.1) vor. Ein Kagomé-Netz ist aus gleichseitigen Dreiecken und regelmäßigen Sechsecken gebildet. Abhängig von der Stapelung dieser Schichten ergeben sich die drei Laves-Phase-Polytypen. Anhand der in Abb. 3.1 eingeführten Symbolik können die Laves-Phase-Polytypen wie folgt beschrieben werden [24]:

$$\text{C14: Schichten: } a B \beta B a C \gamma C \quad \text{Stapelpakete: } A B, \quad (3.2)$$

$$\text{C15: Schichten: } a C \gamma C b A \alpha A c B \beta B \quad \text{Stapelpakete: } A B C, \quad (3.3)$$

$$\text{C36: Schichten: } \alpha A c B \beta B c A \alpha A b C \gamma C b A \quad \text{Stapelpakete: } A B C D. \quad (3.4)$$

Eine Darstellung der Abfolge der dicht gepackten Schichten und der daraus resultierenden Abfolge der Stapelpakete erlaubt einen direkten Vergleich der auftretenden Laves-Phase-Polytypen, welcher **Abb. 3.2** zu entnehmen ist. Angesichts der Elementargitter beschreibt die Stapelfolge die Abfolge dicht gepackter atomarer Ebenen mit einer Stapelung $ABAB$ im hexagonal dicht gepackten A3-Gitter und einer Stapelung $ABCABC$ im kubisch flächenzentrierten A1-Gitter. Die dihexagonale Kristallstruktur mit einer Stapelung $ABAC$ ergibt sich aus einer Stapelung eines Kagomé-Einzelnetzes und einem AbA Triplet von Dreiecknetzen. Die historischen Laves-Phase-Prototypverbindungen [25-27] der drei Kristallstrukturen sind MgZn_2 (C14), MgCu_2 (C15) und MgNi_2 (C36). [24,28]

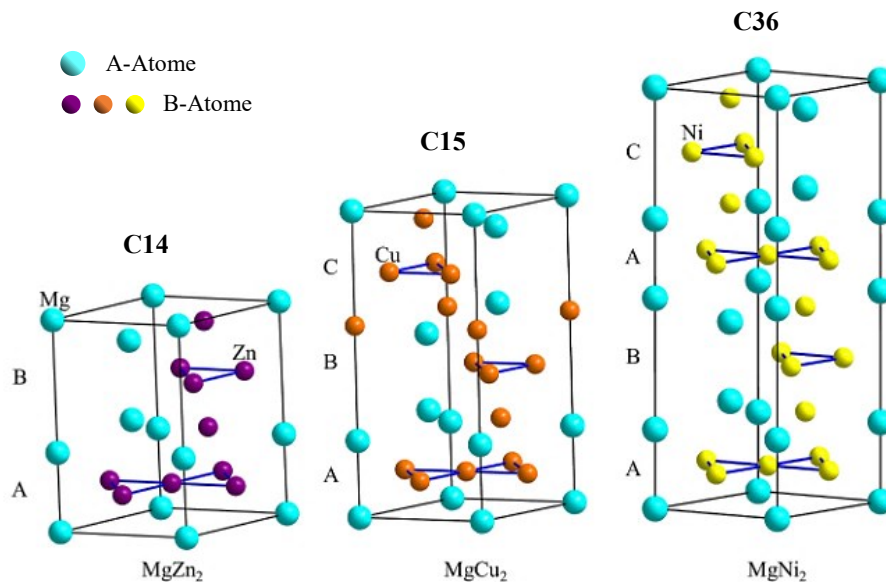


Abb. 3.2: Darstellung der Laves-Phase-Polytypen der C14-, C15- und C36-Struktur als Stapelvarianten mit der Abfolge der atomaren Ebenen (Stapelpakete) A, B und C nach [28].

3.2 BILDUNG UND VORKOMMEN

Laves-Phasen treten in vielen metallischen Systemen auf und werden sowohl von seltenen Erden als auch von Übergangs- und Hauptgruppenmetallen gebildet [24]. Die Bildung einer Laves-Phase erfordert das in Gleichung (3.1) definierte Atomradienverhältnis mit einer maximalen Abweichung von 10 % [16] der verfügbaren Atome. Die Stabilität der Laves-Phase bezieht sich außer der Raumerfüllung auf eine spezifische Valenzelektronenkonzentration und Elektroneutralität [21,22]. Eine hohe Valenzelektronenkonzentration stabilisiert beispielsweise die kubische C15-Kristallstruktur der ausgeschiedenen Laves-Phasen, welche von Übergangsmetallen gebildet werden, während eine niedrige Valenzelektronenkonzentration die Stabilität der hexagonalen C14-Kristallstruktur fördert [27,29]. Eine Vorhersage des Kristallstruktur-Polytyps (hexagonale C14, kubische C15 oder dihexagonale C36) kann allerdings anhand der Kriterien des Atomradienverhältnisses, der Elektronegativität sowie der Valenzelektronenkonzentration lediglich tendenziell getroffen werden [21].

Die Laves-Phase tritt allerdings nicht ausschließlich in einer zweikomponentigen Form auf. Die A- und B-Atome der AB_2 -Laves-Phase können eine Kombination mehrerer Elemente darstellen, wie es beispielsweise im Fall der in dieser Arbeit betrachteten mehrkomponentigen Laves-Phasen $(Fe,Cr,Si)_2(Nb,W)$ und $(Fe,Cr,Si)_2(W,Nb)$ ist. Die drei- und mehrkomponentigen Laves-Phasen kristallisieren ebenso in einer Form der drei bereits beschriebenen Kristallstruktur-Polytypen. Allerdings wurde die genaue kristallstrukturelle Anordnung der Atome in solchen mehrkomponentigen Laves-Phasen derzeit noch nicht beschrieben. [24,28]

Die Bildung einer Laves-Phase-Ausscheidung wurde in der Vergangenheit infolge der hohen Sprödigkeit als schädlich und unerwünscht betrachtet. In der modernen Werkstofftechnik findet sie jedoch aufgrund ihrer besonderen physikalischen sowie chemischen Eigenschaften bereits zahlreiche Anwendungen [30,31]. In der aktuellen Werkstoffentwicklung wird das Potenzial der Laves-Phase besonders bei Hochtemperaturfestigkeit und Kriechbeständigkeit intensiv erforscht [32-34].

4. AUSSCHIEDUNG IN HOCHWARMFESTEN STÄHLEN

Die hochwarmfesten Stähle weisen gute mechanische Eigenschaften unter langfristiger Beanspruchung oberhalb von 550 °C auf [35]. Zu der Gruppe der hochwarmfesten Stähle zählen die hochlegierten ferritisch-martensitischen CrMoV-Stähle sowie die austenitischen Hochtemperaturstähle (Superlegierungen auf Fe-Basis). In Stählen für die Hochtemperaturanwendung erfolgt die Festigkeitssteigerung überwiegend durch die Karbidbildung [12].

4.1 AUSSCHIEDUNG IN FERRITISCH-MARTENSITISCHEN STÄHLEN

Die ferritisch-martensitischen 9 - 12 Gew.-% Chromstähle werden derzeit im Kraftwerksbereich für Anwendungstemperaturen bis 600 - 620 °C eingesetzt [36]. Die bekanntesten Vertreter dieser Stahlgruppe stellen der Stahl X22CrMoV12-1 sowie die weiterentwickelten Varianten P91, P92 oder E911 dar. Die ferritisch-martensitischen 9 - 12 Gew.-% Chromstähle bestehen im Allgemeinen aus einem angelassenen martensitischen Gefüge mit feinen Ausscheidungen ($M_{23}C_6$ -Karbid, MX-Karbid und -Nitride) an den Korngrenzen sowie im Korninneren. Das charakteristische Gefüge wird durch Normalisierung im austenitischen Gebiet, Abkühlung und anschließendes Anlassen eingestellt. Die Normalisierung gewährleistet sowohl die Lösung karbidbildender Legierungselemente als auch die Einstellung eines homogenen martensitischen Gefüges nach der Abkühlung. Infolge des hohen Chromgehaltes ist eine Abkühlung an der Luft bereits ausreichend, um die angestrebte Bildung eines versetzungsreichen lattenförmigen Martensits zu erzielen. Während der anschließenden Anlassbehandlung (650 - 780 °C) bildet sich innerhalb der einzelnen Martensitlatten durch Quergleit-

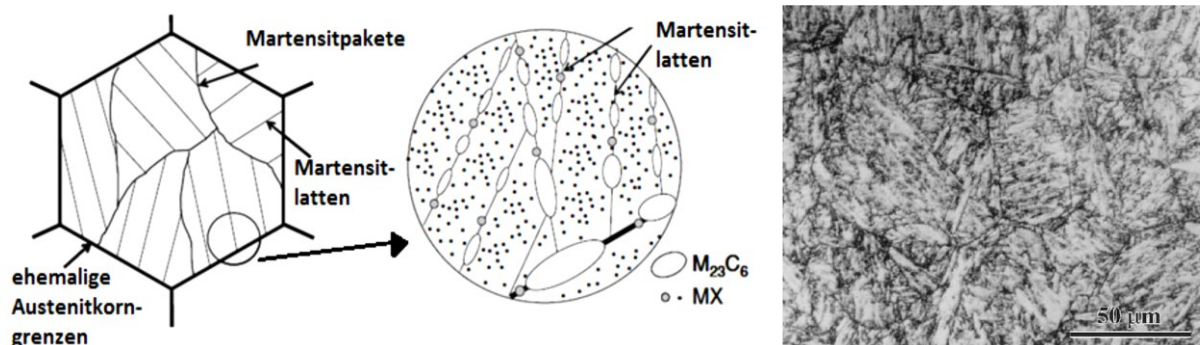


Abb. 4.1: Schematische Darstellung und Gefügeaufnahme der charakteristischen martensitischen Mikrostruktur der 9 - 12 Gew.-% Chromstähle nach [37,40].

und Kletterprozesse freier Versetzungen eine feine Subkornstruktur aus. Das Anlassen führt zusätzlich zur Ausscheidung fein verteilter Karbide, Nitride oder Karbonitride. Die Bildung der $M_{23}C_6$ -Karbide erfolgt bevorzugt an den ehemaligen Austenitkorgrenzen, Martensitlatten und Subkorgrenzen, wohingegen MX-Karbide und -Nitride sich überwiegend an Versetzungen ausscheiden [36]. Eine mikroskopische Gefügaufnahme sowie eine schematische Darstellung des charakteristischen Gefüges der ferritisch-martensitischen 9 - 12 Gew.-% Chromstähle mit angedeuteten bevorzugten Keimstellen für die typischen Ausscheidungen ist **Abb. 4.1** zu entnehmen. [36-39]

Die durch Ausscheidung stabilisierte Versetzungs- und Subkornstruktur verleiht den ferritisch-martensitischen Chromstählen gute Festigkeits- und Verformungseigenschaften [41]. Eine Veränderung der Mikrostruktur infolge einer thermischen und mechanischen Beanspruchung führt zur Abnahme der mechanischen Kennwerte. Diese ist hauptsächlich auf die Wanderung und Auflösung der ehemaligen Austenitkorgrenzen, die Aufweitung der Martensitlatten sowie die Bildung und das Wachstum der Subkorgrenzen zurückzuführen [38]. Darüber hinaus findet eine Vergrößerung existierender Ausscheidungen sowie Bildung neuer unerwünschten Phasen statt [36,42].

Die martensitische Lattenstruktur weist eine hohe Stabilität bei Temperaturen unter 600 °C auf. Die Ausweitung wird durch die ausgeschiedenen feinen $M_{23}C_6$ -Karbide auf den Phasengrenzen verhindert. Die mittlere Größe dieser Karbide beträgt beispielsweise im Werkstoff P91 100 bis 250 nm [43]. Im Laufe einer Langzeitbeanspruchung kommt es zu einer starken Vergrößerung dieser $M_{23}C_6$ -Karbide [33], welche auf die energetisch günstige Diffusion entlang der Subkorgrenzen, die sog. „Pipe-Diffusion“, zurückzuführen ist [37]. Oberhalb eines kritischen Durchmessers von 250 nm weisen die $M_{23}C_6$ -Karbide keinen effektiven Beitrag mehr zur Stabilisierung der Martensitlattenstruktur auf [36]. Die Vergrößerung der $M_{23}C_6$ -Karbide verursacht zusätzlich eine Abnahme der Korrosionsbeständigkeit infolge der Verarmung der umliegenden Matrix an Chrom [38]. Feine MX-Karbide im Korninneren und auf den Phasengrenzen tragen zur Verhinderung der Martensitlatten-Aufweitung nicht bei [44].

Die durch die martensitische Umwandlung erzielte hohe Versetzungsdichte nimmt infolge thermisch aktivierter Entfestigungsvorgänge während einer thermischen Beanspruchung ab [48]. Freie Versetzungen werden ausgelöscht (Annihilation) oder zu Kleinwinkelkorgrenzen angeordnet (Polygonisation). Die bereits gebildeten Subkörner innerhalb der Martensitlatten neigen durch eine lokale Bewegung der Subkorgrenzen zum Wachstum. Mittels der Ausscheidung der $M_{23}C_6$ -Karbide ($M = Cr, Fe, Mo, W$) an den ehemaligen Austenitkorgrenzen sowie Martensitlatten und Subkorgrenzen wird die Subkorgrenzenbewegung effektiv verhindert. Die mittlere effiziente Größe der $M_{23}C_6$ -Karbide wird dabei auf 100 nm geschätzt [46]. Die feinen MX-Karbide, -Nitride oder -Karbonitride ($M = V, Nb$ und $X = C, N$) weisen eine langfristig hohe thermodynamische Stabilität auf. Diese scheiden sich bevorzugt an Versetzungen aus und tragen dabei der Bewegungsverhinderung freier Versetzungen erheblich bei und dadurch die Entfestigungsvorgänge verzögern und dementsprechend die Kriechbeständigkeit deutlich erhöhen. Die mittlere effiziente Partikelgröße der MX-Karbonitride beträgt in Werkstoffen P91 und P92 ca. 50 nm [47]. [38,43,45]

Die intermetallische Laves-Phase bildet sich unerwünscht in dieser Stahlgruppe erst bei einer Kriechbeanspruchung [37]. Die Bildung von Laves-Phase der Zusammensetzung Fe_2Nb , Fe_2W , Fe_2Mo sowie von Mischformen erfolgt vorwiegend an den ehemaligen Austenitkorgrenzen und den Martensitlatten [33,43,48]. Die Auswirkung der Ausscheidung der Laves-Phase auf die Stabilisierung der Mikrostruktur und damit auf die Kriecheigenschaften der ferritisch-martensitischen Chromstähle wird kontrovers diskutiert. Einerseits führt die Bildung der Laves-Phase zur Verarmung der umliegenden Matrix an Chrom, Molybdän, Niob und Wolfram. Diese stellen die wichtigsten Legierungselemente für die Mischkristallverfestigung dar, d.h. sie erhöhen die Kriechfestigkeit des Werkstoffes erheblich [40]. Andererseits trägt eine dichte feine Laves-Phase-Ausscheidung auf den

Korngrenzen zu einer starken Erhöhung des Kriechwiderstands bei, wodurch die Kriechgeschwindigkeit herabgesetzt wird. Die langzeitige Kriechfestigkeit hängt entscheidend von dem Vergrößerungsverhalten der verfestigenden Ausscheidungen ab. In **Abb. 4.2** ist die Partikelgrößenentwicklung in einem P91-Stahl beim Zeitstandversuch bei 600 °C dargestellt [36]. Die intermetallische Laves-Phase weist in ferritisch-martensitischen Chromstählen im Vergleich zu den Karbiden, Nitriden und Karbonitriden ein schnelles Wachstums- und Vergrößerungsverhalten auf [36,49]. Dementsprechend ist die positive Wirkung der feinen Laves-Phase-Partikel auf die Kriecheigenschaften unter einer thermischen Beanspruchung schnell vergänglich. Darüber hinaus stellen die vergrößerten inkohärenten Laves-Phase-Ausscheidungen bevorzugte Entstehungsorte für Kriechporen dar, welche den Kriechbruch einleiten [36,50]. Bei höheren Temperaturen der Kriechbeanspruchung erreichen die Laves-Phase-Ausscheidungen einen größeren mittleren Durchmesser und gleichzeitig sinkt die Anzahl der Partikel sowie deren Phasenanteil [48]. Dieses Verhalten ist auf die thermisch erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit und auf die Verlangsamung der Keimbildung sowie die Verringerung der potenziellen Keimstellen zurückzuführen.

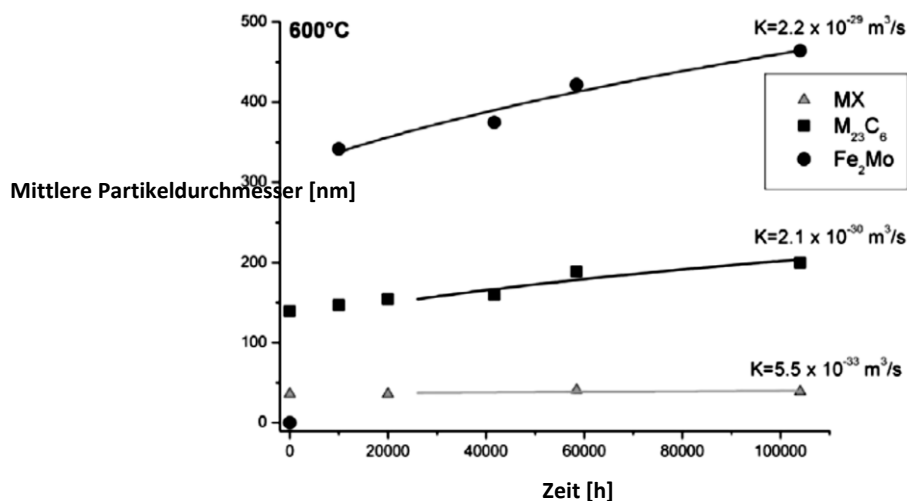


Abb. 4.2: Wachstum und Vergrößerung der Ausscheidungen im P91-Stahl während Zeitstandversuches bei 600 °C nach [36].

Die Bildung und das Wachstum der Laves-Phase kann durch den Gehalt der Legierungselemente beeinflusst werden. Eine Konzentrationserhöhung der Laves-Phase-bildenden Legierungselemente (Nb, W, Mo) führt zu einer erheblichen Beschleunigung der Bildung und des Wachstums der Laves-Phase-Partikel [38,51]. Das Legierungselement Silizium beeinflusst die Kinetik des Ausscheidungsprozesses stark, indem es die Löslichkeit der lavesphasenbildenden Elemente besonders des Molybdäns in der Matrix reduziert [38,51,52]. Darüber hinaus segregiert Silizium an den (Sub-)Korngrenzen und dient als Keimstelle für die Bildung der Laves-Phase [52,53]. In Bezug auf die Beeinflussung der Ausscheidungskinetik der Laves-Phase durch Kobalt liegen mehrere Beobachtungen vor. Durch die Verringerung der Löslichkeit von Wolfram in der Matrix trägt Kobalt zur Beschleunigung des Wachstums der Laves-Phase bei [54,55]. Zusätzlich wird die Vergrößerung der Laves-Phase sowie der M_{23}C_6 -Karbide verringert, indem Kobalt in der Matrix gelöst vorliegt und dadurch die Diffusion der benötigten Elemente erschwert [56,57].

Die Hochtemperatureigenschaften der ferritisch-martensitischen Chromstähle hängen im Allgemeinen mit dem wichtigsten Legierungselement Chrom stark zusammen. Ab einem Chromgehalt von 9 Gew.-% erhöht Chrom die Beständigkeit gegen Dampfoxidation und Hochtemperaturkorrosion.

Weiterhin trägt Chrom als starker Karbidbildner entscheidend zur Verbesserung der Kriecheigenschaften bei. Allerdings weisen die ferritisch-martensitische Chromstähle mit einem Chromgehalt über 10 Gew.-% eine wesentlich verminderte langzeitige Kriechbeständigkeit als die konventionellen Stahlgüte wie z.B. P92 mit einem Chromgehalt von 9 Gew.-% auf [36]. Dies ist auf die Bildung der unerwünschten schnell wachsenden Z-Phase Cr(V,Nb)N zurückzuführen, welche durch die gerichtete Chromdiffusion im Temperaturbereich 600 - 700 °C aus der Matrix in die vorliegenden MX-Nitride (V,Nb)N entsteht. Die Anreicherung der Nitride an Chrom findet bevorzugt im Bereich der Korngrenzen statt und führt zur Auflösung der umliegenden kleinen, feinverteilten Nitride, welche im Gegensatz zu grob vorkommenden Z-Phase-Ausscheidungen einen wesentlichen Beitrag zur Erhöhung der Warmfestigkeit und Kriechbeständigkeit leisten [6,58]. Ein erhöhter Chromgehalt von 10-12 Gew.-% beschleunigt die Bildung der Z-Phase und dementsprechend die Auflösung der verfestigenden MX-Nitride. Stähle mit einem Chromgehalt von 9 Gew.-% weisen eine niedrigere Kriechbeständigkeit während einer kurzzeitigen Kriechbeanspruchung auf, jedoch kann die negative Auswirkung der Z-Phase in diesen Stählen selbst bei einer langzeitigen Kriechbeanspruchung in dem Temperaturanwendungsbereich nicht beobachtet werden [43]. Der Chromgehalt dieser Stahlklasse ist auf den maximalen Wert von 12 Gew.-% eingeschränkt, da höhere Gehalte die Bildung der δ -Ferrit-Inseln in dem martensitischen Gefüge fördern [59].

4.2 AUSSCHIEDUNG IN FERRITISCHEN STÄHLEN

Die Eisen-Chrom-Legierungen mit einem Chromgehalt über 15 Gew.-% weisen eine hohe Kriech- und Oxidationsbeständigkeit auf und stellen dadurch ein potenzielles Materialkonzept für die Hochtemperaturanwendung oberhalb von 620 °C dar. Verschiedene Legierungskonzepte mit einem voll-ferritischen Gefüge ohne martensitische Umwandlung und mit 15 - 22 Gew.-% Chrom wurden in den vergangenen Jahren entwickelt und untersucht [60-69]. Die Mischkristallverfestigung und die Bildung festigkeitssteigernder Ausscheidungen wie intermetallische Verbindungen, Karbide und Nitride werden durch die Legierungselemente Kohlenstoff, Stickstoff, Chrom, Wolfram, Molybdän, Niob, Vanadium und Kobalt gewährleistet. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Kohlenstoffs und Stickstoffs in der ferritischen Matrix wird die Verfestigung der voll-ferritischen Chromstähle durch die Ausscheidung von intermetallischen Phasen, überwiegend von der intermetallischen Laves-Phase hervorgerufen.

Die voll-ferritischen Stähle mit einem Chromgehalt von 15 Gew.-% zeigen durch die Zugabe von Wolfram und Kobalt eine Kriechbeständigkeitsverbesserung im Vergleich zu 9 Gew.-% ferritisch-martensitischen Chromstählen [60,61]. Ein direkter Vergleich der Kriechbeständigkeit dieser zwei Stahlklassen ist **Abb. 4.3** zu entnehmen. Die Erhöhung der Kriechbeständigkeit ist auf die durch Wolfram und Kobalt geförderte Ausscheidung im Korninneren sowie auf den Korngrenzen und auf ihre mischkristallverfestigende Wirkung in der Matrix zurückzuführen. Die vorhandenen Ausscheidungen wurden als intermetallische Verbindungen Laves-Phase Fe_2W , μ -Phase Fe_7W_6 und χ -Phase $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{W}_{10}$ sowie M_{23}C_6 -Karbide identifiziert [62]. Während Kobalt die Bildung der M_{23}C_6 -Karbide im Korninneren fördert, steigert Wolfram die Bildung der intermetallischen Phasen [60,62]. Infolge einer Kriechbelastung kommt es ebenfalls in diesem Legierungskonzept zu einer Bildung der unerwünschten Z-Phase Cr(V,Nb)N [61]. Die intermetallischen Verbindungen weisen im Gegensatz zu den ferritisch-martensitischen Chromstählen eine geringere Neigung zum Wachstum und zur Vergrößerung als die vorliegenden M_{23}C_6 -Karbide auf, wodurch die Kriechbeständigkeit erheblich positiv beeinflusst wird [62]. Durch die Bildung der chromhaltigen intermetallischen Phase wird allerdings Chrom aus der Matrix entzogen, wobei der verbleibende Chromgehalt in der ferritischen Matrix auf einen Wert von ca. 12,5 Gew.-% sinkt [62]. Aufgrund dieses gesunkenen Chromgehaltes in der ferritischen Matrix kann die benötigte Oxidationsbeständigkeit bei der gezielten Einsatztemperatur von 650 °C nicht gewährleistet werden [63]. Dementsprechend weisen die voll-ferritischen 15 Gew.-% Chromstähle

vergleichbare Hochtemperatureigenschaften und den identischen möglichen Temperatureinsatzbereich von 600 - 620 °C wie die verwendeten ferritisch-martensitischen Chromstähle auf [61,62].

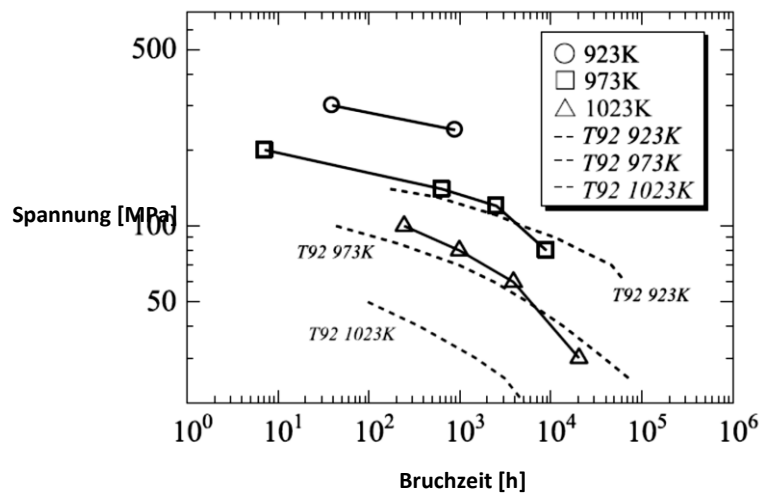


Abb. 4.3: Kriechbeständigkeitsvergleich eines voll-ferritischen 15 Gew.-% und eines ferritisch-martensitischen 9 Gew.-% Chromstahls (T92) bei verschiedenen Temperaturen nach [61].

Die Entwicklung der in dieser Arbeit betrachteten HiperFer (High Performance Ferritic) Stahlklasse basierte auf den voll-ferritischen hochchromhaltigen Stählen mit einem Chromgehalt von 22 Gew.-% (Crofer[®] 22 APU und Crofer[®] 22 H), welche im Rahmen der Kooperation des IEK-2 des Forschungszentrums Jülich und der Firma VDM Metals GmbH entwickelt wurden [64]. Diese voll-ferritischen Chromstähle werden für die Konstruktion der Interkonnektorplatten in Brennstoffzellen mit Betriebstemperaturen von 700 - 800 °C verwendet. Die erforderliche Kriechfestigkeit wird durch die Ausscheidung verfestigender Laves-Phase ($(\text{Fe,Cr,Si})_2(\text{Nb,W})$) gewährleistet [9]. Darüber hinaus wirken die zulegierten Elemente Niob und Wolfram, gelöst in der ferritischen Matrix, mischkristallverfestigend. Die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Titangehalte werden gering gehalten, um die Bildung von Karbiden, Nitriden und Karbonitriden zu vermeiden und dadurch die Bildung der verfestigenden Laves-Phase zu fördern. Der hohe Chromgehalt ist hinsichtlich der Oxidationsbeständigkeit sowie einer ausreichenden Restmenge an Chrom für die Ausscheidung der chromhaltigen Laves-Phase erforderlich [9]. Infolge des hohen Chromgehaltes neigen solche Stähle jedoch zur Bildung der spröden unerwünschten σ -Phase (Fe,Cr), wodurch sich die Kriecheigenschaften und die Oxidationsbeständigkeit verschlechtern. Der Stabilitätsbereich der σ -Phase in 22 Gew.-% ferritischen Chromstählen liegt zwischen 450 - 685 °C [10] und dementsprechend ist die Bildung dieser unerwünschten Phase hinsichtlich der Einsatztemperatur nicht von Relevanz. Die erreichten Hochtemperatureigenschaften dieser Stahlsorte zeigten das große Potenzial hochwarmfester voll-ferritischer Stähle, welche durch die Ausscheidung der intermetallischen Laves-Phase verfestigt werden und sich für die Anwendung bei Temperatur von 650 °C in zukünftigen Kraftwerken eignen. Durch die Verringerung des Chromgehaltes von 22 auf 18 Gew.-% wurde der Stabilitätsbereich der spröden σ -Phase entsprechend der angestrebten Einsatztemperatur unter 620 °C reduziert [10,34]. Ein negativer Einfluss der Chromgehaltreduzierung auf die Oxidationsbeständigkeit wurde nicht beobachtet [34]. Die Legierungselementgehalte an Lanthan und Mangan, welche dem Brennstoffzellenwerkstoff (Crofer[®] 22 APU und Crofer[®] 22 H) elektrische Eigenschaften verleihen, wurden in der Variante mit 18 Gew.-% Chrom für die Anwendung in Dampfkraftwerken reduziert oder komplett ausgelassen. Das weiterentwickelte Materialkonzept der 17 - 18 Gew.-% voll-ferritischen Chromstähle wurde unter dem Namen HiperFer Stähle vorgestellt und weiter optimiert [10,11,65].

Die minimale Kriechrate sowie die Kriechverformung im Bereich des primären und sekundären Kriechens der durch Laves-Phase verfestigten 18 und 22 Gew.-% voll-ferritischen Stähle weisen wesentlich geringere Werte im Vergleich mit den 9 Gew.-% ferritisch-martensitischen Stählen P91 und P92 auf [66]. Ein direkter Vergleich ist den Kriech- und Kriechgeschwindigkeitskurven in **Abb. 4.4** zu entnehmen. Diese Eigenschaften sind durch sehr feine Ausscheidungen der Laves-Phase gewährleistet. Die mittlere Partikelgröße nach der langzeitigen Kriechbeanspruchung lag für die Legierungen in **Abb. 4.4** im Bereich von 100 nm für die 22 Gew.-% resp. im Bereich von 150 nm für die 18 Gew.-% Chromstähle [66]. Dieses Verhalten stimmt mit der bereits erwähnten Aussage über eine geringe Neigung der Laves-Phase zum Wachstum und zur Vergrößerung in voll-ferritischen Stählen überein. [34,66]

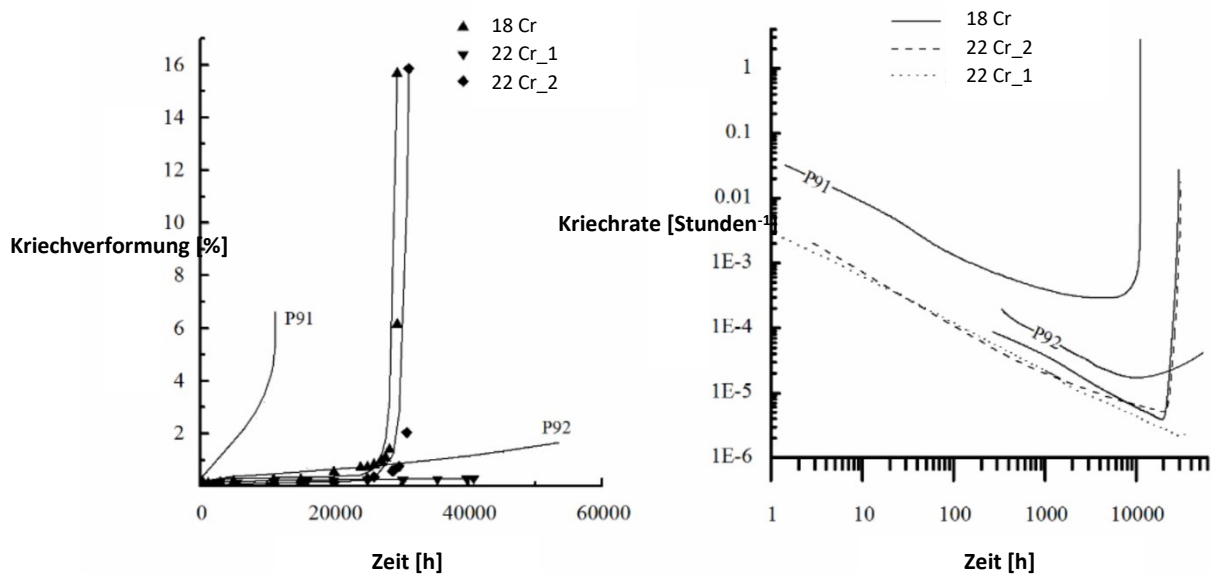


Abb. 4.4: Kriech- und Kriechgeschwindigkeitskurven der voll-ferritischen Stählen mit 18 und 22 Gew.-% im Vergleich zu ferritisch-martensitischen 9 Gew.-% Stählen (P91 und P92) bei 600 °C und 120 MPa nach [66].

Die Weiterentwicklungen der HiperFer Stähle in den letzten Jahren beinhaltet die Optimierung der chemischen Zusammensetzung, die Untersuchung der technologischen Eigenschaften sowie geeigneter Anwendung dieser neuen Stahlsorte [65,67]. Die voll-ferritischen Stähle weisen eine besondere Kombination aus Kriech- und Korrosionsbeständigkeit auf. Die erreichte Kriechfestigkeit unterschiedlich behandelter HiperFer Legierungen mit einem Chromgehalt von 17 Gew.-% ist in **Abb. 4.5** einem ferritisch-martensitischen Stahl MarBN, SuperVM12 und T/P92 sowie einem austenitischen 316L Stahl gegenübergestellt. Die konventionell behandelten Legierungen (siehe **Abb. 1.1**), d.h. rekristallisiert und zweistufig ausgelagert (RX+PA in **Abb. 4.5**), übertreffen die Kriechfestigkeit des ferritisch-martensitischen 9 Gew.-% P92 Chromstahls und weisen vergleichbare oder höhere Kriecheigenschaften zu dem 12 Gew.-% Chromstahl SuperVM12 auf [65]. Durch die zweistufige Auslagerung für Laves-Phase-Bildung werden ein erhöhter Volumenanteil der Laves-Phase im Korninneren sowie eine vollständige Besetzung der Korngrenzen erzielt und dadurch die Kriechfestigkeit verbessert [10,65,68]. Die Kriechverformung wird von der Vergrößerung der Laves-Phase-Ausscheidungen maßgeblich bestimmt, während die Kriechschädigung und -versagen von der akkumulierten plastischen Verformung in den partikelfreien Zonen in der Nähe der Korngrenzen abhängig sind [9,67]. Die Ausdehnung der partikelfreien Zonen und die für diese voll-ferritischen Stähle typische hohe Korngröße schränken die erreichbare Duktilität des Werkstoffes ein und daher steht die Optimierung der Korngröße im Fokus der weiteren Forschung [67].

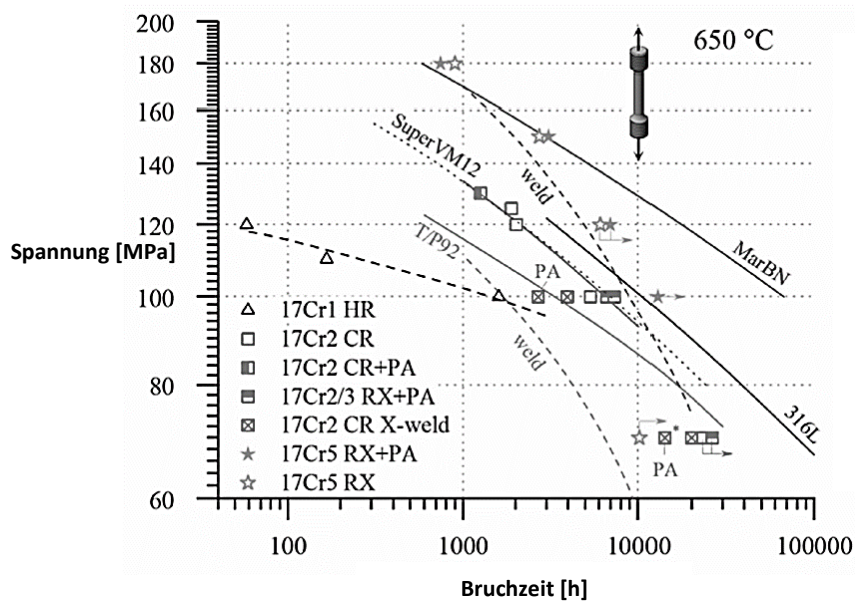


Abb. 4.5: Kriechbeständigkeitsvergleich unterschiedlich konventionell behandelter voll-ferritischer HiperFer Stähle mit einem ferritisch-martensitischen MarBN, SuperVM12 und T/P92 sowie einem austenitischen 316L Stahl bei 650 °C (laufende Versuche sind mit Pfeilen gekennzeichnet) nach [65,67].

Neben den mechanischen Eigenschaften wurden Verarbeitung, thermomechanische Ermüdungsbeständigkeit, Salzkorrosionsbeständigkeit und die Möglichkeit additiver Fertigung der 17 Gew.-% chromhaltigen HiperFer Stähle untersucht, um das Anwendungspotenzial dieser Stahlklasse zu erforschen [65,67]. Die ersten WIG Schweißverbindungen (Wolfram-Inertgas-Schweißen) ohne übliche Nachwärmebehandlung (X-weld in Abb. 4.5) weisen gegenüber dem Grundwerkstoff eine ungefähr um 10 % geringere Kriechfestigkeit auf [65,67]. Durch thermomechanisch induzierte Laves-Phase-Ausscheidung während einer zyklischen plastischen Verformung der HiperFer Stähle kommt es zu einer aktiven Rissbehinderung, wodurch eine hohe thermomechanische Ermüdungsbeständigkeit erzielt wird [65,67]. Diese ist besonders hinsichtlich des flexiblen Betriebs in der thermischen Energieumwandlung von Bedeutung [69].

4.3 EINFLUSS DER THERMOMECHANISCHEN BEHANDLUNG

Eine thermomechanische Behandlung führt zahlreiche Keimstellen für eine heterogene Keimbildung (Versetzungen, Subkorngrenzen, Korngrenzen) für Ausscheidungen in die Matrix ein. Dementsprechend wird die Kinetik der Keimbildung durch eine thermomechanische Behandlung energetisch begünstigt und der Ausscheidungsprozess erheblich beschleunigt. Die Umformungsparameter (Umformtemperatur, Umformgeschwindigkeit, Umformgrad, Zeit) beeinflussen die Kinetik bzw. die erreichte Menge an Ausscheidungen und ihre Morphologie stark. In **Abb. 4.6** ist ein repräsentatives Ausscheidungsdiagramm dargestellt, welches den tendenziellen Einfluss des Umformgrads und der Umformtemperatur auf die Ausscheidungsbildung abbildet. Bedingt durch die hohe Temperatur der Umformung wird ein Kornwachstum hervorgerufen, allerdings tragen die gebildeten Ausscheidungen auf den Korngrenzen zur Kornstabilisierung bei. [17,71]

Das große Anwendungspotenzial der neu entwickelten HiperFer Stähle basiert auf der Ausscheidungsverfestigung durch feine Laves-Phase-Partikel. Die vielversprechenden Kriecheigenschaften, beschrieben im Kapitel 4.2, wurden infolge einer rein thermischen Behandlung

erreicht [65-68]. Die zweistufige Wärmebehandlung (siehe Abb. 1.1) dient für eine gezielte Ausscheidung der Laves-Phase. Beide Auslagerungsschritte für Keimbildung und Wachstum der Ausscheidungen nehmen mehrere Stunden in Anspruch und sind damit äußerst kostenintensiv. Aufgrund des voll-ferritischen Gefüges ohne martensitische Umwandlung stellt eine verformungsinduzierte Ausscheidung der verfestigenden Laves-Phase eine Möglichkeit dar, einen neuen kostengünstigeren Herstellungsprozess zu entwickeln. Durch die Beschleunigung der Ausscheidungskinetik infolge einer thermomechanischen Behandlung können die angestrebten Hochtemperatureigenschaften der HiperFer Stähle bereits im Rahmen der Warmformgebung eingestellt werden. Aus diesen Überlegungen ist ein „integrierter thermomechanischer Herstellungsprozess“ für die HiperFer Stähle entstanden, welcher die Warmformgebung, Wärmebehandlung und Auslagerung zur Laves-Phase-Bildung in einen einzigen Warmumformungsschritt integriert (siehe Abb. 1.1). Durch diesen, in dieser Arbeit entwickelten thermomechanischen Herstellungsprozess, kann eine enorme Kostenersparnis bei der Herstellung der innovativen HiperFer Stähle erzielt werden.

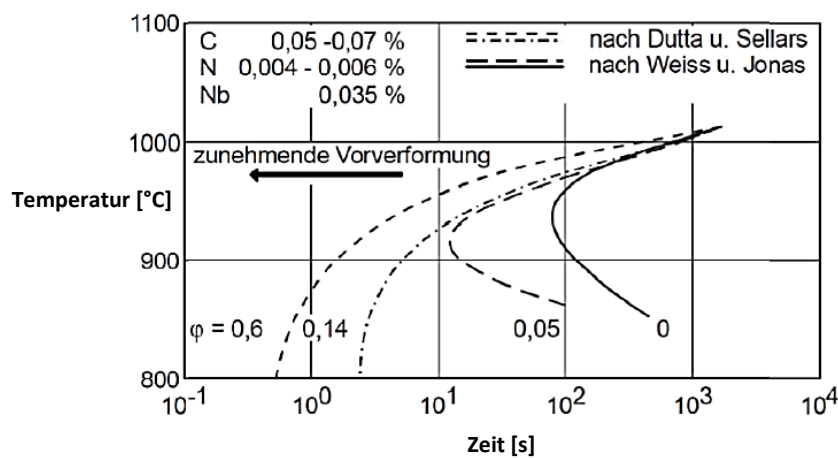


Abb. 4.6: Einfluss der Umformtemperatur und des Umformgrades auf den Ausscheidungsbeginn anhand der Ausscheidungsdiagramms von Niobkarbonitriden im Austenit nach [71].

EXPERIMENTELLES

5. WERKSTOFF

5.1 CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG

Um die Wirkung der Umformparameter einer thermomechanischen Behandlung auf eine kontrollierte Ausscheidung der Laves-Phase in der gewünschten Zusammensetzung und Morphologie zu erarbeiten, wurden zwei voll-ferritische Stähle erzeugt und untersucht. Die Optimierung der chemischen Zusammensetzung wurde aufgrund der Vorarbeiten am Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen (IEHK) und am Institut für Energie- und Klimaforschung im Forschungszentrum Jülich (IEK), Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2) und anhand thermodynamischer Modellrechnungen mit dem Softwaretool ThermoCalc® durchgeführt. Es wurde eine Maximierung des Volumenanteils der verfestigenden Laves-Phase und eine Vermeidung der Bildung der spröden σ -Phase angestrebt. Die chemische Zusammensetzung der entworfenen Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W ist der **Tab. 5.1** zu entnehmen. Im Rahmen der Vorfeldforschung und Legierungsentwicklung wurden von vorherigen Tätigkeiten vier verbliebene hochchromhaltige voll-ferritische Stähle mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen untersucht. Die chemischen Zusammensetzungen der jeweiligen Werkstoffe sind ebenfalls in Tab. 5.1 aufgelistet.

Tab. 5.1: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Stähle in Gew.-%.

WERKSTOFF	C	Si	Mn	Cr	Ni	B	Nb	W	Hf
Fe17Cr2.6W	0,0021	0,25	0,19	17,1	<0,01	-	0,99	2,6	-
Fe17Cr3.6W	0,0043	0,25	0,21	17,1	<0,01	-	1,01	3,6	-
Fe17Cr0.6Nb2.4W	<0,01	0,25	0,18	17,1	-	-	0,63	2,4	0,04
Fe17Cr1Ni0.6Nb2.5W	<0,01	0,27	0,20	17,0	0,98	-	0,61	2,5	0,37
Fe17Cr1Nb3.7W	<0,01	0,27	0,20	17,2	-	-	0,99	3,7	0,38
Fe17Cr0.005B0.6Nb2.3W	0,0047	0,29	0,21	17,0	-	0,005	0,60	2,3	-

5.2 SCHMELZEN-ERZEUGUNG UND HALBZEUG-HERSTELLUNG

Alle Legierungen, deren tatsächliche chemische Zusammensetzungen in Tab. 5.1 aufgelistet sind, wurden mithilfe eines 2 kHz Vakuuminduktionsofens (VI-3) am IEHK erschmolzen und mittels einer Vakuumbehandlung desoxidiert. Um die benötigte Reinheit zu gewährleisten, werden hochreine Legierungselemente verwendet. Die Schmelzen wurden bei einer Temperatur von 1575 °C unter Argonatmosphäre in Blöcke abgegossen und an der Luft abgekühlt. Die 80 kg Gussblöcke mit den Maßen 140 x 140 x 535 mm³ wurden langsam auf 1250 °C aufgewärmt und für zwei Stunden geglüht, um das Gefüge zu homogenisieren und die dendritische Gussstruktur zu zerstören. Nach der Wärmebehandlung wurden die Gussblöcke in drei Schritten mit einer automatisierten hydraulischen 400 t Presse auf einen Querschnitt von 92 x 92 mm² warmumgeformt. Zwischen den jeweiligen Schritten wurden die Blöcke erneut im Ofen aufgewärmt und anschließend an ruhender Luft abgekühlt. Der nach diesem Herstellungsprozess eingestellte Zustand wurde als „Ausgangszustand“ bezeichnet. Aus dem hergestellten Halbzeug wurden Proben für Ausgangsmikrostruktur-Untersuchung sowie für die Umformversuche im Labormaßstab entnommen. Darüber hinaus wurden Segmente dieser Blöcke für die Umformung im Pilotmaßstab verwendet.

6. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

6.1 VORUNTERSUCHUNG DES AUSSCHIEDUNGSVERHALTENS

Die ersten thermischen und thermomechanischen Behandlungen an von früherer Forschung vorhandenen Stählen wurden am Dilatometer des Typs DIL-805A/D der Firma TA Instruments durchgeführt. Dieses (Umform-)Dilatometer, welches in **Abb. 6.1** schematisch dargestellt ist, ermöglicht sowohl thermische als auch thermomechanische Behandlungen in kleinstem Maßstab zu simulieren. Die Durchführung der Versuche findet nach Evakuieren der Versuchskammer unter einer Schutzatmosphäre (Argon, Helium) statt. Alle Prozessparameter der thermischen oder thermomechanischen Behandlung sind frei einstellbar. Für eine genaue Temperatursteuerung wird ein Thermoelement an der Probe festgeschweißt. Mithilfe von Argon oder Helium kann die Probe von höheren Versuchstemperaturen abgeschreckt werden.

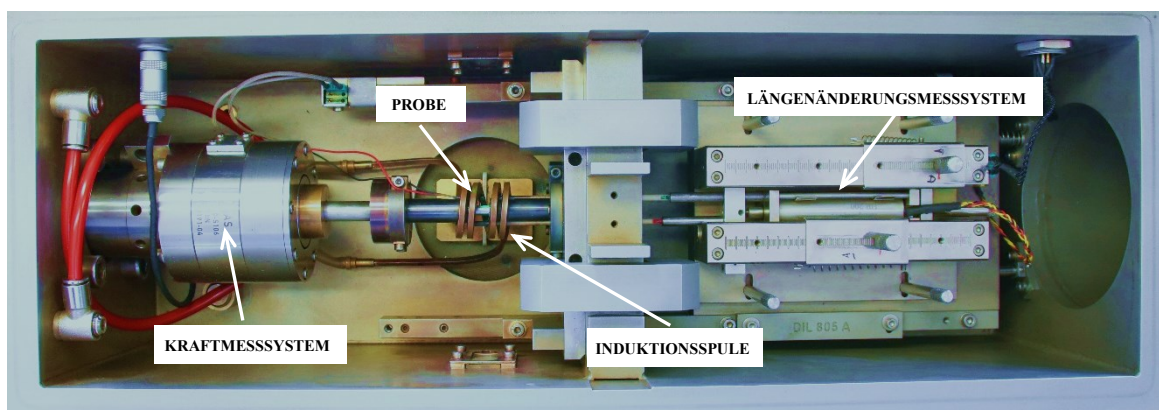


Abb. 6.1: Versuchskammer des verwendeten Umformdilatometers DIL-805A/D.

Die Glühversuche wurden nach dem Temperatur-Zeit-Verlauf in **Abb. 6.2** mit einer Argon-Abkühlung anhand von Flachproben mit den gegebenen Maßen $1,4 \times 4 \times 7 \text{ mm}^3$ durchgeführt. Die Flachproben wurden auf die Lösungstemperatur von 1150°C oberhalb der höchsten berechneten Auflösungstemperaturen der Laves-Phase T_{L-P} (1101°C) mit der Aufheizrate von $100^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ erhitzt und für 10 min geglüht. Anschließend wurden die untersuchten Proben einer isothermen Hochtemperatur-Auslagerung unterzogen. Um die thermisch induzierte Ausscheidung und den Einfluss der Versuchsparameter zu untersuchen, wurden die Glühtemperatur T_{GL} ($700 / 800 / 900^\circ\text{C}$) und die isotherme Haltezeit t_{Halt} ($1800 / 3600 \text{ s}$) variiert. Die weiteren Prozessparameter wie Aufheiz- und

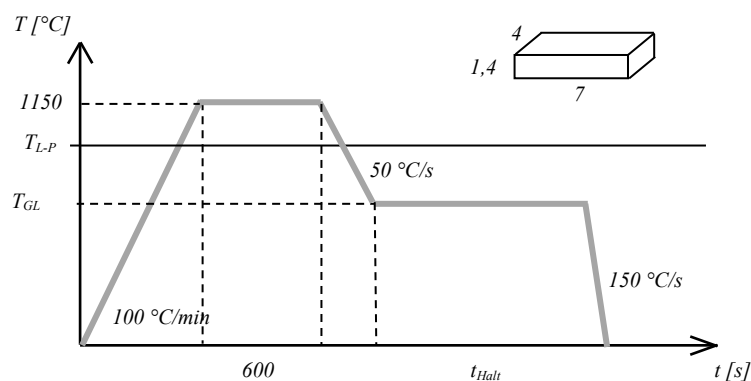


Abb. 6.2: Prozessroute mit einer variierten Glühtemperatur T_{GL} ($700 / 800 / 900^\circ\text{C}$) und isothermen Haltezeit t_{Halt} ($1800 / 3600 \text{ s}$), Laves-Phase-Auflösungstemperatur T_{L-P} und Probengeometrie der Dilatometer-Glühversuche.

Abkühlgeschwindigkeit wurden konstant gehalten und sind ebenso in der Abb. 6.2 ausgeführt. Die erreichte Mikrostruktur wurde anschließend sowohl lichtmikroskopisch als auch elektronenmikroskopisch untersucht und ausgewertet.

Die Stauchversuche wurden unter Verwendung von vollzylindrischen Proben (ohne Schmier Tasche) mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Höhe von 9 mm durchgeführt. Die Warmumformungsprozessroute, gewählt aufgrund der berechneten Auflösungstemperaturen, sowie angewendete Umformparameter sind der **Abb. 6.3** zu entnehmen. Im Anschluss an das Auflösungsglühen bei 1150 °C für 10 min wurde die Probe auf die Umformtemperatur T_φ (800 / 850 / 900 °C) mithilfe von Argon abgekühlt und für einen Temperatúrausgleich 3 s gehalten. Anschließend wurde die Probe bei einer konstanten Umformgeschwindigkeit von 10 s⁻¹ bei unterschiedlichen Umformgraden φ (0,25 / 0,5 / 1) gestaucht. Nach der Umformung wurde anschließend eine isotherme Auslagerung von einer Dauer t_{Halt} (60 / 1800 s) und ein Abschrecken auf Raumtemperatur durchgeführt. Während der Durchführung der Stauchversuche wurden am Dilatometer entsprechende Fließkurven erstellt, die in Kapitel 7.4.2 abgebildet sind. Das Ausscheidungsverhalten der Werkstoffe infolge der thermomechanischen Behandlung wurde anschließend lichtmikroskopisch untersucht.

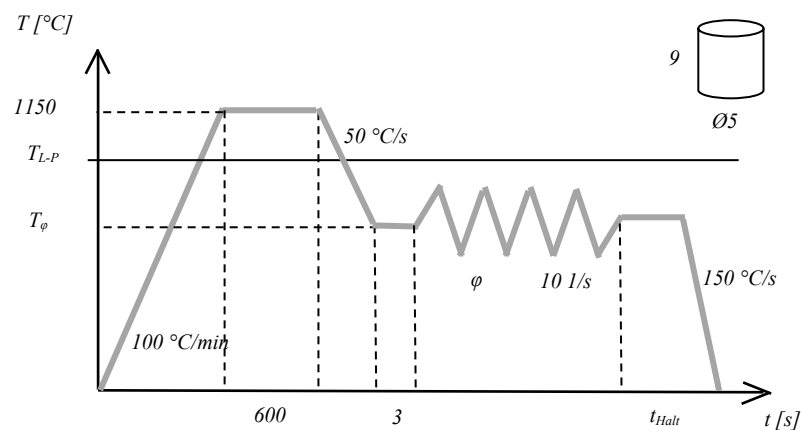


Abb. 6.3: Prozessroute mit einer variierten Umformtemperatur T_φ (800 / 850 / 900 °C), Umformgrad φ (0,25 / 0,5 / 1) und Auslagerungsdauer t_{Halt} (60 / 1800 s), Laves-Phase-Auflösungstemperatur T_{L-P} und Probengeometrie der Dilatometer-Stauchversuche.

6.2 AUFLÖSUNGSVERSUCHE

Um die tatsächliche Auflösungstemperatur der von dem Herstellungsprozess anwesenden Primär-Laves-Phase-Partikel zu ermitteln und dadurch eine ausscheidungsfreie ferritische Mikrostruktur erzeugen zu können, wurden die geeigneten Auflösungsglühparameter für die hergestellten Werkstoffe Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W am gleichen Dilatometer DIL-805A/D untersucht. Die Auflösungsversuche erfolgten an dem höchst legierten Werkstoff Fe17Cr1Nb3.7W, welcher die vergleichbarste chemische Zusammensetzung zu den Modelllegierungen und die stabilsten Primär-Laves-Phase-Partikel aufweist. Der Temperatur-Zeit-Verlauf der Versuche sowie die Geometrie flacher Dilatometerproben mit der Abmessung 1,4 x 4 x 7 mm³ sind in **Abb. 6.4** schematisch dargestellt. Die Proben wurden auf die Lösungstemperatur oberhalb der berechneten Auflösungstemperatur von 1101 °C der HT-Laves-Phasen T_{L-P} mit der konstanten Aufheizrate von 100 °C·min⁻¹ aufgewärmt. Das Lösungsglühen fand auf unterschiedlichen Temperaturen T_L (1100 / 1150 / 1175 / 1200 °C) für variierende Dauer der Haltezeit t_{Halt} (20 / 40 / 60 min) statt. Das Auflösungsverhalten und damit die geeigneten Auflösungsparameter wurden ebenfalls anhand der Elektronenbilder bewertet.

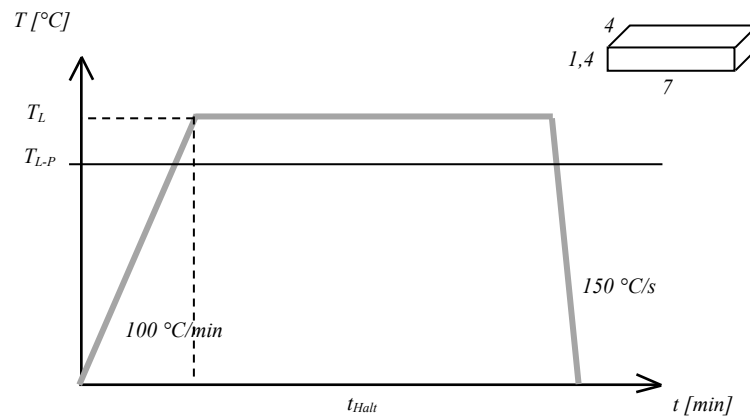


Abb. 6.4: Prozessroute mit einer variierten Lösungstemperatur T_L (1100 / 1150 / 1175 / 1200 °C) und isothermen Haltezeit t_{Halt} (20 / 40 / 60 min), Laves-Phase-Auflösungstemperatur T_{L-P} und Probengeometrie der Dilatometer-Auflösungsversuche.

6.3 UMFORMVERSUCHE IM LABORMASSSTAB

Die thermomechanische Behandlung der hergestellten Werkstoffe Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W wurde mittels des Thermomechanical Treatment Simulators (TTS) 820 der Firma TA Instruments durchgeführt, dessen Aufbau in **Abb. 6.5** dargestellt ist. Diese TTS-Anlage ermöglicht eine experimentelle Simulation von Schmiede- und Warmwalzprozessen an Probengrößen, von welchen nachfolgend sekundäre Kleinproben für beispielweise Zug- und Kerbschlagbiegeversuche entnommen werden können. Genau wie beim Dilatometer können Temperaturverläufe und Umformparameter präzise eingestellt werden. Das Aufheizen der Probe erfolgt induktiv mittels einer wassergekühlten Kupferspule. Die Warmumformung wird durch einen Wolframstempel verwirklicht. Zur Temperaturkontrolle dienen Thermoelemente, die an der Probe angeschweißt werden. Zur Abkühlung oder Abschrecken wird ein Inertgas (Argon oder Helium) verwendet.

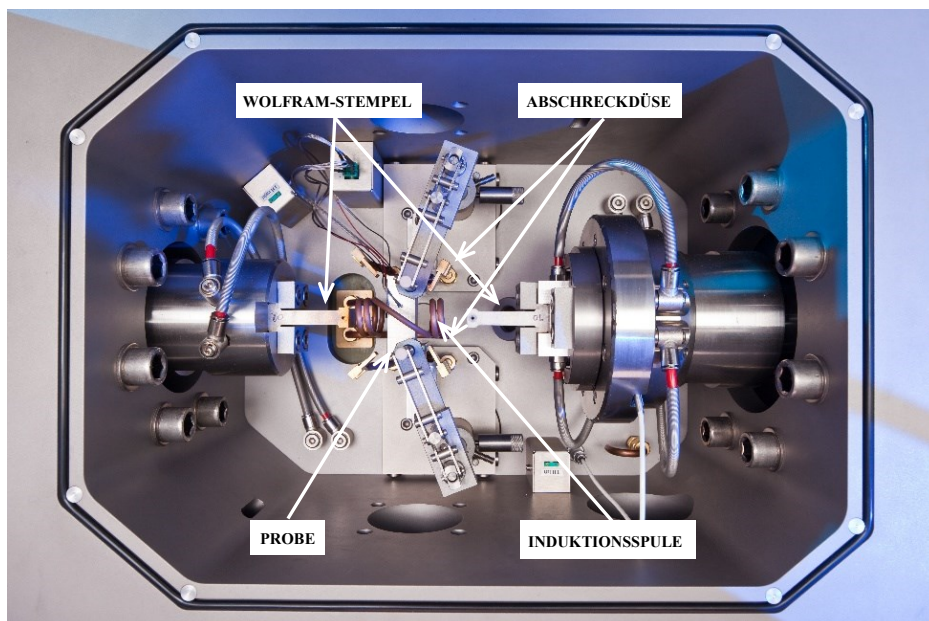


Abb. 6.5: Versuchskammer des verwendeten Thermomechanical Treatment Simulators TTS 820.

Um den Einfluss der thermomechanischen Behandlung zu untersuchen, wurden die Schmiedeprozessparameter Umformtemperatur T_φ , Umformgrad φ sowie Auslagerung-Haltedauer t_{Halt} variiert. Die Umformversuche wurden nach der Prozessroute in **Abb. 6.6** durchgeführt. Dafür wurden Proben mit einer Abmessung von 15 x 15 x 65 mm³ aus der Längsrichtung verwendet. Nachdem die Probe auf die Auflösung-Glühtemperatur von 1200 °C erhitzt wurde, wurde diese 40 min geglüht und danach auf die Umformtemperatur T_φ (800 / 950 °C) mit Argon gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde die Probe zuerst 3 s gehalten und dann mit einem Umformgrad φ (0 / 0,2 / 0,5) geschmiedet. Nach der Warmumformung wurde anschließend eine isotherme Auslagerung mit Haltedauer t_{Halt} (0 / 60 / 80 / 300 s) durchgeführt und die Probe wurde letztendlich auf die Raumtemperatur abgeschreckt. Die Aufheizgeschwindigkeit von 100 °C·min⁻¹ und die Umformgeschwindigkeit von 10 s⁻¹ wurden während aller Umformversuche konstant gehalten.

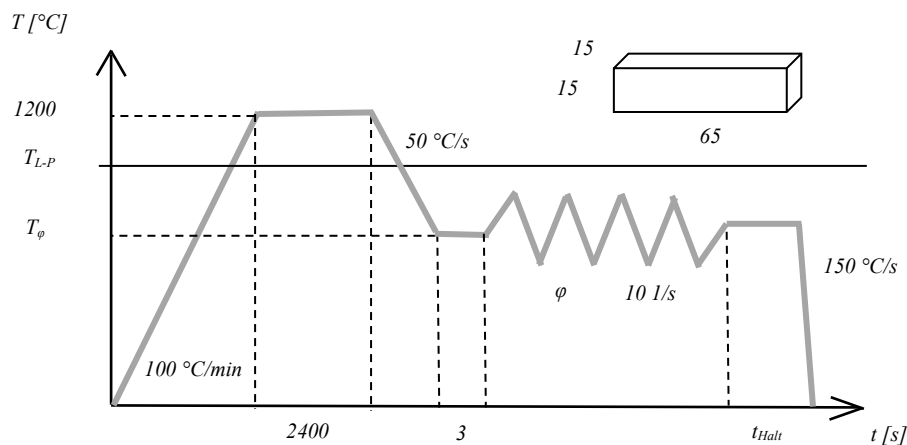


Abb. 6.6: Prozessroute mit einer variierten Umformtemperatur T_φ (800 / 950 °C), Umformgrad φ (0 / 0,2 / 0,5) und isothermen Auslagerungsdauer t_{Halt} (0 / 60 / 80 / 300 s), Laves-Phase-Auflösungstemperatur T_{L-P} und Probengeometrie der TTS-Umformversuche.

Für die Auswertung der mikrostrukturellen Eigenschaften des verformungsinduzierten Ausscheidungsverhaltens wurden lichtmikroskopischen Aufnahmen und Elektronenbilder entnommen. Darüber hinaus wurden sekundäre Rundzugproben in einer verkleinerten Größe (B3x15) gefertigt, um den Einfluss auf mechanische Eigenschaften zu ermitteln. Dieser Fortgang ist in **Abb. 6.7** anschaulich dargestellt.



Abb. 6.7: Präparation der sekundären Proben aus dem umgeformten Bereich einer TTS-Probe.

6.4 UMFORMVERSUCH IM PILOTMAßSTAB

Eine experimentelle Simulation von Schmiedeprozessen im Labormaßstab wurde durchgeführt, um die Auswirkung auf Ausscheidung der verfestigenden Laves-Phase zu untersuchen. Aufgrund der reduzierten Analysemöglichkeit anhand der Kleinstproben, welche entnommen werden können, war es nötig einen zusätzlichen Pilotschmiedeversuch der erzeugten Schmelzen durchzuführen. Die geschmiedeten Schmelzen wurden anschließend analysiert und die Ergebnisse mit den im Labormaßstab erzielten Ergebnissen verglichen und validiert.

Die am IEHK erzeugten Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W wurden anhand der evaluierten Prozessparameter vom Labormaßstab, entsprechend der Prozessroute in **Abb. 6.8**, wärmebehandelt und umgeformt. Dies wurde am Institut für Metallformung (IFM) der TU Bergakademie Freiberg realisiert. Das Pilotschmieden wurde an Blöcken mit Abmessung $92 \times 92 \times 250 \text{ mm}^3$ mittels einer ölhydraulischen Universalumformpresse der Firma Wepuko Pahnke, mit einer maximalen Presskraft von 10 MN, durchgeführt.

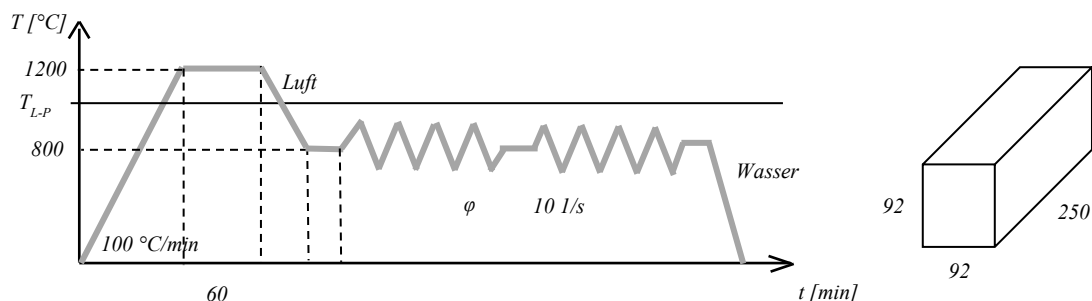


Abb. 6.8: Prozessroute mit einer Umformtemperatur von $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, einem gesamten Umformgrad von 0,5 und Blockgeometrie des Pilotschmiedeprozesses.

Das Freiformschmieden fand identisch mit dem TTS-Laborschmieden am IEHK lediglich einseitig statt. Nachdem die Blöcke bei der Temperatur von $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für eine Stunde lösungsgeglüht wurden, wurden diese in zwei Schritten mit einer Umformtemperatur von $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Gesamtumformgrad von 0,5 geschmiedet und anschließend im Wasser abgeschreckt. Um die vollständige Auflösung der anwesenden Primär-Ausscheidungen sowie das genaue Erzielen der Umformtemperatur zu gewährleisten, wurde ein zusätzlicher Block geschmiedet. In diesen wurde bis in den mittleren Bereich gebohrt, um ein Thermoelement zu platzieren. Aufgrund dessen wurde die Dauer des Auflösungsglühens, im Vergleich zum Labormaßstab um 20 min verlängert. Aus dem geschmiedeten Material mit den Endmaßen $55 \times 100 \times 390 \text{ mm}^3$ wurden anschließend Proben für die komplette Werkstoffcharakterisierung, d.h. für Zug-, Kerbschlagbiegeversuche sowie Härtemessung und Mikrostrukturanalyse entnommen.

6.5 MIKROSTRUKTURANALYSE

6.5.1 Lichtoptische Mikroskopie

Die lichtoptische Mikroskopie (LOM) wurde zur Darstellung der Übersicht des Gefüges verwendet. Die Anwesenheit der Laves-Phase-Ausscheidungen im Rahmen der Voruntersuchungen wurde mittels LOM bestimmt. Die geschliffenen und polierten Proben wurden nach dem Standardverfahren mit der Farbätzung nach Lichtenegger und Bloech (LB-Ätzung) präpariert. Diese setzt sich aus 100 ml destilliertem Wasser, 20 g Amoniumhydrogendifluorid und 0,5 g Kaliumsulfid zusammen. Darüber hinaus wurde die Korngröße der ferritischen Körner quantitativ mittels des

Linienchnittverfahrens analysiert, wofür die Ätzung mit 5 %-iger HNO_3 -Säure (Nital) verwendet wurde. Die detailliertere Betrachtung und Auswertung der Ausscheidungen wurde aufgrund der Größe der Partikel mit der Rasterelektronenmikroskopie vorgenommen.

6.5.2 Elektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ermöglicht eine detaillierte Betrachtung des Ausscheidungsverhaltens. Anhand der REM-Aufnahmen mit einer hohen Auflösung in Nanometergrößenordnung konnte die folgende Partikelanalyse vorgenommen werden. Die Untersuchungen wurden teilweise am IEHK der RWTH Aachen (Mikroskop Zeiss Sigma), sowie am IEK-2 des Forschungszentrums Jülich (Mikroskop Zeiss Merlin) durchgeführt. Für die Aufnahmen wurde in beiden Fällen ein InLens Detektor verwendet, der sowohl Sekundär- (REM-SE) als auch Rückstreuungselektronensignale (REM-BSE) einfangen und verarbeiten kann. REM-SE wurde für die Beurteilung der Bruchflächen verwendet, welche infolge der Zug- sowie der Kerbschlagbiegeversuche entstanden sind. REM-BSE diente für die Untersuchung und qualitative Analyse des Ausscheidungszustands. Alle Proben wurden wegen des weichen ferritischen Gefüges in einem polierten Zustand untersucht, um eine entsprechende Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Der polierte Zustand war ausreichend aufgrund des hohen Gehaltes an Elementen mit einer hohen Ordnungszahl in den Laves-Phase-Ausscheidungen, wodurch ein ausreichender Kontrast gewährleistet wurde. Die chemische Zusammensetzung der Ausscheidungen wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX) unter Verwendung eines EDX-Detektors X-Max 50 der Firma Oxford Instruments ermittelt.

6.5.3 Partikelanalyse

Anhand der hochauflösenden REM-Aufnahmen wurde eine Partikelanalyse durchgeführt. Diese fand teilweise am IEK-2 des Forschungszentrums Jülich und teilweise am IEHK der RWTH Aachen statt. Die Ausscheidungen wurden am IEK-2 mittels des Softwaretools AnalysisPro[®] analysiert. Die Standard-Nachbearbeitung der Aufnahmen vor der Analyse beinhaltet eine Filtrierung, Shading-Korrektur sowie eine Kontrast- und Intensitätsoptimierung, um die statistischen Störeinflüsse zu reduzieren und die Aufnahmequalität zu verbessern. Daraufhin wurden die nachbearbeiteten REM-Aufnahmen binarisiert und anschließend analysiert. Die Partikelanalyse mittels AnalysisPro[®] beruht auf dem errechneten Partikeldurchmesser, dem sogenannten ECD (Equivalent Circle Diameter). Dies ist der Durchmesser des Kreises, dessen Projektionsfläche identisch mit der des Partikels ist. [72]

Am IEHK wurde für die Partikelanalyse das Java-basierte Bildverarbeitungsprogramm ImageJ verwendet, ebenfalls mit einer Kontrast- und Intensitätsnachbearbeitung der REM-Aufnahmen. Diese Software nutzt das Feret-Durchmesser-Verfahren. Ein Durchmesser wird allgemein als Abstand zwischen zwei parallelen Tangenten eines Partikels in einem beliebigen Winkel beschrieben. Der Feret-Durchmesser ist als der längste Abstand zwischen zwei parallelen Geraden definiert, die an den gegenüberliegenden Seiten des Partikels anliegen. [72]

Alle Angaben der Partikelgrößen beziehen sich auf die Ausscheidungen im Korninneren, da die ausgeschiedenen Partikel an der Korngrenzen zu dicht aneinander anliegend sind und eine Unterscheidung unter einzelnen Partikeln nicht eindeutig oder möglich ist. Beruhend auf der Auflösung der originalen REM-Aufnahmen wurden alle Ausscheidungen unter 10 nm aus der Auswertung ausgeschlossen. Die eindeutig identifizierten Einschlüsse wie z.B. Nioboxide wurden ebenso als nicht relevant für die Partikelanalyse angesehen. Es wurden zwanzig- bis vierzigtausend Partikel des Korninneren pro Probe analysiert. Der Phasenanteil der Ausscheidungen wurde als ein prozentueller Flächenanteil ebenfalls nur im Korninneren ohne Betrachtung der ausscheidungsfreien Zonen

ausgewertet. Hinsichtlich der Partikelanzahl und der symmetrischen eckigen Form der Ausscheidungen handelt es sich um einen repräsentativen Wert des Flächenanteil, welche quantitative Aussagen über den Laves-Phasenanteil ermöglicht. Die Partikeldichte wurde anhand der gemittelten Anzahl der Partikel von zwanzig Quadraten mit einer Seitenlänge von 1 μm bestimmt.

6.6 MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

6.6.1 Härtemessung

Die Härte wurde nach dem Vickers-Verfahren (HV10) gemäß der Norm DIN EN ISO 6570-1 bei Raumtemperatur mit einer Prüflast von 98,07 N bestimmt. Die Senk- sowie die Eindrückgeschwindigkeit betrugen 100 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Die Messungen erfolgten an eingebetteten polierten Proben, welche zuvor mikroskopisch untersucht wurden. Die Messungen wurden an dem Vickers-Härteprüfgerät des Typs Dia Testor 2RcS der Firma Wolpert durchgeführt und die Diagonalen mittels der AnalySis-Software unter 100-facher Vergrößerung ausgemessen.

6.6.2 Zugversuch

Um das Verhalten des Werkstoffes unter quasistatischer Beanspruchung zu untersuchen, wurden Zugversuche bei Raumtemperatur gemäß der Norm DIN EN ISO 6892-1 durchgeführt. Die Geometrie der Rundzugversuchsproben wurde entsprechend des zur Verfügung stehenden Materials gewählt. Aus dem mittels TTS-Anlage laborgeschmiedeten Material wurden sekundäre Mini-Proben des Typs B3x15 verwendet. Die Fertigung dieser minimalisierten Zugproben und Durchführung der Versuche fand am IEK-2 des Forschungszentrums Jülich statt. Die Bestimmung der mechanischen Kennwerte des pilotgeschmiedeten Materials erfolgte anhand der Proben des Typs B6x30 mit Gewinde M10 und es wurde die Zugprüfmaschine Z100 der Firma Zwick Roell am IEHK eingesetzt. Während der Versuche betrug die Vorspannkraft 10 MPa und die Dehngeschwindigkeit lag konstant bei 0,00025 s^{-1} .

6.6.3 Kerbschlagbiegeversuch

Die Kerbschlagbiegeversuche erfolgten anhand von standardisierten Proben mit der Abmessung 10 x 10 x 55 mm^3 und V-förmigem Kerb gemäß der Norm DIN EN 10045. Alle Proben wurden aus den pilotgeschmiedeten Blöcken aus der Längsrichtung entnommen. Die Versuche wurden mittels eines vorhandenen Pendelschlagwerks der Firma Düsseldorfer Maschinenbau mit einer maximalen Kerbschlagbiegearbeit von 300 J und einer Masse von 19,18 kg durchgeführt, woraus sich eine Auftreffgeschwindigkeit von 5,5 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ergibt.

6.7 SIMULATION

Im Rahmen dieser Dissertation wurde neben für die Legierungsentwicklung benötigten Gleichgewichtsberechnungen ebenfalls eine Simulation des Ausscheidungsverhaltens während thermomechanischer Behandlung angestrebt. Dafür wurden die Softwares ThermoCalc® und MatCalc® eingesetzt. ThermoCalc® ist ein Softwaretool für thermodynamische Berechnungen in mehrkomponentigen Legierungssystemen [73], welche die CALPHAD-Methode (Calculation of Phase Diagrams) für die Erstellung von Phasendiagrammen verwendet. Diese Methode berechnet thermodynamische Gleichgewichtsphasen in mehrkomponentigen Systemen mittels einer Minimierung der molaren freien Enthalpie G_m . Für die genaue Funktionalität der CALPHAD-Methode muss eine vollständige Datenbank mit experimentellen Daten implementiert werden [74]. Für die ThermoCalc®-Berechnungen wurde die Datenbank TCFE8 für Stähle verwendet. Die Software MatCalc® eignet sich für Simulation sowohl thermodynamischer als auch kinetischer Prozesse und basiert ebenso auf der

CALPHAD-Methode und CALPHAD-Datenbanken. Die kinetischen Berechnungen beruhen auf dem an der TU Wien entwickelten SFFK-Modell (Svoboda-Fischer-Fratzl-Kozeschnik-Modell) [75-77] für die Simulation der Keimbildung, des Wachstums und der Vergrößerung von sphärischen und zylindrischen Ausscheidungen in mehrkomponentigen Legierungssystemen. Der Schwerpunkt der Ausscheidungssimulation liegt an der verformungsinduzierten Laves-Phasen-Ausscheidung und in den Möglichkeiten der MatCalc[®] Software bzw. der verwendeten Datenbank mc_fe_v2.059 im Allgemeinen.

7. ERGEBNISSE

7.1 WERKSTOFFENTWICKLUNG

Hochwarmfeste Stähle weisen gute mechanische Eigenschaften unter langzeitiger Beanspruchung, unter anderem hohe Zeitdehngrenzen und Zeitstandfestigkeiten sowie einen guten Relaxationswiderstand bis ca. 800 °C auf [35]. Das Materialkonzept der hochwarmfesten ferritischen Stähle basiert auf der Ausscheidungshärtung durch Laves-Phase-Partikel in Kombination mit der Mischkristallverfestigung durch zulegierte Elemente und einem gröberen Korn der ferritischen Matrix [9,10,64]. Zu den wichtigsten Legierungselementen der entwickelten ferritischen Stahlsorte gehören neben Mangan die Ferritbildner Chrom, Silizium, Niob und Wolfram.

Die Darstellung der Phasenumwandlungen in einem Phasendiagramm während eines zeitabhängigen thermischen Prozesses ist ein nützliches Werkzeug für ein gezieltes Legierungsdesign. ThermoCalc® wurde zur Berechnung der Phasengleichgewichte sowie zur Bewertung der Menge und Stabilität der auftretenden Phasen verwendet. In Kombination mit den Voruntersuchungen (Kapitel 7.4) wurde mittels ThermoCalc® der Einfluss von verschiedenen Legierungselementen (W, Nb, Si, Ni, B) untersucht und ein nominales Legierungskonzept in Gew.-%: 17 Cr, 0,2 Mn mit Legieren von 0,25 Si, 1,0 Nb und 3,0 W festgesetzt. Alle Gleichgewichtsberechnungen wurden unter Verwendung der Datenbank TCS Steel Database TCFE8 durchgeführt.

7.1.1 Materialkonzept

Ein hoher Chromgehalt ist der wichtigste Träger der Oxidationsbeständigkeit. In Kombination mit Silizium führt es zusätzlich zu einer Erhöhung der Zunderbeständigkeit. Für hochchromhaltige Stähle ist dennoch die Bildung der versprödenenden σ -Phase typisch. Ein idealer Chromgehalt sollte die σ -Phasenbildung ausreichend für den Einsatztemperaturbereich von 620 °C bis 650 °C unterdrücken und gleichzeitig nach der Ausscheidung ausreichend hoch in der Matrix für eine Verbesserung der Dampfoxidationsbeständigkeit sein. Die Legierungszugaben von W, Nb und Si weisen eine gute Kombination von Kriechfestigkeit und Dampfoxidationsbeständigkeit auf [10,11]. Dieser verfestigende Effekt wird durch die Ausscheidung der intermetallischen $(\text{Fe,Si,Cr})_2(\text{W,Nb})$ -Laves-Phase auf den Korngrenzen und im Korninneren erreicht. Die inkohärenten Ausscheidungsteilchen dienen zur Hinderung des Korngrenzengleitens sowie der Versetzungsbewegung.

Hohe Kohlenstoffgehalte in ferritischen Stählen wirken sich negativ auf die Kriechfestigkeit aus, da die Karbide grob vorliegen und zur Vergrößerung neigen. Dadurch wird die Bildung von weiteren feineren Ausscheidungen unterdrückt [8]. Die intermetallischen Phasen in einem ferritischen Gefüge neigen im Vergleich zu den Karbiden weniger zum Wachstum und zur Vergrößerung, weshalb sie die Kriechfestigkeit deutlich verbessern [62,78]. Das Ziel des Materialkonzeptes war also auch, den Verlust der lavesphasenbildenden Legierungselemente Wolfram und Niob durch die unerwünschte Bildung von Karbiden, Nitriden und Karbonitriden zu minimieren. Um die Bildung von Karbiden und Nitriden zu vermeiden, müssen die Gehalte von Kohlenstoff, Stickstoff und Titan gering gehalten werden [9].

Die Legierungselemente Silizium und Mangan verbessern generell den Erzeugungsprozess der Schmelze. Silizium gewährleistet die benötigte Viskosität des Schmelzbades und Mangan ermöglicht, neben der Rotbruchverminderung, eine Kontrolle über die Korngröße zu haben. Beide Legierungselemente sind aufgrund ihrer hohen Sauerstoffaffinität auch als Desoxidationsmittel von großer Bedeutung. Das Silizium hat zusätzlich einen positiven Einfluss auf die Ausscheidungskinetik der Laves-Phase [33,78], da es ihre Bildung durch die abnehmende Löslichkeit von Wolfram in der ferritischen Matrix beschleunigt. Dabei nimmt der Anteil feiner Ausscheidungen zu und ihre mittlere Größe ab [78].

Wolfram und Niob weisen eine geringe Löslichkeit in Ferrit bzw. eine niedrige Lösungsenthalpie auf, weshalb sie das Ferrit-Phasenstabilitätsgebiet erweitern und die Stabilität der Ausscheidungen verbessern. Aufgrund ihrer großen Atomradien von 1,41 Å und 1,46 Å (Eisen 1,25 Å) [17] tragen sie wesentlich zu der angestrebten Mischkristallverfestigung bei. Wolfram dient außerdem zu einer Erhöhung der Verschleißfestigkeit, besonders bei hohen Temperaturen. Darüber hinaus kann Niob in gelöster Form bei hohen Temperaturen verzögernd auf die Rekristallisation wirken bzw. die Rekristallisationsrate reduzieren. Dieser Effekt wird als „solute drag“ bezeichnet und resultiert aus Behinderung der Korngrenzen-Bewegung [79-81].

Die ersten Forschungsergebnisse über voll-ferritische hochchromhaltige (15 Gew.-%) Stähle, die durch Ausscheidung einer intermetallischen Phase verfestigt sind, wurden im Jahr 2000 von dem National Institute for Materials Science (NIMS) in Japan veröffentlicht [82]. Gleichzeitig wurde am IEK-2 des Forschungszentrums Jülich, in Kooperation mit VDM Metals GmbH, eine hochchromhaltige ferritische Stahlsorte (22 Gew.-%) für die Anwendung im Brennstoffzellenbereich entwickelt und im Jahr 2008 als Crofer® 22 APU veröffentlicht [64]. Ferritische Stähle mit einem Chromgehalt von 15 Gew.-% weisen durch die feinverteilte Ausscheidung intermetallischer Phasen eine potenziell ausreichende Beständigkeit gegenüber Wasserdampf bis 650 °C auf [8,34]. Die verfestigenden Ausscheidungen binden Chrom aus der Matrix, weshalb nur etwa 12,5 Gew.-% Chrom verbleiben [62]. Dadurch ist eine potenzielle Verbesserung der Dampfoxidationsbeständigkeit, im Vergleich mit gebräuchlichen ferritisch-martensitischen 9 - 12 Gew.-% Stählen (beschränkt auf eine Einsatztemperatur von 620 °C), nicht zu erwarten. Eine Erhöhung des Chromgehaltes auf 22 Gew.-% weist dank zusätzlicher Legierungszugaben von W, Nb und Si eine gute Kombination von Kriechfestigkeit und Dampfoxidationsbeständigkeit auf [10,11]. Neben der Laves-Phase bildet sich typisch für hochchromhaltige Stähle die versprödennde σ -Phase. Diese Tendenz ist dem Phasenanteil-Diagramm in **Abb. 7.1** zu entnehmen. Der Stabilitätsbereich der σ -Phase erhöht sich mit dem Chromgehalt von 550 °C (15 Gew.-% Cr) auf 710 °C (22 Gew.-% Cr). Durch die Reduktion des Chromgehaltes auf 17 Gew.-% (HiperFer Stähle) wird dieser erfolgreich für den Einsatztemperaturbereich von 620 °C bis 650 °C unterdrückt [10]. Dieser reduzierte Chromgehalt sollte gleichzeitig ausreichend für eine Verbesserung der Dampfoxidationsbeständigkeit sein. [10,11,34]

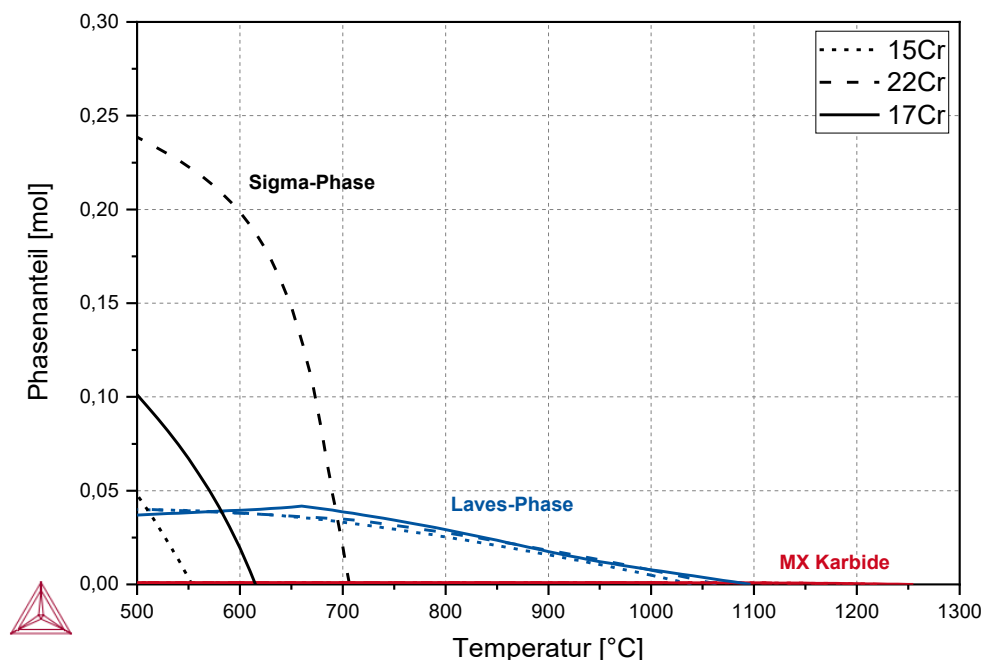


Abb. 7.1: Gleichgewichtsmodellrechnung (ThermoCalc®, Datenbank TCFE8): Phasenanteile in einem Mol der hochwarmfesten ferritischen Stähle mit einem Chromgehalt von 15, 17 und 22 Gew.-%.

Anhand der Gleichgewichtsmodellrechnungen wurden die Phasenanteile eines HiperFer Stahls und ihre Auflösungstemperaturen thermodynamisch berechnet und optimiert. Wie der **Abb. 7.2** zu entnehmen ist, kommen in einem ferritischen Stahl mit Legierungselementen Wolfram, Niob und Silizium folgende in Abhängigkeit der Temperatur stabile Phasen vor: σ -Phase, Laves-Phase und MX-Karbide. Die MX-Karbide weisen eine hohe thermodynamische Stabilität auf; ihre Auflösungstemperatur liegt oberhalb 1250° C. Wegen des geringen Phasenanteils sind sie jedoch von keiner großen Bedeutung. Die Laves-Phase bildet sich in zwei verschiedenen Formen, welche in dem Stabilitätsbereich bis ca. 660 °C als Niedrigtemperatur-Laves-Phase (NT) und bis ca. 1100 °C als Hochtemperatur-Laves-Phase (HT) bezeichnet werden. Basierend auf der Berechnung ist die

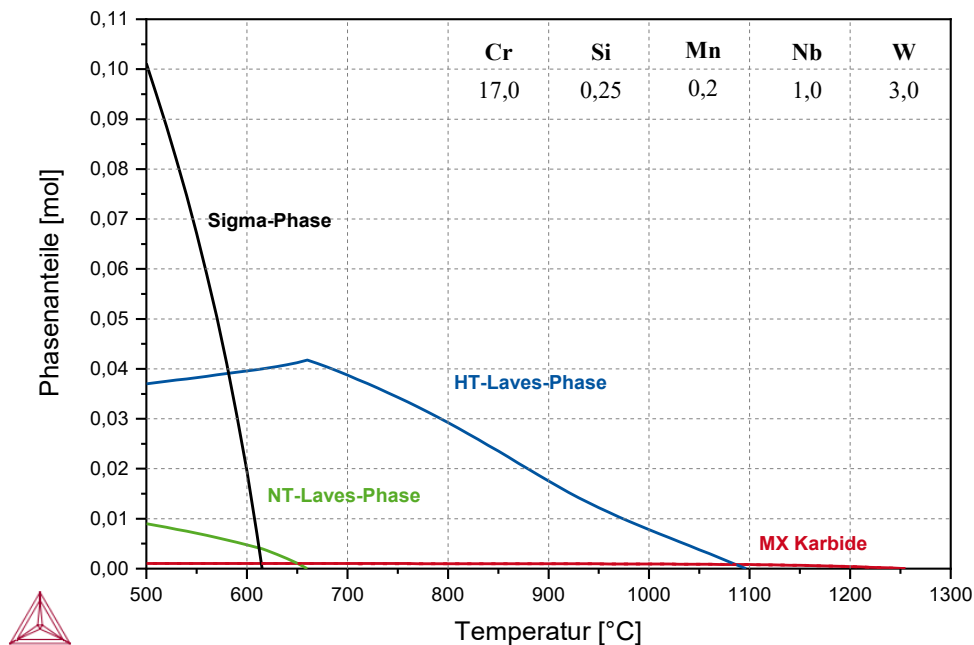


Abb. 7.2: Gleichgewichtsmodellrechnung (ThermoCalc®, Datenbank TCFE8): Phasenanteile in einem Mol der zu entwickelnden ferritischen Stähle des nominalen Legierungskonzeptes in Gew.-%.

Kristallstruktur beider Formen der Laves-Phase identisch (hexagonale C14-Struktur). Sie unterscheiden sich allerdings in der chemischen Zusammensetzung, wie in **Tab. 7.1** zu sehen ist. Die NT-Laves-Phase $(\text{Fe,Si,Cr})_2(\text{Nb,W})$ enthält einen größeren Anteil an Eisen, Niob und Silizium als die HT-Laves-Phase $(\text{Fe,Si,Cr})_2(\text{W,Nb})$, welche im Gegensatz dazu einen größeren Anteil an Wolfram und Chrom aufweist. Infolge dessen ist eine Entwicklung der chemischen Zusammensetzung der Ausscheidungen während der Behandlung zu erwarten; d.h. eine Wolframanreicherung der bereits ausgeschiedenen niobreichen metastabilen NT-Laves-Phase-Partikel [68,83]. Für eine bessere Orientierung wird die Unterscheidung zwischen NT- und HT-Laves-Phase weiter beibehalten.

Tab. 7.1: Gleichgewichtsmodellrechnung (ThermoCalc®, Datenbank TCFE8): Zusammensetzung in Gew.-% der Laves-Phase bei 650 °C des nominalen Legierungskonzeptes in Gew.-%: 17Cr0,2Mn0,25Si1Nb3W.

PHASE	Si	Cr	Nb	W	Fe
NT-Laves-Phase	2,4	2,3	34,7	16,2	44,4
HT-Laves-Phase	0,4	6,8	13,2	44,5	35,1

7.1.2 Legierungselemente

Das Hauptziel der Werkstoffentwicklung, neben der Reduktion der spröden σ -Phase (Fe,Cr) unter 620 °C, war eine Maximierung des Phasenanteils der verfestigenden wolframreichen HT-Laves-Phase bei der angestrebten Einsatztemperatur von 650 °C und gleichzeitig der niobreichen NT-Laves-Phase, um mehrere Keimstellen zu erzeugen und dadurch eine Beschleunigung der Ausscheidungskinetik der HT-Laves-Phase zu gewährleisten. Mittels der Reduktion des Chromgehaltes auf 17 Gew.-% wurde die gewünschte Unterdrückung der σ -Phase-Bildung erreicht. Für die weitere Optimierung der chemischen Zusammensetzung der HiperFer Stähle wurde der Einfluss vor allem der in der Laves-Phase auftretenden Hauptlegierungselemente Wolfram, Niob und Silizium, aber auch der weiteren Legierungselemente Nickel und Bor untersucht. Der Mangangehalt wurde für die Verbesserung des Erzeugungsprozesses auf einen standardverwendeten Wert von 0,2 Gew.-% festgelegt [17]. Die **Abb. 7.3** stellt die Stabilitätsbereiche der jeweiligen Phasen in Abhängigkeit von Temperatur und Wolframgehalt dar. Ein steigender Wolframgehalt erhöht geringfügig die Stabilität der HT-Laves-Phase sowie der σ -Phase. Ein Stabilitätsmaximum der NT-Laves-Phase wird bei 737 °C mit einem Wolframgehalt von 2,3 Gew.-% erreicht. Die angestrebte Einsatztemperatur ist in der Abbildung durch die rote Linie angedeutet und zeigt das relevante Intervall von 1,0 bis 3,7 Gew.-% Wolfram, in welchem die beiden Laves-Phasen gemeinsam auftreten. [84]

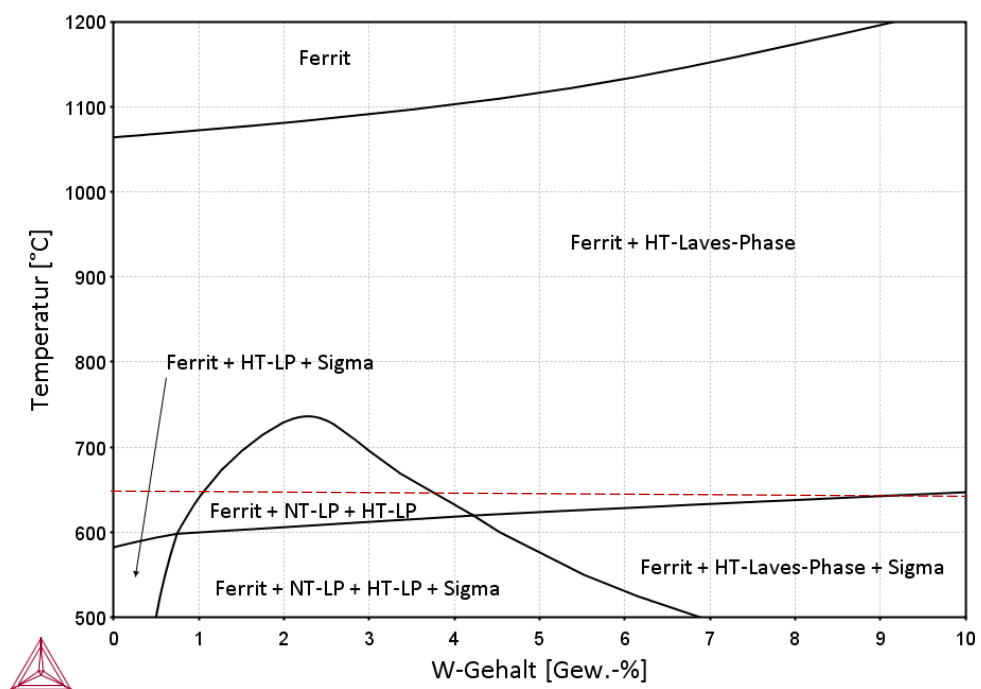


Abb. 7.3: Gleichgewichtsmodellrechnung (ThermoCalc®, Datenbank TCFE8): Phasendiagramm des nominalen Legierungskonzeptes in Abhängigkeit von Wolframgehalt veröffentlicht in [84].

Die Einflusstendenz des Niobs auf die Stabilität der auftretenden Phasen in einem HiperFer Stahl ist mit dem Wolframeinfluss vergleichbar, wie es der **Abb. 7.4** zu entnehmen ist. Der gemeinsame Stabilitätsbereich der beiden Laves-Phasen erreicht sein Maximum bei 734 °C mit einem Niobgehalt von 1,2 Gew.-%. Der Einfluss des steigenden Niobgehaltes auf die Stabilität der σ -Phase ist sehr gering, besonders in dem relevanten Bereich bei Temperatur von 650 °C. Für die Legierungsentwicklung ist dementsprechend das Intervall von 0,7 bis 2,0 Gew.-% Niob von Bedeutung. Die obere Grenze ist durch die sehr niedrige Löslichkeit des Niobs in einem ferritischen Gefüge limitiert.

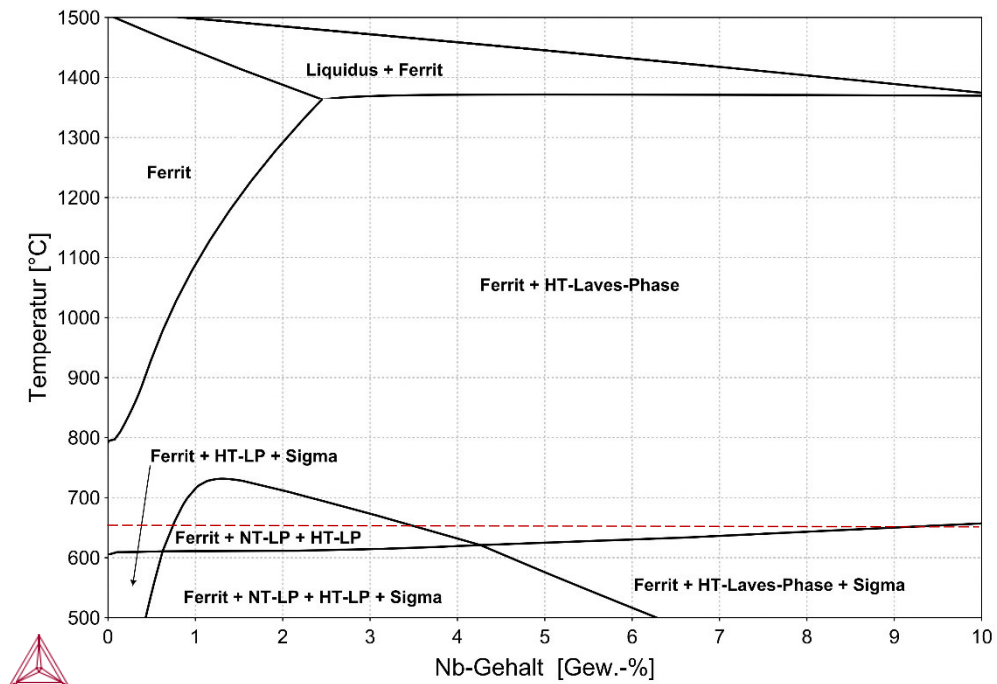


Abb. 7.4: Gleichgewichtsmodellrechnung (ThermoCalc®, Datenbank TCFE8): Phasendiagramm des nominalen Legierungskonzeptes in Abhängigkeit von Niobgehalt.

Der Desoxidationsagent Silizium stabilisiert die unerwünschte spröde σ -Phase, wodurch der Siliziumgehalt bei 650 °C auf einen maximalen Wert von 0,5 Gew.-% eingeschränkt ist. Das Phasendiagramm in der Abhängigkeit vom Siliziumgehalt ist in **Abb. 7.5** dargestellt. Diesem ist zu entnehmen, dass ein steigender Siliziumgehalt die temperaturabhängige Stabilität der beiden Laves-Phasen fördert. Die Einsatztemperatur von 650 °C, angedeutet mit der roten Linie, bestimmt die mögliche Zugabe des Siliziums im Intervall von 0,17 bis 0,5 Gew.-%.

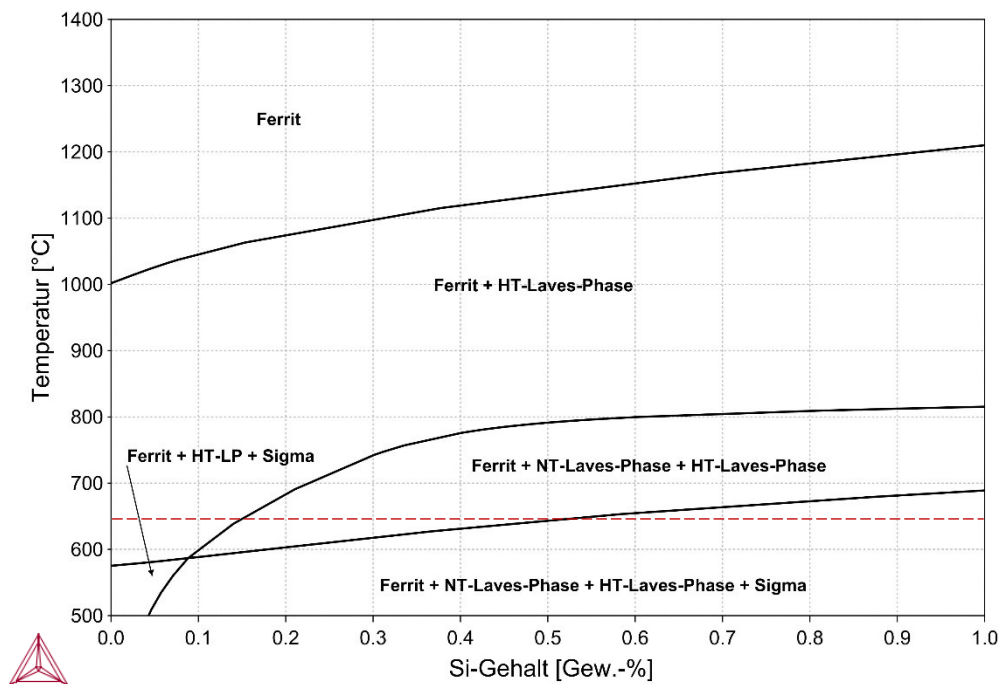


Abb. 7.5: Gleichgewichtsmodellrechnung (ThermoCalc®, Datenbank TCFE8): Phasendiagramm des nominalen Legierungskonzeptes in Abhängigkeit von Siliziumgehalt.

Ein maximaler Phasenanteil der sowohl verfestigenden HT- als auch ausscheidungsfördernden NT-Laves-Phase wurde angestrebt. Aufgrund dessen wurde die Auswirkung der Hauptlegierungselemente auf den Laves-Phasenanteil mittels ThermoCalc® simuliert, um weitere Kontexte berücksichtigen zu können. Die **Abb. 7.6** zeigt die berechneten Phasenanteile der Laves-Phase in Abhängigkeit von Silizium-, Niob- und Wolframgehalt. Übereinstimmend mit dem Silizium-Phasendiagramm in Abb. 5.5 ist 0,17 Gew.-% Silizium nötig, um die NT-Laves-Phase zu bilden. Dadurch tritt eine steile Abnahme des HT-Laves-Phasenanteils ein. Mit dem weiterwachsenden Siliziumgehalt sinkt der Phasenanteil der HT-Laves-Phase mäßig weiter resp. der Anteil der NT-Laves-Phase stetig steigt. Ein Schnittpunkt der Anteile tritt bei einem Siliziumgehalt von 4,7 Gew.-% ein. Der Laves-Phasenanteil in Abhängigkeit vom Niobgehalt besitzt einen Schnittpunkt der schnell abnehmenden HT- und zunehmenden NT-Laves-Phase bei 1,7 Gew.-%. Im Gegensatz zu Niob fördert ein steigender Wolframgehalt den HT- und unterdrückt den NT-Laves-Phasenanteil und weist einen Schnittpunkt bei 1,8 Gew.-% auf. Durch die simulierte Auswirkung der Legierungselemente wurde eine weitere Einschränkung der Gehaltsintervalle für Niob 0,7 - 1,7 Gew.-% resp. für Wolfram 1,8 - 3,7 Gew.-% erreicht.

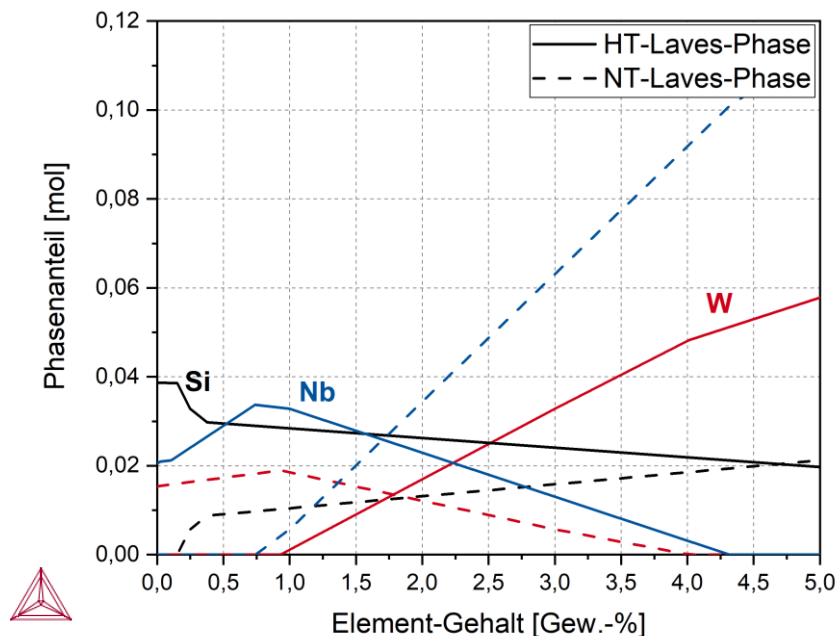


Abb. 7.6: Gleichgewichtsmodellrechnung (ThermoCalc®, Datenbank TCFE8): Phasenanteile der NT- und HT-Laves-Phase in einem Mol in der Abhängigkeit vom Legierungselementengehalt W, Nb und Si.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass niedrige Gehalte von den Legierungselementen Silizium und Niob in den oben festgestellten Intervallen den Phasenanteil der HT-Laves-Phase erhöhen und der NT-Laves-Phase unterdrücken. Wolfram weist eine gegenteilige Wirkung auf, indem der HT-Laves-Phasenanteil bei wachsendem Wolframgehalt markant zunimmt und dementsprechend der NT-Laves-Phasenanteil abnimmt.

Im Rahmen der Legierungsentwicklung wurde zusätzlich zu dem Einfluss der lavesphasenbildenden Legierungselemente (W, Nb, Si) auch die Wirkung des Nickels und Bors anhand der aus der früheren Forschung vorhandenen Legierungen Fe17Cr1Ni0.6Nb2.5W und Fe17Cr0.005B0.6Nb2.3W untersucht. Es wurden Werkstoffpaare mit der möglichst identischen chemischen Zusammensetzung verglichen, um die Wirkung der Zugabe von Nickel und Bor beurteilen

zu können. Für beide Legierungskonzepte wurde der Werkstoff Fe17Cr0.6Nb2.4W als Referenzmaterial gewählt, welches sich außer in der Bor- und Nickel-Zugabe nur um 0,1 Gew.-% im Wolframgehalt unterscheidet.

Generell erhöht das Legierungselement Nickel die Zugfestigkeit, die Streckgrenze sowie die Durchhärtung und Durchvergütung [17] des Werkstoffes. Dieser Austenitbildner erzielt bei 8 Gew.-% Korrosionsbeständigkeit und verringert die A1-Temperatur um 10 °C je 1 Gew.-%. Darüber hinaus führt die Nickelzugabe zu einer Verringerung der Wärmedehnung, wobei der Wärmeausdehnungskoeffizient bei 36 Gew.-% ein Minimum erreicht [17]. Das Legierungselement Nickel wurde aufgrund seiner kornfeinenden Wirkung, sowie der Austenitstabilisierung in hochlegierten Stählen zulegiert.

Die **Abb. 7.7** stellt den Unterschied zwischen den Phasenanteilen des nickelhaltigen (Fe17Cr1Ni0.6Nb2.5W) sowie des nickelfreien (Fe17Cr0.6Nb2.4W) Werkstoffes dar. Die thermodynamische Berechnung bildet den Einfluss der Nickelzugabe auf die Phasenanteile der auftretenden Phasen ab. Das Zulegieren von 1 Gew.-% Nickel führt zu einer Verringerung des σ -Phase-Stabilitätsbereichs um circa 20 °C. Die Wirkung auf die Laves-Phase ist dabei sehr gering. Es kann eine sehr leichte Erhöhung des Phasenanteils der HT-Laves-Phase in dem relevanten Temperaturbereich beobachtet werden.

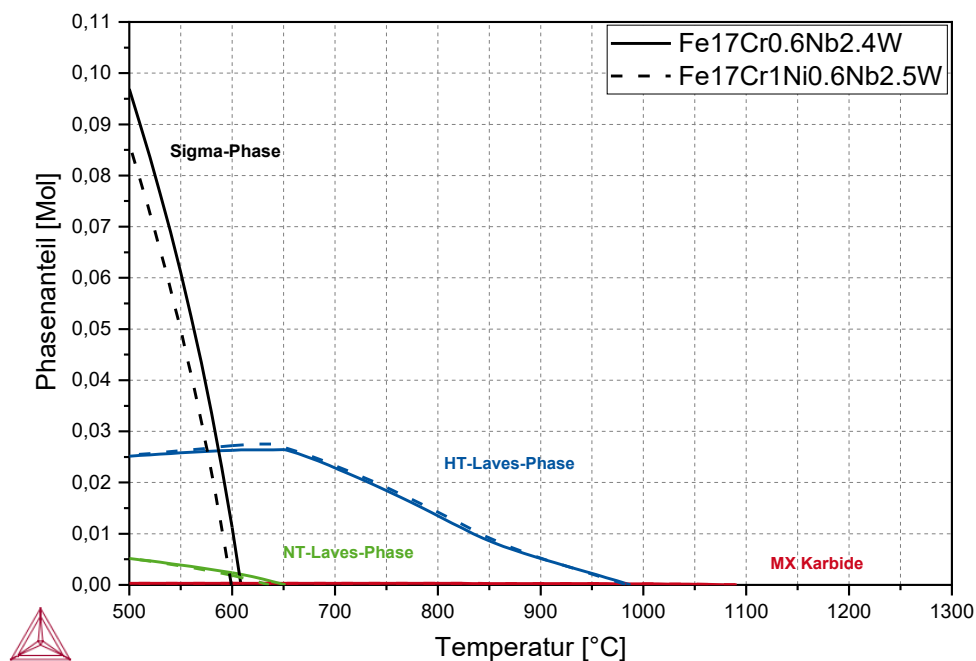


Abb. 7.7: Gleichgewichtsmodellrechnung (ThermoCalc®, Datenbank TCFE8): Phasenanteile in einem Mol des nickelhaltigen Legierungskonzeptes Fe17Cr1Ni0.6Nb2.5W im Vergleich mit dem nickelfreien Werkstoff Fe17Cr0.6Nb2.4W.

Das Borlegierungskonzept beinhaltet 0,005 Gew.-% Bor. Bereits in geringen Mengen verzögert Bor sehr effektiv die Austenitumwandlung in der Ferritstufe [17]. Darüber hinaus fördert Bor die Ausscheidungshärtung und verbessert dadurch die Streckgrenze und Festigkeit. Die Auswirkung der Borzugabe auf die Phasenanteile der anwesenden Phasen in der untersuchten Stahlklasse ist anhand der **Abb. 7.8** ersichtlich. Das Zulegieren von Bor verursacht eine leichte Erhöhung des Phasenanteils der NT-Laves-Phase, während der Phasenanteil der HT-Laves-Phase sowie der σ -Phase unverändert zu sein scheint. Markant ist der Anstieg des Karbid-Phasenanteils bereits bei Borzugabe von 0,005 Gew.-%.

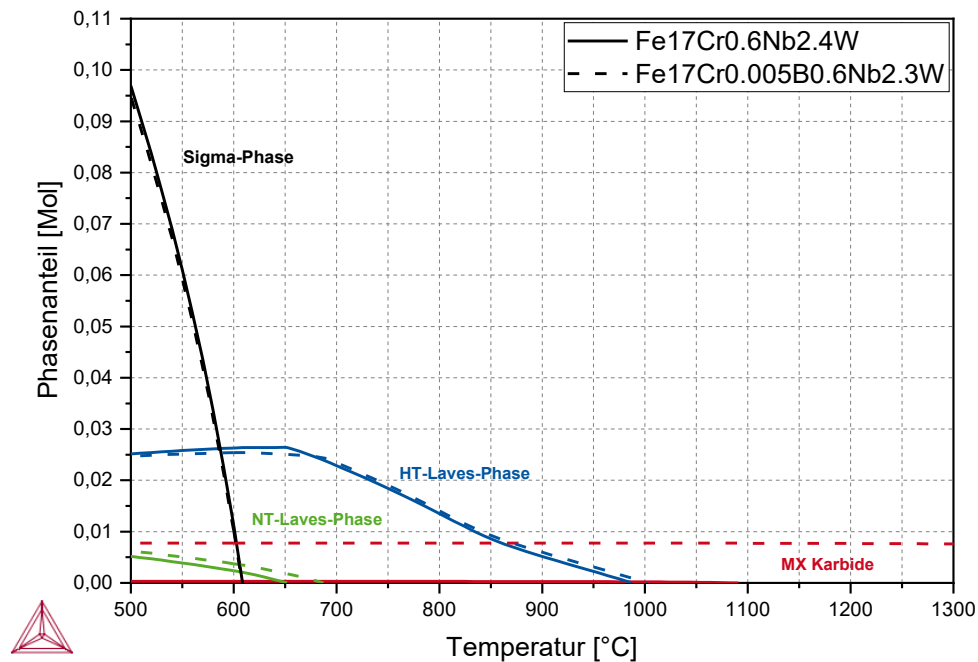


Abb. 7.8: Gleichgewichtsmodellrechnung (ThermoCalc®, Datenbank TCFE8): Phasenanteile in einem Mol des borhaltigen Legierungskonzeptes Fe17Cr0,005B0.6Nb2.3W im Vergleich mit dem borfreien Werkstoff Fe17Cr0.6Nb2.4W.

7.1.3 Modelllegierungen

Im Rahmen der Werkstoffentwicklung wurden sowohl bereits präsentierte thermodynamische ThermoCalc® Gleichgewichtsmodellberechnungen, als auch in Kapitel 7.4 zusammengefasste Voruntersuchungen in Betracht gezogen. Basierend auf den erreichten Ergebnissen wurden zwei Modelllegierungen entworfen. Um einen möglichst hohen HT-Laves-Phasenanteil und gleichzeitig einen ausreichenden NT-Laves-Phasenanteil zu erzielen, wurde der Siliziumgehalt auf 0,25 Gew.-% und der Niobgehalt auf 1,0 Gew.-% festgesetzt. Weitere Konzepte mit Nickel- und Borzugabe haben sich als nicht zielführend herausgestellt. In Hinsicht darauf, dass Wolfram das Hauptlegierungselement für die Bildung und den Phasenanteil der HT-Laves-Phase ist, wurde beschlossen, den Einfluss des Wolframgehaltes auf das Ausscheidungsverhalten zu untersuchen. Daher wurden zwei Modelllegierungen mit einem niedrigeren Wolframgehalt von 2,6 Gew.-% (Fe17Cr2.6W) und einem höheren Wolframgehalt von 3,6 Gew.-% (Fe17Cr3.6W) erzeugt (Kapitel 5.2). Der Chrom- und Mangangehalt wurde nicht verändert. Die komplette nominale chemische Zusammensetzung der erzeugten Stähle ist in **Tab. 7.3** dargestellt.

Tab. 7.3: Nominale chemische Zusammensetzung der erzeugten Stähle in Gew.-%.

WERKSTOFF	Si	Mn	Cr	Nb	W	Fe
Fe17Cr2.6W	0,25	0,2	17,0	1,0	2,6	R
Fe17Cr3.6W	0,25	0,2	17,0	1,0	3,6	R

Anhand der nominalen chemischen Zusammensetzung und einem Kohlenstoffgehalt von 0,003 Gew.-% wurde eine thermodynamische Gleichgewichtsberechnung mit der ThermoCalc® Datenbank TCFE8 durchgeführt, um den Phasenanteil und die genauere Auflösungstemperatur aller auftretenden Phasen in beiden Modelllegierungen zu simulieren. Diese Ergebnisse sind im Diagramm in **Abb. 7.9** dargestellt. Ein starker Einfluss des Wolframs ist zu beobachten. Bereits eine Gehaltserhöhung um 1 Gew.-% steigert den Phasenanteil der HT-Laves-Phase deutlich. Der angestrebte maximale HT-Laves-Phasenanteil im gewünschten Temperatureinsatzbereich von 620 °C bis 700 °C wurde mit der nominalen chemischen Zusammensetzung erreicht. Wie erwartet, sinkt der NT-Laves-Phasenanteil mit einem höheren Wolframgehalt. Die berechneten Auflösungstemperaturen der

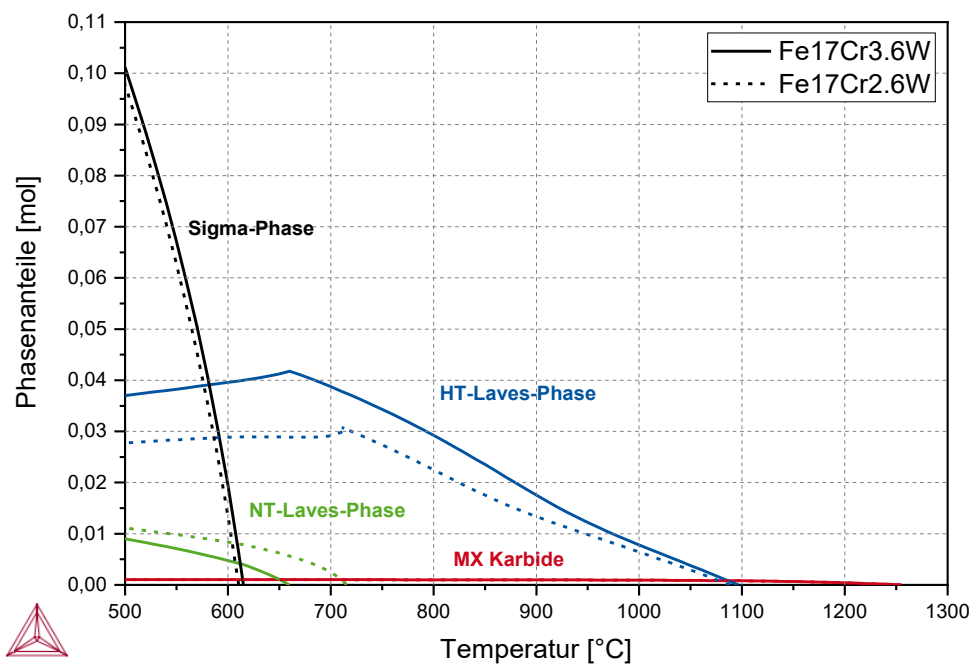


Abb. 7.9: Gleichgewichtsmodellrechnung (ThermoCalc®, Datenbank TCFE8): Phasenanteile in einem Mol der hergestellten hochwarmfesten ferritischen Stähle mit der nominalen Zusammensetzung in Gew.-% 17,0 Cr 0,2 Mn 0,25 Si 1,0 Nb 2,6 und 3,6 W veröffentlicht in [84].

jeweiligen Phasen sind in **Tab. 7.4** zusammengefasst. Der Tab. 7.4 ist zu entnehmen, dass oberhalb der Temperatur von 615 °C die unerwünschte spröde σ -Phase nicht stabil ist. Die Einsatztemperatur von 650 °C liegt sehr nah an der Auflösungstemperatur der NT-Laves-Phase des Werkstoffes Fe17Cr3.6W. Die verfestigende HT-Laves-Phase besitzt in beiden Modelllegierungen eine sehr hohe Stabilität bis ca. 1100 °C. Trotz eines sehr geringeren Kohlenstoffgehaltes von 0,003 Gew.-% treten laut der thermodynamischen Berechnungen äußerst stabile MX-Karbide in beiden Werkstoffen auf, allerdings in einer unerheblichen Menge.

Tab. 7.4: Gleichgewichtsmodellrechnungen (ThermoCalc®, Datenbank TCFE8): Auflösungstemperaturen in °C der auftretenden Phasen in Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W.

WERKSTOFF	σ -Phase	NT-Laves-Phase	HT-Laves-Phase	MX Carbide
Fe17Cr2.6W	609	714	1 086	1 254
Fe17Cr3.6W	614	654	1 094	1 255

Die Gefügeeinstellung durch eine thermomechanische Behandlung benötigt einen ausscheidungsfreien Ausgangszustand der Mikrostruktur. Da die thermodynamischen Berechnungen als nicht verlässlich eingestuft werden können, war es notwendig die tatsächlichen Auflösungstemperaturen der anwesenden Laves-Phase-Partikel experimentell zu bestimmen (Kapitel 7.3). Dennoch stellen die berechneten Werte einen wertvollen Ausgangspunkt für die Auflösungsversuche dar, um die tatsächliche Auflösungstemperatur der HT-Laves-Phase zu ermitteln.

7.2 AUSGANGSZUSTAND

Die Mikrostruktur bestimmt maßgeblich die Auswirkung der anschließenden Behandlung und dadurch die Eigenschaften des Werkstoffes, weshalb im folgenden Kapitel die Mikrostruktur der hergestellten Stähle vorgestellt wird. Das Ausgangsgefüge der untersuchten Werkstoffe nach der Herstellung wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM-BSE) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX) ermittelt. Die Ausgangsmikrostruktur der Legierungen Fe17Cr2.6 und Fe17Cr3.6W ist in einem polierten Zustand repräsentativ in **Abb. 7.10** dargestellt. In allen Werkstoffen liegt eine voll-ferritische Matrix mit vereinzelt vorhandenen nichtmetallischen Einschlüssen im Korninneren und mit häufigen unterschiedlich groben Ausscheidungen vor. Die Korngröße der Werkstoffe befindet sich im Bereich von 700 - 2200 μm . Der Werkstoff Fe17Cr2.6W weist feinere Ausscheidungen ($< 1 \mu\text{m}$) als der Werkstoff Fe17Cr3.6W ($< 5 \mu\text{m}$) auf. Generell bilden sich die Ausscheidungen auf den Korngrenzen in einer deutlich feineren Form als in dem Korninneren.

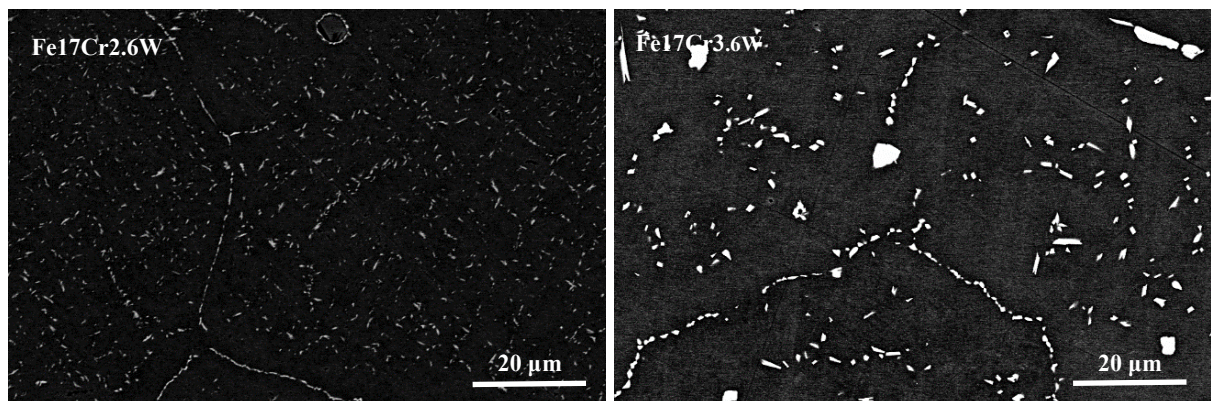
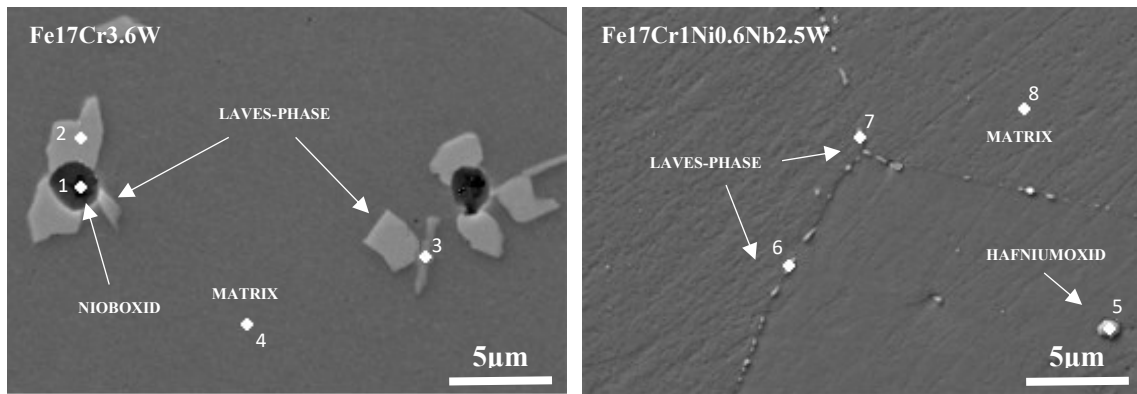


Abb. 7.10: Ausgangsmikrostruktur der Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W:
REM-BSE-Aufnahme, poliert, 1000-fache Vergrößerung.

Mittels der chemischen Analyse EDX, wie die **Abb. 7.11** repräsentativ für die Werkstoffe Fe17Cr3.6W und Fe17Cr1Ni0.6Nb2.5W darstellt, wurden die auftretenden nichtmetallischen Einschlüsse unter der Nr. 1 als Nioboxide identifiziert; die chemische Zusammensetzung ist der Tabelle in derselben Abbildung 7.11 zu entnehmen. In Werkstoffen mit einer Verunreinigung von Hafnium wurden dementsprechend Hafniumoxide (Nr. 5) gefunden. Neben den Oxiden liegen Ausscheidungen, in der Abbildung unter den Nr. 2, 3 und 6, 7 vor. Diese weisen einen hohen Gehalt an Chrom, Eisen, Niob und Wolfram, sowie einen erhöhten Siliziumgehalt auf. Anhand der EDX-Analyse können diese als erwartete intermetallische Laves-Phase mit der $(\text{Fe},\text{Si},\text{Cr})_2(\text{Nb},\text{W})$ -Zusammensetzung festgestellt werden. Die chemische Zusammensetzung der vorliegenden Laves-Phase-Partikel, welche sich während des Schmiedeprozesses bei der Halbzeug-Erzeugung ausgeschieden haben, stimmt mit den Modellrechnungen tendenziell überein. Zuletzt unter den Nummern 4 und 8 ist in der Tabelle die chemische Zusammensetzung der Matrix des jeweiligen Werkstoffes Fe17Cr3.6W sowie Fe17Cr1Ni0.6Nb2.5W erwähnt.



ELEM.	1	2	3	4	5	6	7	8
O	15,54	0,96	0,92	0,46	11,14	-	-	-
Si	0,13	0,72	0,79	0,22	-	0,97	0,47	0,24
Cr	13,08	8,27	8,46	17,40	4,37	11,39	12,63	17,38
Mn	2,68	0,30	0,15	0,41	2,68	0,28	0,17	0,31
Fe	25,75	44,51	44,43	76,91	17,85	54,71	56,32	76,34
Ni	-	-	-	-	0,13	0,92	0,80	1,16
Nb	40,24	25,68	25,66	0,45	40,24	18,32	15,02	0,58
Hf	-	-	-	-	54,57	-	-	-
W	0,95	19,33	19,22	4,05	0,95	13,69	13,87	3,83

Abb. 7.11: REM-SE-Aufnahme der Fe17Cr3.6W und Fe17Cr1Ni0.6Nb2.5W, poliert, 4000-fache Vergrößerung
REM-EDX-Analyse der nichtmetallischen Einschlüsse (1,5), der Ausscheidungen (2,3,6,7) und der Matrix (4,8) in Gew.-%;

7.3 AUFLÖSUNGSVERSUCHE

Um das Auflösungsverhalten der Ausscheidungen im Vorfeld der thermischen oder thermomechanischen Behandlung zu untersuchen, wurden Auflösungsversuche im Dilatometer bei unterschiedlichen Glühtemperaturen durchgeführt. Für diese Versuche wurde der höchst legierte Werkstoff Fe17Cr1Nb3.7W verwendet. Diese Legierung weist laut der thermodynamischen Berechnungen, aufgrund des hohen Niob- sowie Wolframgehaltes, die stabilsten Laves-Phase-Ausscheidungen auf. Anhand der Gleichgewichtsmodellrechnungen mittels des Softwaretools ThermoCalc® wurden die Phasenanteile und ihre Auflösungstemperaturen anhand der chemischen Zusammensetzung thermodynamisch berechnet (vgl. Abb. 7.9). Die in der Versuchsdurchführung aufgelisteten Versuchsparameter und die dargestellte Prozessroute der Auflösungsversuche (Kapitel 6.2) basieren auf den berechneten Auflösungstemperaturen der Laves-Phase, die in der Tab. 7.4 zusammengefasst sind.

Zur Detektion der von dem Herstellungsprozess gebliebenen Primär-Laves-Phase-Partikel wurde das lösungsgeglühte Gefüge mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Mikrostruktur des Werkstoffes Fe17Cr1Nb3.7W nach unterschiedlichen Auflösungsglühvorgängen ist beispielweise in **Abb. 7.12** zu sehen. Die mittels der Software ThermoCalc® berechnete Auflösungstemperatur der Laves-Phase beträgt 1100 °C. Nach 20 min Lösungsglühen bei dieser Temperatur liegen immer sehr

viele Laves-Phase-Ausscheidungen mit verschiedenen Größen zwischen 1 und 6 μm vor. Bei Erhöhung der Glüh­temperatur auf 1150 °C und 1175 °C kommt es zur Auflösung der meisten Laves-Phase-Partikel. Es verbleiben jedoch weiterhin etliche Ausscheidungen mit Größen bis zu 4 μm auch nach 60 min Glühdauer (vgl. Abb. 7.12). Weitere Auflösung der primären Partikel wurde bei der Lösungstemperatur von 1200 °C nach 40 min Glühen beobachtet (Abb. 7.12 unten rechts). Durch diesen 40 min Auflösungs­glühvorgang bei 1200 °C wurde ein ausscheidungs­freies Gefüge erreicht, wobei vereinzelte Ausscheidungen von der Größe bis zu 1 μm weiterhin vorhanden sind. Die folgende Verlängerung des Lösungs­glühens hat nicht mehr zur Auflösung der anwesenden Ausscheidungen geführt. Die durch die Versuche bestimmte Auflösungstemperatur von 1200 °C liegt im Vergleich zu den thermodynamisch berechneten Werten ungefähr um 100 °C höher.

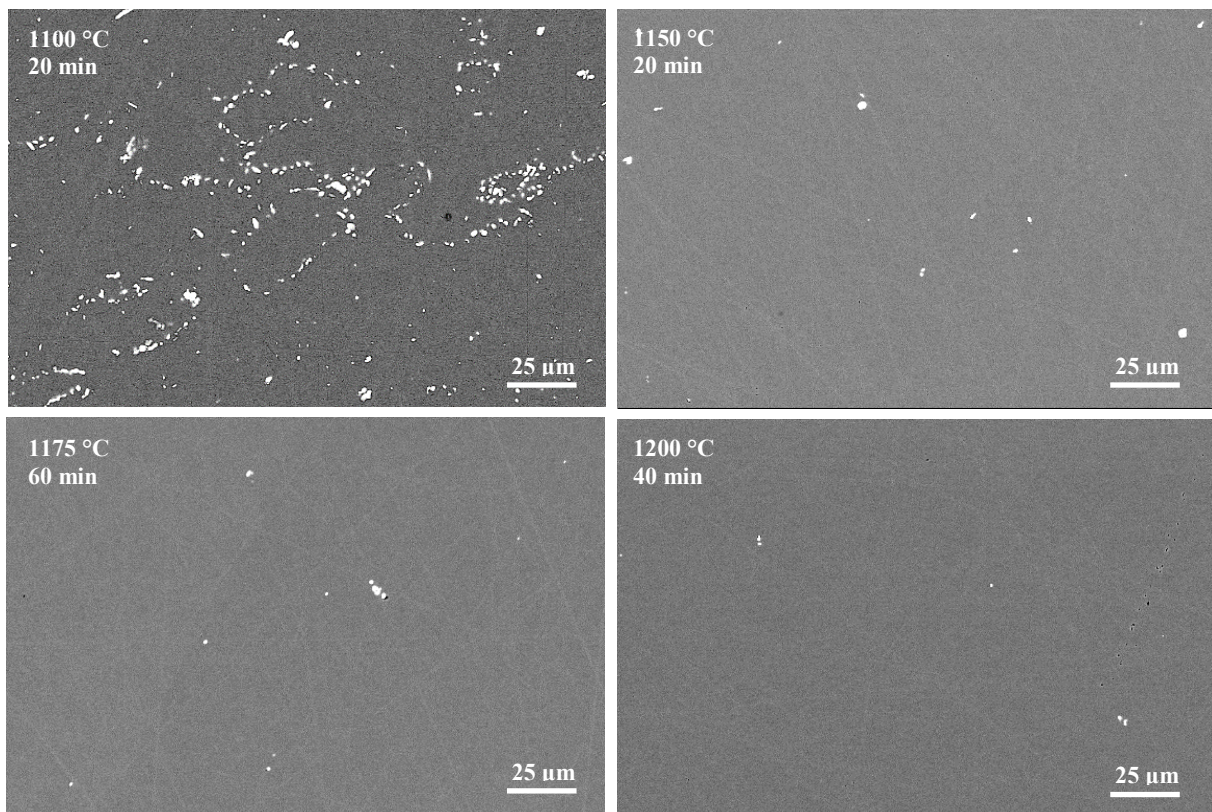


Abb. 7.12: Auflösungs­glühversuche des Werkstoffes Fe17Cr1Nb3.7W:
REM-BSE-Aufnahme, poliert, 500-fache Vergrößerung.

Zusätzlich zu den Auflösungsversuchen erfolgte die Untersuchung der Korngrößenentwicklung der ferritischen Matrix in Abhängigkeit der Lösungs­glüh­temperatur und der Dauer des Lösungs­glühens. Alle untersuchten Legierungen wiesen bereits im Ausgangszustand (nach der Herstellung) eine für voll-ferritische HiperFer Stähle typische hohe Korngröße auf. Übereinstimmend mit der Anordnung der Auflösungs­glühzustände des Werkstoffes Fe17Cr1Nb3.7W in der Abb. 7.12 ist die Entwicklung der Korngröße desselben Werkstoffes in **Abb. 7.13** repräsentativ dargestellt. Wie der Abbildung entnommen werden kann, weist die nach dem Auflösungs­glühen erreichte Mikrostruktur eine mit steigender Glüh­temperatur stärkere Neigung zum Kornwachstum auf. Im Allgemeinen kann eine markant inhomogene Korngröße des ferritischen Gefüges in einem Bereich von 800 bis 2500 μm beobachtet werden.

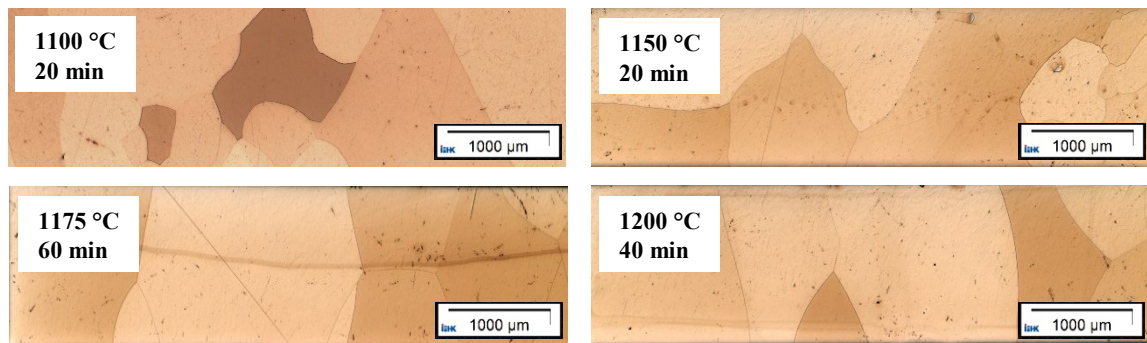


Abb. 7.13: Korngrößenentwicklung nach Auflösungsglühen im Werkstoff Fe17Cr1Nb3.7W:
LOM-Aufnahme, Nital-Ätzung, 25-fache Vergrößerung.

7.4 VORUNTERSUCHUNG DES AUSSCHIEDUNGSVERHALTENS

Um die ersten Kenntnisse über thermisch und verformungsinduziertes Ausscheidungsverhalten und die Ausscheidungsneigung der jeweiligen Legierungskonzepte zu gewinnen, wurden Voruntersuchungen an den von früherer Forschung verbliebenen hochchromhaltigen ferritischen Werkstoffen durchgeführt. Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Stähle ist der Tab. 5.1 der Werkstoffbeschreibung zu entnehmen. Nach den sowohl thermischen als auch thermomechanischen Behandlungen wurde die erreichte Mikrostruktur anhand von REM-Aufnahmen hinsichtlich variierender Behandlungsparameter verglichen.

7.4.1 Thermisch induzierte Ausscheidung

Die erste Annäherung der Ausscheidungsneigung für die ausgewählten Legierungskonzepte mit einer Zugabe von Niob, Wolfram, Nickel und Bor wurde anhand von Dilatometer-Glühversuchen an kleinen Flachproben beurteilt, deren Durchführung in Kapitel 6.1 beschrieben wurde. Dabei wurde der Einfluss der Glüh Temperatur (700 °C, 800 °C und 900 °C) und der Haltedauer (1800 s und 3600 s) auf das Ausscheidungsverhalten der verfestigenden Laves-Phase des jeweiligen Legierungskonzeptes untersucht.

Die **Abb. 7.14** zeigt die erreichten Ausscheidungszustände in Abhängigkeit von Glüh Temperatur und Haltedauer anhand des Materials Fe17Cr1Nb3.7W. Das dargestellte Verhalten in Abhängigkeit der Glüh Temperatur und der Glühdauer wurde in allen untersuchten Legierungskonzepten vergleichbar beobachtet. Das Legierungskonzept Fe17Cr1Nb3.7W weist den höchsten Niob- und Wolframgehalt und dadurch die größte Neigung zur Laves-Phase-Ausscheidung auf. Die Erhöhung des Niob- sowie Wolframgehaltes von 0,6 auf 1,0 Gew.-% resp. von 2,4 auf 3,7 Gew.-% führte erwartungsgemäß zu einer dichteren Ausscheidung. Generell bilden sich feine, rundliche, dicht aneinander liegende Ausscheidungen an den Korngrenzen. Die Laves-Phase-Partikel im Korninneren liegen wesentlich größer und in einer stabähnlichen, sowie blockigen Form vor. Im Fall der Glühdauer von 1800 s kann eine starke Ausscheidung an Subkorngrenzen beobachtet werden. Eine Erhöhung der Glüh Temperatur von 700 °C auf 800 °C impliziert eine Ausscheidung in einem größeren Ausmaß, d.h. mit einer Erhöhung des Laves-Phase-Flächenanteils von 18,9 % auf 25,3 %. Eine weitere Steigerung der Auslagerungstemperatur auf 900 °C verursacht eine Vergrößerung der Laves-Phase mit einem finalen Flächenanteil von 15,1 %. Wie der Abbildung 7.14 (rechte Spalte) zu entnehmen ist, führt eine Verdoppelung der Auslagerungszeit zu einer sehr markanten Vergrößerung der anwesenden Laves-Phase-Partikel in einer ausgeprägten stabförmigen Form und dadurch zu einer Verringerung des Laves-Phase-Anteils auf den Wert von ungefähr 6 %.

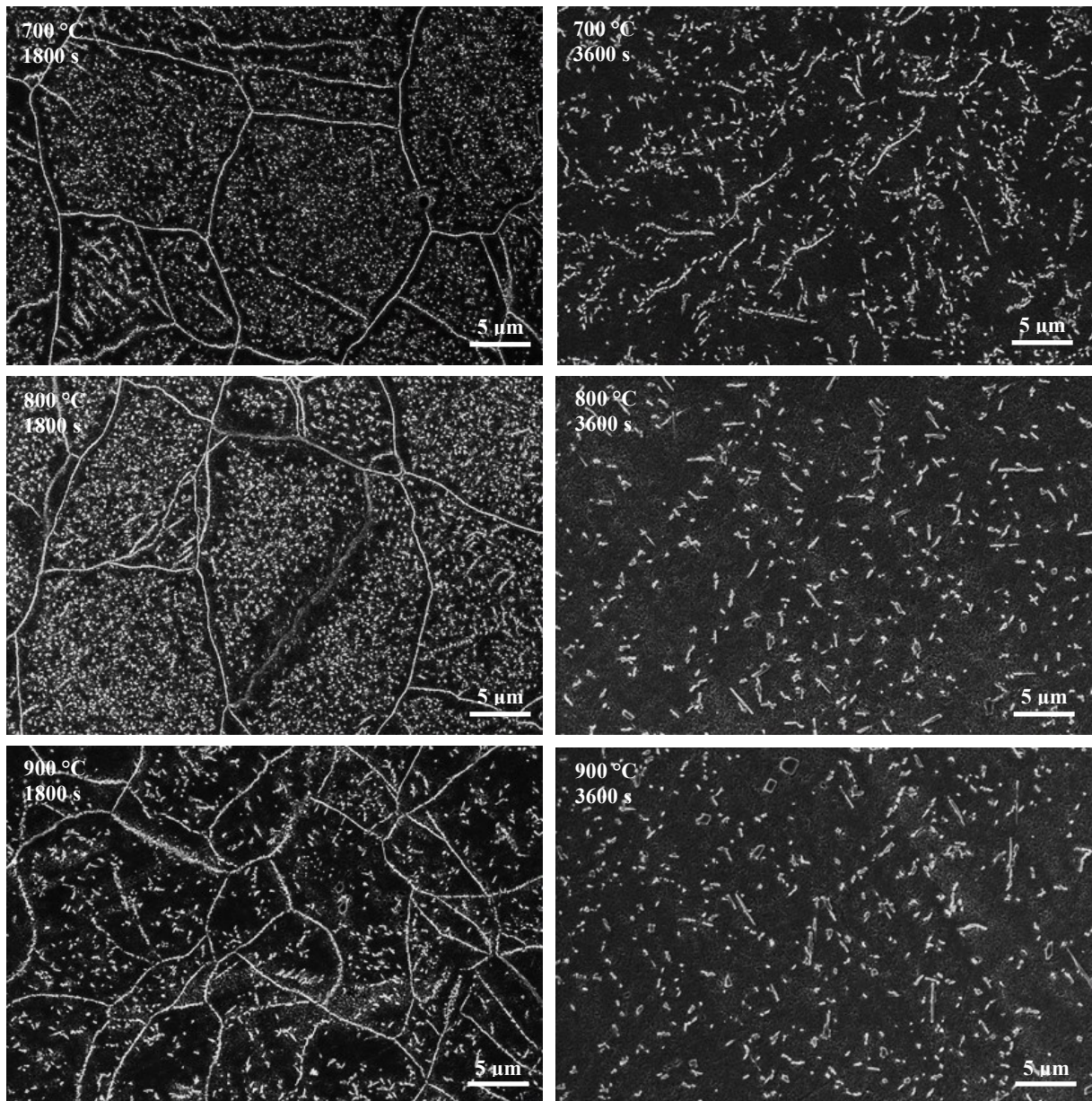


Abb. 7.14: Isotherme Auslagerung des Werkstoffes Fe17Cr1Nb3.7W:
REM-BSE-Aufnahme, poliert, 2000-fache Vergrößerung.

Die **Abb. 7.15** zeigt die komplette Partikelgrößenverteilung des Werkstoffes Fe17Cr1Nb3.7W in Abhängigkeit der variierten Glüh Temperatur. Die dargestellten Histogramme sind Ergebnisse der Partikelanalyse mittels der Software ImageJ der vorliegenden REM-Mikrostrukturaufnahmen. Wie bereits erwähnt, wurden aufgrund der zu nah aneinander liegenden Partikel an den Korngrenzen lediglich die Ausscheidungen im Korninneren analysiert. Der mittlere Partikeldurchmesser von 204 nm entspricht der Glüh Temperatur von 700 °C. Mit der Erhöhung auf eine Glüh Temperatur von 800 °C erhöht sich auch leicht die mittlere Partikelgröße auf einen Wert von 219 nm. Die isotherme Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 900 °C verursacht eine markante Vergrößerung der Laves-Phase mit einem finalen mittleren Durchmesser von 383 nm. Die Ergebnisse der Partikelanalyse stimmen mit den beobachteten Mikrostrukturaufnahmen überein.

Der Werkstoff Fe17Cr1Nb3.7W weist die besten erreichten Ausscheidungszustände unter allen untersuchten Legierungen auf. Die thermische Behandlung mit einer Glühdauer von 1800 s und einer

Temperatur von 800 °C erzielt die dichteste und gleichzeitig feine Ausscheidung mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 219 nm. Für die folgende Beurteilung jeweiliger Legierungskonzepte werden Zustände bei diesen Parametern der thermischen Behandlung dargestellt.

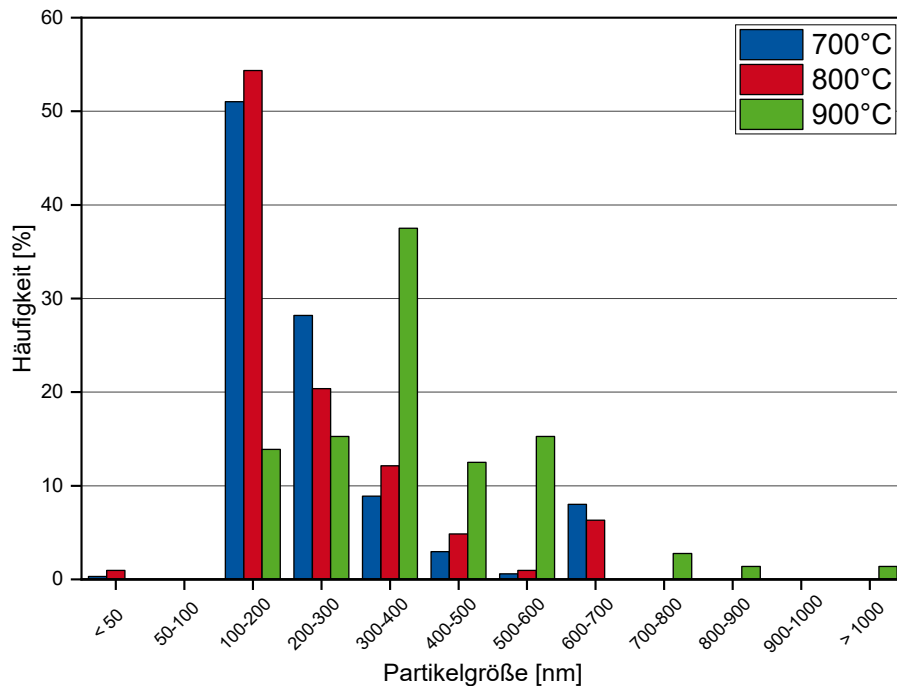


Abb. 7.15: Partikelgrößenverteilung der Laves-Phase im Korninneren in Abhängigkeit von Glüh Temperatur mit einer Glühdauer von 1800 s für die Legierung Fe17Cr1Nb3.7W.

Um die Wirkung des Legierens mit Nickel bewerten zu können, sind in der **Abb. 7.16** die durch Glühen bei 800 °C für 1800 s erhaltenen Mikrostrukturen des nickelfreien Werkstoffes Fe17Cr0.6Nb2.4W und des nickelhaltigen Werkstoffes Fe17Cr1Ni0.6Nb2.5W dargestellt. Ein vergleichbares Ausscheidungsverhalten zu dem Werkstoff Fe17Cr1Nb3.7W kann beobachtet werden. Feine globulare Partikel schieden sich an den Korngrenzen aus, während sich eckige und stabförmige Ausscheidungen im Korninnerem befinden. Die nickelhaltige Legierung Fe17Cr1Ni0.6Nb2.5W weist die Ausscheidung an Subkorngrenzen auf. Eine Zugabe von Nickel resultierte in einer leichteren Phasenanteilerhöhung von 5,8 % (0 Gew.-% Nickel) auf 8,2 % (1 Gew.-% Nickel). An dieser Stelle ist es wichtig auch den um 0,1 Gew.-% höheren Wolframgehalt der nickelhaltigen Legierung zu erwähnen.

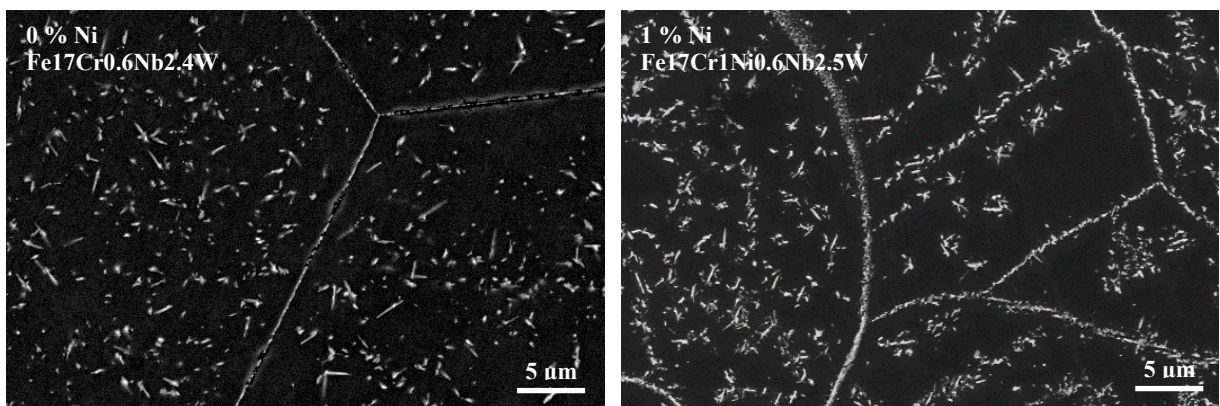


Abb. 7.16: Isotherme Auslagerung bei 800 °C für 1800 s in Abhängigkeit von der Nickelzugabe: REM-BSE-Aufnahme, poliert, 2000-fache Vergrößerung.

Entsprechend den Mikrostrukturaufnahmen in Abb. 7.16 und der Partikelgrößenverteilung in der **Abb. 7.17** kann festgestellt werden, dass der nickelhaltige Werkstoff infolge der identischen Glühbehandlung Laves-Phase-Partikel in einer gröberen Form mit einem mittleren Durchmesser von 448 nm ausscheidet. Im Gegensatz dazu weist der Werkstoff Fe17Cr0.6Nb2.4W, ohne Nickelzugabe, eine feinere Ausscheidung mit einer mittleren Partikelgröße von 291 nm auf.

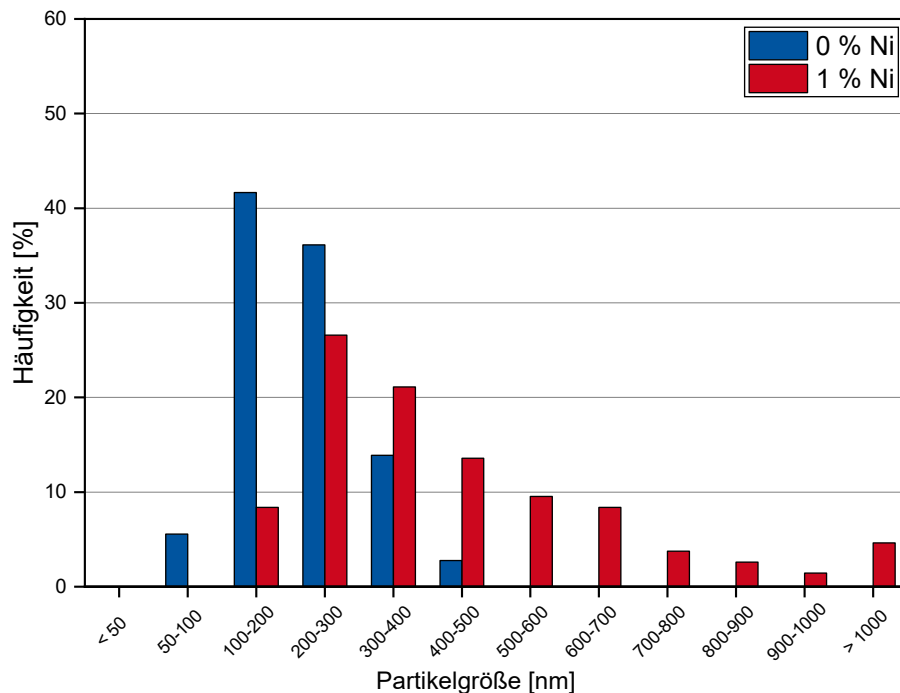


Abb. 7.17: Partikelgrößenverteilung der Laves-Phase im Korninneren nach einer Glühbehandlung bei 800 °C für 1800 s in Abhängigkeit von 1 Gew.-% Nickelzugabe.

Die Auswirkung der Borzugabe anhand der Legierungen Fe17Cr0.6Nb2.4W (0 Gew.-% Bor) und Fe17Cr0.005B0.6Nb2.3W (0,005 Gew.-% Bor) ist **Abb. 7.18** zu entnehmen. Eine homogene Laves-Phase-Ausscheidung nach einer Wärmebehandlung bei 800 °C für 1800 s ist nicht in dem borhaltigen Werkstoff vorhanden. Erst infolge einer Erhöhung der Glühtemperatur auf 900 °C konnten homogen verteilte Laves-Phase-Partikel mit einem hohen mittleren Durchmesser von 1055 nm und einem gesamten Phasenanteil von 5,2 % beobachtet werden.

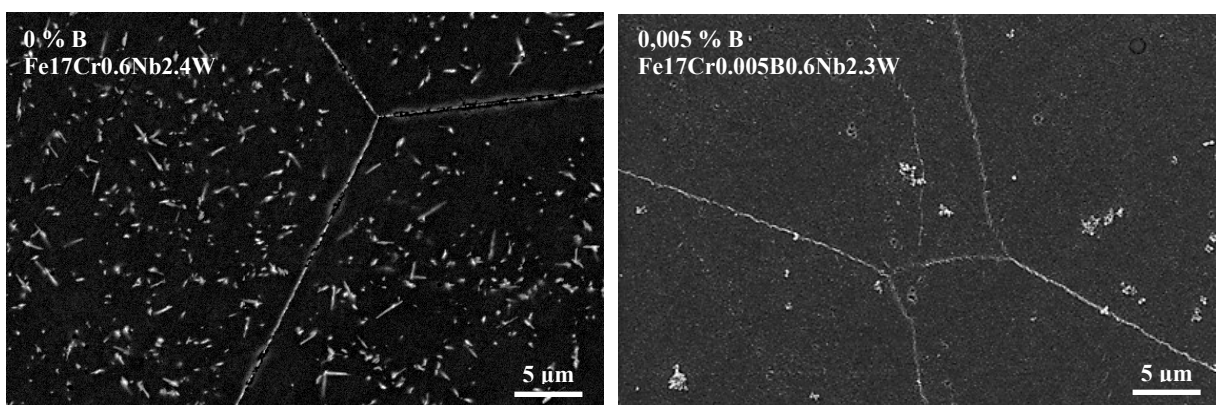


Abb. 7.18: Isotherme Auslagerung bei 800 °C für 1800 s in Abhängigkeit von Borzugabe: REM-BSE-Aufnahme, poliert, 2000-fache Vergrößerung.

7.4.2 Verformungsinduzierte Ausscheidung

Die isotherme Auslagerung zeigt einen starken Einfluss auf das Ausscheidungswachstum und die Vergrößerung. Darauf basierend wurde Rücksicht auch bei der thermomechanischen Behandlung in einer Form von isothermer Auslagerung nach dem Umformen vorgenommen. Durch eine thermomechanische Behandlung wird eine höhere Versetzungsdichte im Werkstoff erzielt. Versetzungen dienen als heterogene Keimstellen für die Ausscheidungen, weswegen die Umformung zu einer Beschleunigung der Ausscheidungsvorgänge und einer Verfeinerung der Ausscheidungen führt. An Korngrenzen ist die Diffusionsgeschwindigkeit erhöht, daher findet die Keimbildung dort bevorzugt statt. In der Nähe von Korngrenzen entsteht infolge dessen eine Verarmung von Legierungselementen und eine Erschwerung der Keimbildung. Dies verursacht die Bildung von ausscheidungsfreien Zonen in der Nähe der Korn- und Subkorn Grenzen. Die Stauchversuche wurden entsprechend der Prozessroute in Kapitel 6.1 am Dilatometer durchgeführt.

Die Eignung der Legierungskonzepte für die verformungsinduzierte Ausscheidung und der Einfluss der Umformparameter auf das Ausscheidungsverhalten wurden in erster Linie anhand der lichtmikroskopischen Gefüge-Aufnahmen nach der LB-Ätzung beurteilt. Die feinste und dichteste Ausscheidung wurde wie erwartet mit dem hochwolframhaltigem Werkstoffkonzept Fe17Cr1Nb3.7W erreicht. Anhand dieser Legierung wird im Folgenden das Ausscheidungsverhalten in Abhängigkeit von Umformparametern repräsentativ für alle Legierungskonzepte vorgestellt. Der **Abb. 7.19** ist der Einfluss der Umformtemperatur mit einem konstanten Umformgrad von 0,5 sowie einer isothermen Auslagerung von 60 s nach dem Umformen zu entnehmen. Bei einer Umformtemperatur von 800° C scheiden sich die Laves-Phase-Partikel in einer sehr dichten und feinen (< 300 nm) Form aus. Die Ausscheidungen können im Korninneren, sowie auf den Korn- und Subkorn Grenzen beobachtet werden. In der Nähe der Korn- und Subkorn Grenzen befinden sich die oben erwähnten ausscheidungsfreie Zonen. Die Erhöhung der Umformtemperatur führt zu einer Vergrößerung der Laves-Phase. Dies ist besonders markant auf den Korngrenzen.

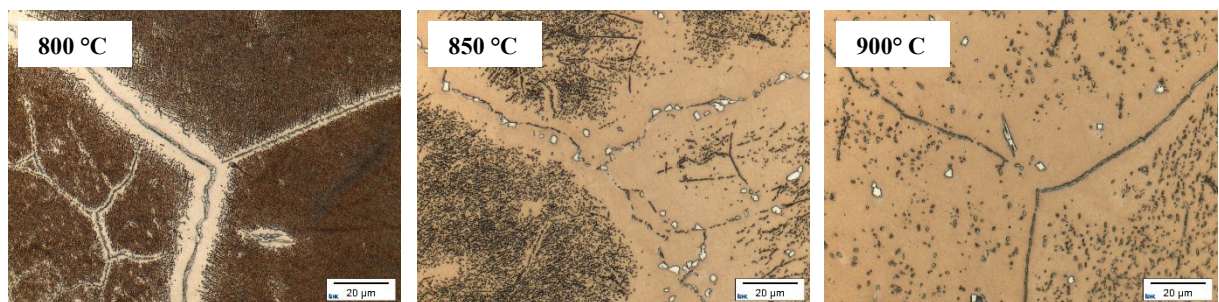


Abb. 7.19: Einfluss der Umformtemperatur im Werkstoff Fe17Cr1Nb3.7W bei Umformgrad von 0,5 und isothermer Auslagerung nach Umformung von 60 s:
LOM-Aufnahme, LB-Ätzung, 1000-fache Vergrößerung.

Das Ausscheidungsverhalten der Laves-Phase in Abhängigkeit vom Umformgrad und der isothermen Auslagerung ist anhand einer konstanten Umformtemperatur von 800° C in **Abb. 7.20** dargestellt. Um den Einfluss dieser Umformparameter auf das Ausscheidungsverhalten zu untersuchen, wurden Dilatometer-Stauchversuche mit den drei unterschiedlichen Umformgraden 0,25, 0,5 und 1,0 und den zwei Auslagerungszeiten von 60 s und 1800 s durchgeführt. Eine Warmumformung führt im Vergleich zu einer rein thermischen Behandlung zu einer Erhöhung der Ausscheidungsichte und einer Verfeinerung der Laves-Phase-Partikel. Mit einer zunehmenden Umformung (Umformgrad von 0,5 und 1,0) bilden sich im Korninneren Verformungsbänder, an den sich die Laves-Phase-Partikel bevorzugt ausscheiden. Dies verursacht die bemerkbare linienförmige Anordnung der Laves-Phase-

Ausscheidungen. Im Werkstoff Fe17Cr1Nb3.7W ist eine Bildung von Subkorn Grenzen bei der Auslagerung von 60 s und teilweise von 1800 s zu beobachten. Die Kombination von 0,25 Umformgrad und 60 s Auslagerung sowie 1,0 Umformgrad mit 1800 s Auslagerung weist eine sehr grobe Laves-Phase auf den Korngrenzen und Ausscheidungen in einer weniger dichten Form im Korninneren im Vergleich zu anderen Zuständen auf. Im Gegensatz dazu führt eine hohe Umformung (Umformgrad von 1,0) im Fall von 60 s Auslagerung zu einer dichten Ausscheidung und gleichzeitig einer Verengung der ausscheidungsfreien Zonen in der Nähe der Korn- und Subkorn Grenzen. Darüber hinaus kann eine stark ausgeprägte Umformstruktur beobachtet werden. Eine Erhöhung der Auslagerungszeit von 60 s auf 1800 s führt bei höheren Umformgraden zu einer Vergrößerung der Ausscheidungen, wobei zu große Partikel von der Laves-Phase entstehen, welche nicht zu einer Festigkeitssteigerung des Werkstoffes beitragen. Eine längere Auslagerungszeit nach der thermomechanischen Behandlung mit einem Umformgrad von 0,25 resultiert in einer dichteren sowie feineren Ausscheidung der Laves-Phase. Das Legierungskonzept mit einem hohen Niob- und Wolframgehalt bewies sich mit einer sehr dichten, homogenen sowie stabilen Ausscheidung der Laves-Phase als zielführend.

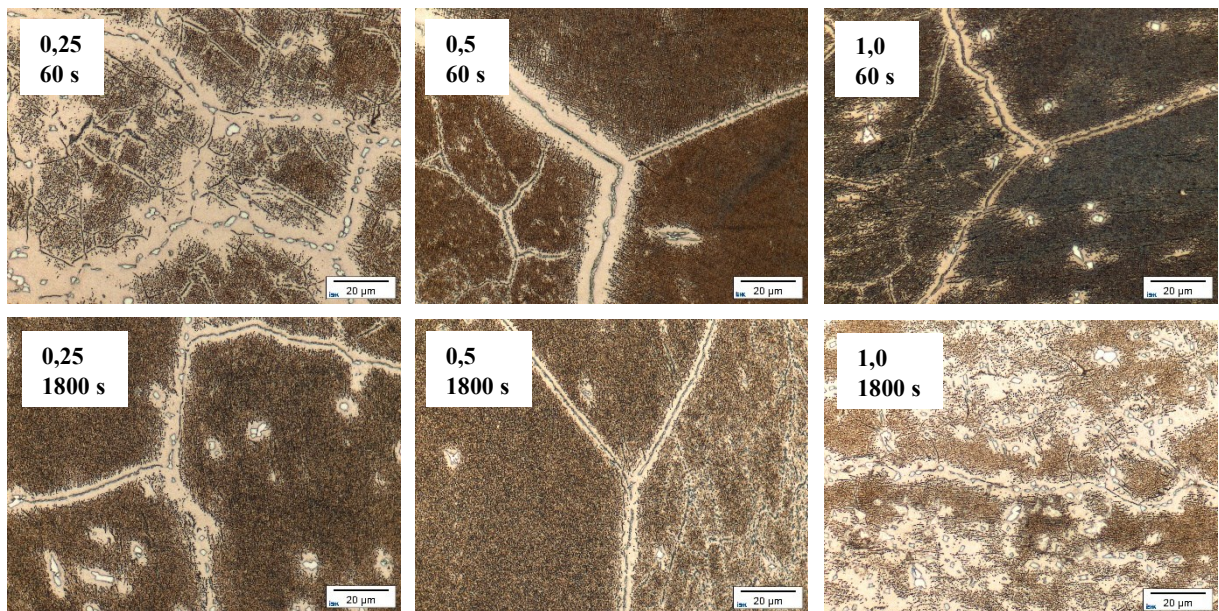


Abb. 7.20: Einfluss des Umformgrads und der isothermen Auslagerung auf das Ausscheidungsverhalten im Werkstoff Fe17Cr1Nb3.7W bei Umformtemperatur von 800 °C:
LOM-Aufnahme, LB-Ätzung, 1000-fache Vergrößerung.

Ein direkter Vergleich des nickelhaltigen und nicht nickelhaltigen Legierungskonzeptes infolge der thermomechanischen Behandlung ist der **Abb. 7.21** zu entnehmen. Die LOM-Aufnahmen stellen die erzielten Mikrostrukturen nach einer identischen thermomechanischen Behandlung dar. Die Proben wurden bei einer Temperatur von 800 °C mit einem Umformgrad von 0,5 umgeformt und anschließend bei 800 °C für 60 s isotherm ausgelagert. Das Legierungskonzept mit 1 Gew.-% Nickelzugabe in Fe17Cr1Ni0.6Nb2.5W weist eine gröbere Ausscheidung der Laves-Phase mit markant breiteren partikelfreien Zonen in der Nähe der Korngrenzen auf. Darüber hinaus kann im Korninneren eine Anordnung der Laves-Phase-Ausscheidungen an Versetzungen und generell eine ausgeprägte Umformmikrostruktur beobachtet werden. Im Vergleich dazu zeigt das Legierungskonzept ohne Nickelzugabe Fe17Cr0.6Nb2.4W sehr feine, homogen und dicht verteilte Ausscheidungen mit minimalen partikelfreien Zonen in der Nähe der Korngrenzen.

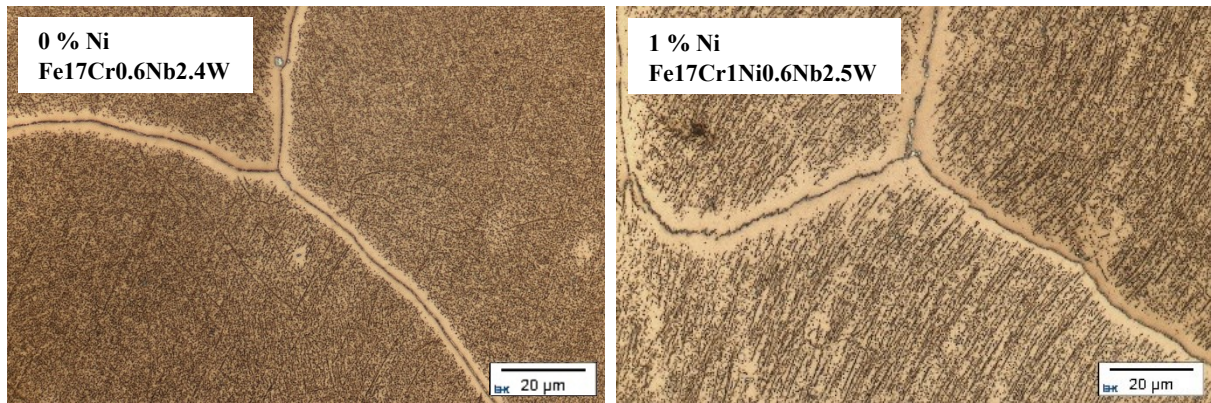


Abb. 7.21: Verformungsinduzierte Ausscheidung bei 800 °C mit Umformgrad von 0,5 und isothermer Auslagerung von 60 s in Abhängigkeit von Nickelzugabe:
LOM-Aufnahme, LB-Ätzung, 1000-fache Vergrößerung.

Die **Abb. 7.22** stellt die Auswirkung von Borzugabe unter den gleichen Parametern der thermomechanischen Behandlung dar. Legieren mit Bor verursacht eine sehr feine verformungsinduzierte Ausscheidung und kann im Gegensatz zu thermisch induzierter Ausscheidung (siehe Abb. 7.17 in dem Kapitel 7.3.1) als ausscheidungsfördernd bezeichnet werden. Ebenfalls können hier Verformungsbänder identifiziert werden. Darüber hinaus kommen in der Mikrostruktur der borhaltigen Legierung Fe17Cr0.05B0.6Nb2.5W vereinzelte sehr grobe Laves-Phase-Partikel vor, welche mit einem partikelfreien Bereich umschlossen sind.

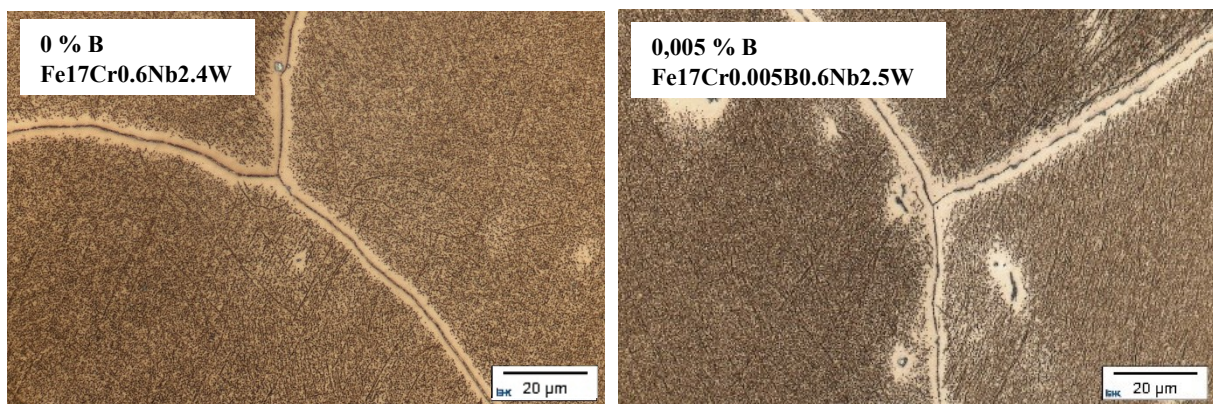


Abb. 7.22: Verformungsinduzierte Ausscheidung bei 800 °C mit Umformgrad von 0,5 und isothermer Auslagerung von 60 s in Abhängigkeit von Borzugabe:
LOM-Aufnahme, LB-Ätzung, 1000-fache Vergrößerung.

7.4.3 Mechanische Eigenschaften

Im Rahmen der Voruntersuchungen wurden während der Stauchversuche im Umformdilatometer Fließkurven für jede umgeformte Probe entnommen und Härtemessungen nach der metallographischen Präparation durchgeführt. Alle Fließkurven weisen ein ähnliches Verhalten auf, deswegen werden die Tendenzen anhand des Werkstoffes Fe17Cr1Nb3.7W dargestellt. Die Verläufe der Fließspannung in **Abb. 7.23** charakterisieren den Werkstoff. Mit der steigenden Umformung kommt es am Anfang des Stauchens zu einem starken Festigkeitsanstieg und folglich nimmt die Steigung der Fließspannung allmählich ab. Die Abnahme der Verfestigungsrate entspricht einer dynamischen Erholung. Diese verursacht eine Reduktion der gespeicherten Verformungsenergie durch eine Anordnung der

Versetzungen in den Zellwänden oder Subkorn Grenzen. Die sinkende Verfestigung bildet allerdings keine starke Abnahme der Fließspannung und dadurch keine Fließspannungsmaxima. Dementsprechend überwiegen die Verfestigungsvorgänge über die dynamische Rekristallisation und übereinstimmend kann keine Korn-Neubildung in den LOM-Aufnahmen beobachtet werden. Die Verringerung der Umformtemperatur führt zu einer Erhöhung der Fließspannung. Der maximale Fließspannungswert von 281 MPa wurde bei der Temperatur von 800 °C und dem Umformgrad von 1,0 erzielt.

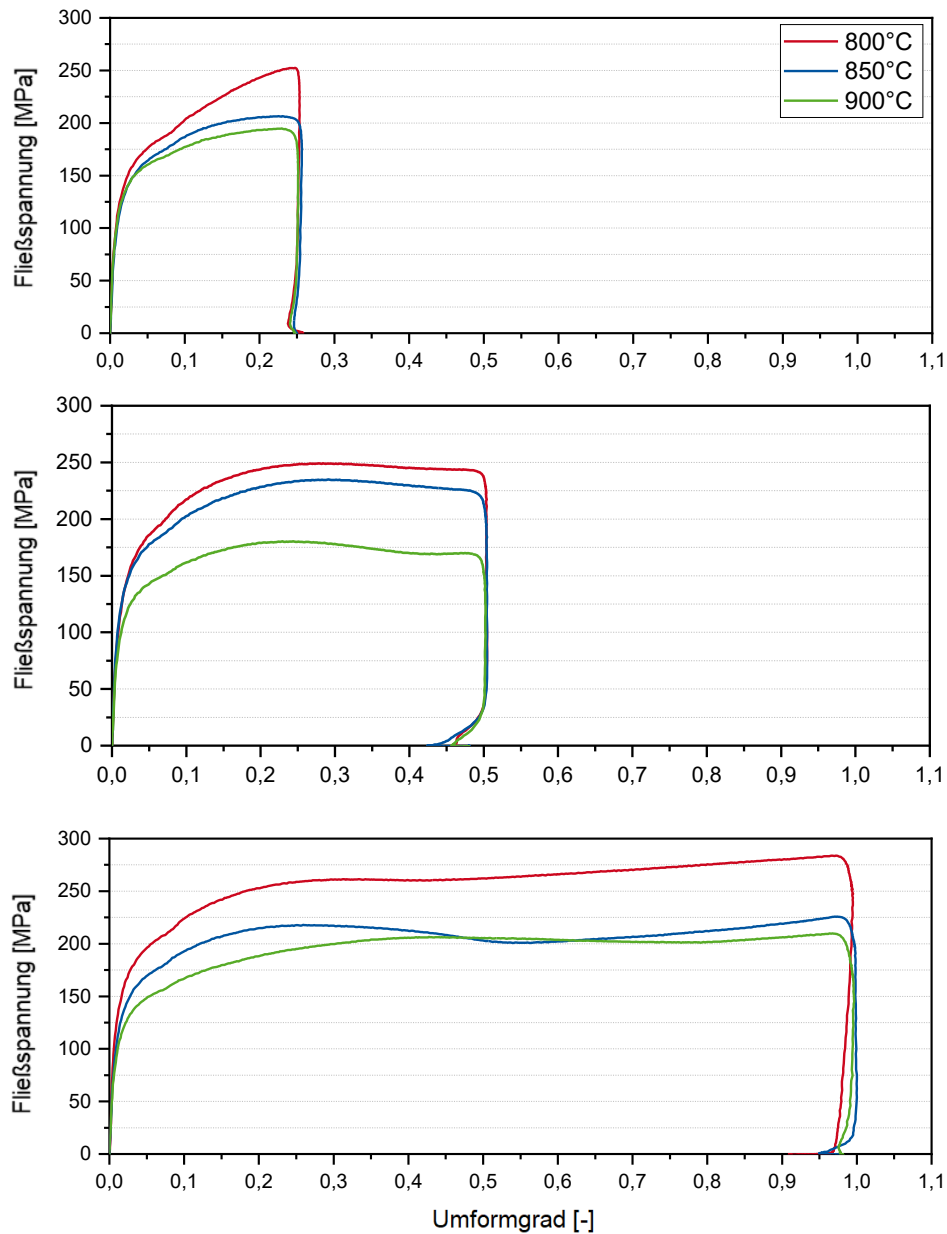


Abb. 7.23: Warmfließkurven der Stauchversuche des Werkstoffes Fe17Cr1Nb3.7W bei einer konstanten Auslagerungsdauer von 60 s.

An allen Proben wurden HV10 Härtemessungen mit den in Kapitel 6.6.1 genannten Parametern durchgeführt. Durch die verformungsinduzierte Ausscheidung der Laves-Phase kommt es zu einer Härteerhöhung. Dieses Verhalten ist in **Abb. 7.24** repräsentativ für die Stauchversuche des Werkstoffes Fe17Cr1Nb3.7W mit dem Umformgrad von 0,5 dargestellt. Die Härte nimmt mit einer steigenden Umformtemperatur sowie mit einer längeren Auslagerungsdauer ab. In der Abbildung ist zum Vergleich der Härtewert eines aufgelösten Zustands von 175 HV10 angedeutet.

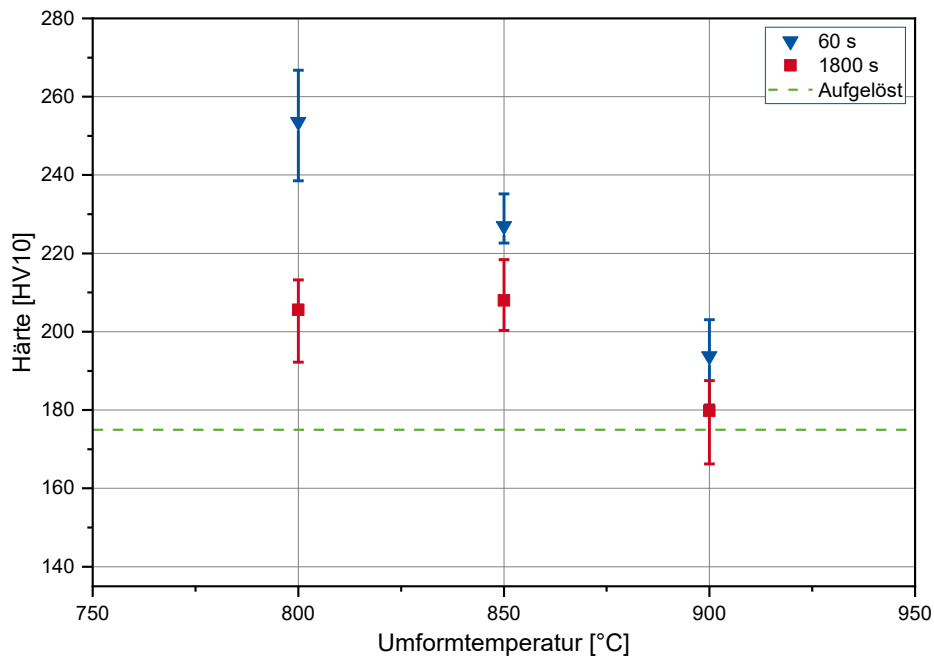


Abb. 7.24: Härte des Werkstoffes Fe17Cr1Nb3.7W nach Stauchversuchen bei einem konstanten Umformgrad von 0,5 im Vergleich zu einem aufgelösten Zustand.

Eine übersichtliche Darstellung der erreichten mechanischen Eigenschaften ist der **Abb. 7.25** anhand der Härtemessung zu entnehmen. In diesem Diagramm sind die durch thermische (WB) und thermomechanische Behandlung (TMB) erzielten Werte für alle untersuchten Werkstoffe im Vergleich zu deren aufgelösten Zuständen abgebildet. Die Ergebnisse stimmen mit den mikrostrukturellen Beobachtungen überein. Anhand dessen kann die verfestigende Wirkung der Behandlungen sowie der chemischen Zusammensetzung beurteilt werden. Wie erwartet führt eine Umformung zu höheren Härtewerten. Die höchsten Ergebnisse wurden in Legierung mit hohem Niob- und Wolframgehalt erreicht. Die Nickel- und Borzugabe führten nicht zu einem Anstieg der Härte.

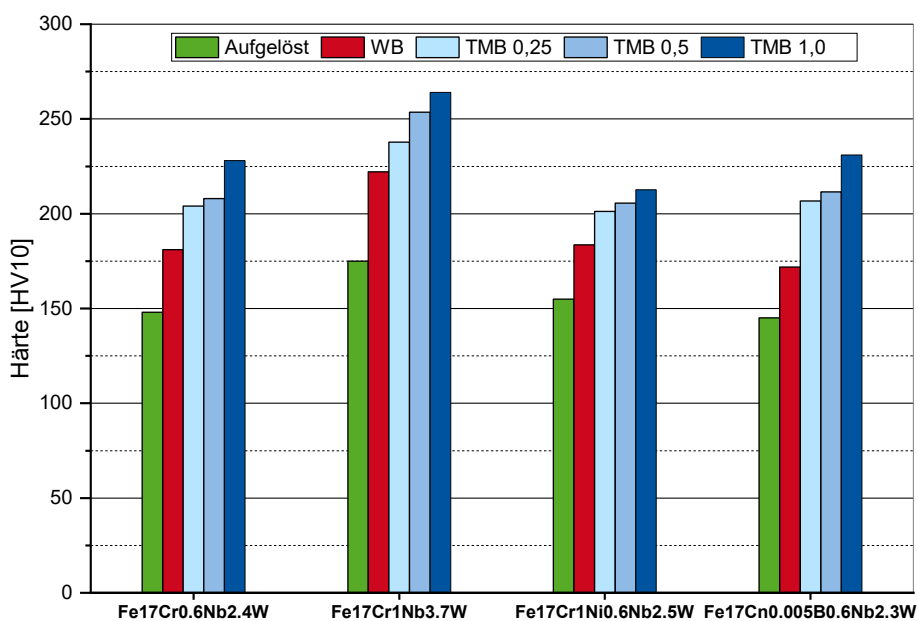


Abb. 7.25: Härteübersicht aller Werkstoffe nach Wärmebehandlung (WB) bei 800 °C für 1800 s, sowie Stauchversuchen (TMB) bei konstanter Umformtemperatur 800 °C und Auslagerung 60 s.

7.5 KONVENTIONELLE THERMISCHE BEHANDLUNG

Hochchromhaltige ferritische Stähle, verfestigt durch die Ausscheidung intermetallischer Laves-Phase, werden üblicherweise nach der Prozesskette in **Abb. 7.26** hergestellt [85,86]. Es handelt sich um ein Blechmaterial mit der entsprechenden Dickenabnahme durch das Walzen, welche in **Abb. 7.26** als Umformen bezeichnet ist. Die Homogenisierung, sowie das Walzen finden oberhalb der Auflösungstemperatur der Laves-Phase statt. Aufgrund der schnell auftretenden Ausscheidung ist ein Rekristallisationsglühen ebenfalls oberhalb dieser Temperatur unabdingbar. Anschließend erfolgt eine Auslagerung zu der gezielten Laves-Phase-Bildung. Diese Auslagerung besteht typischerweise aus zwei Prozessschritten. Die erste Auslagerung bei einer niedrigeren Temperatur (üblich 540 °C) dient zur Keimbildung der Laves-Phase-Partikel. Die folgende Behandlung bei erhöhter Temperatur (üblich 650 °C) gewährleistet das Wachstum der erzeugten Keime. Der komplette Prozessschritt der zweischrittigen Auslagerung nimmt im Durchschnitt 10 Stunden in Anspruch. Dadurch ist dieser konventionelle Prozess sehr kosten- und zeitintensiv. Eine Verbesserung der Prozesskette durch eine thermomechanische Behandlung war, wie bereits erwähnt wurde, die Hauptmotivation dieses Forschungsvorhabens. Eine Vereinigung des finalen Umformschrittes mit der kontrollierten Ausscheidung, wie es in **Abb. 1.1** dargestellt ist, führt zu einem neuen, effektiveren und wirtschaftlicheren Herstellungsprozess.

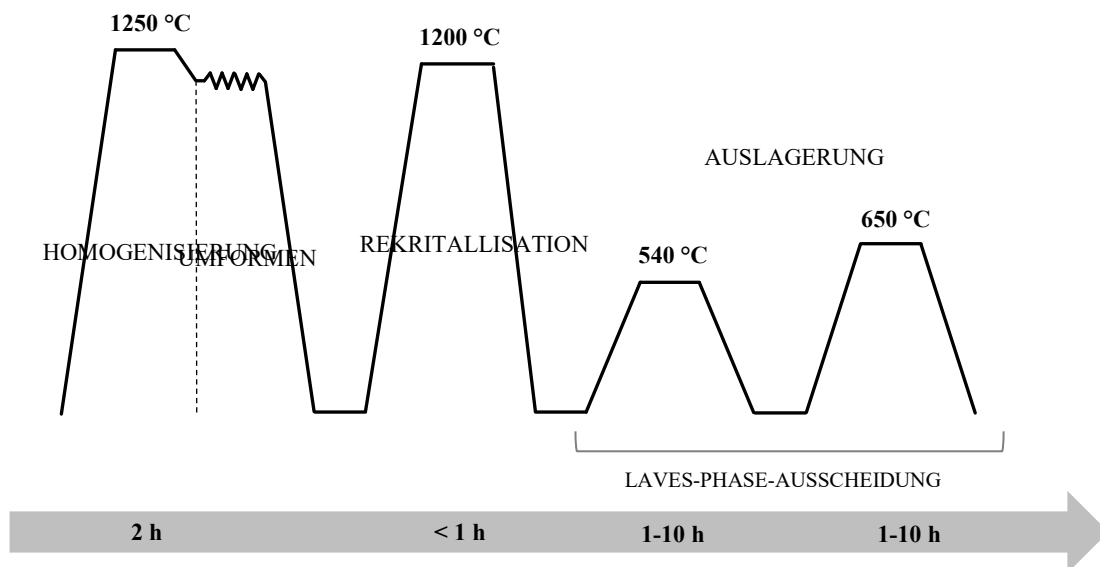


Abb. 7.26: Prozessschritte des konventionellen thermischen Behandlungsprozesses der hochchromhaltigen ferritischen Stähle.

Um die Vergleichbarkeit der erreichten Festigkeitssteigerung und damit den verbundenen mechanischen Eigenschaften durch unterschiedliche Prozessketten beurteilen zu können, wurde am IEK-2 des Forschungszentrums Jülich die konventionelle thermische Behandlung am Werkstoff Fe17Cr3.6W durchgeführt und die erzielte Mikrostruktur charakterisiert. Die Mikrostrukturentwicklung von dem Ausgangszustand über Rekristallisation bis zur kontrollierten Ausscheidung kann anhand der **Abb. 7.27** nachvollzogen werden. Die Ausgangsmikrostruktur zeigt grobe, bereits in Kapitel 7.2 beschriebene Laves-Phase-Partikel infolge der Halbzeug-Herstellung. Der rekristallisierte Zustand infolge des Glühens bei 1200 °C für 40 min wurde nach einer Abschreckung untersucht. Die repräsentativ dargestellte, ausgelagerte Mikrostruktur wurde durch das Rekristallisationsglühen und zwei Auslagerungsschritte bei 540 °C für 5 Stunden und 650 °C für 1 Stunde erzielt. Es kann eine homogene fein verteilte Ausscheidung im Korninneren beobachtet werden. Darüber hinaus treten gröbere dicht aneinander liegende Laves-Phase-Partikel an den Korngrenzen auf, womit diese voll

belegt erscheinen. In der Nähe der Korngrenzen kommen markante partikelfreie Zonen vor. Die durchschnittliche Partikelgröße im Korninneren wurde mittels einer Partikelanalyse auf 53 nm bestimmt.



Abb. 7.27: Mikrostrukturentwicklung während des konventionellen thermischen Prozesses: REM-BSE-Aufnahme, poliert, 500-fache Vergrößerung.

Die entsprechenden mechanischen Eigenschaften in Form von Spannung-Dehnung-Kurven der konventionell behandelten Proben sind der **Abb. 7.28** zu entnehmen. Das dargestellte Diagramm bildet drei verschiedene thermische Behandlungsprozesse mit variiert Haltedauer der Auslagerungsschritte ab. Die erste Keimbildung-Auslagerung bei 540 °C wurde für 5 h und 10 h durchgeführt, während die folgende Wachstum-Auslagerung bei einer höheren Temperatur von 650 °C für 1 h und 2 h vorgenommen wurde. In Übereinstimmung mit Abb. 7.27 beinhaltet das dargestellte Diagramm sowohl die Spannung-Dehnung-Kurve des Ausgangszustands als auch des rekristallisierten Zustands. Durch die Anwesenheit von vereinzelt groben Partikeln im Ausgangszustand und aufgrund der Abwesenheit der verfestigenden Laves-Phase-Ausscheidungen des rekristallisierten Zustands erreichen diese Proben die geringsten Zugfestigkeitswerte von 505 MPa bzw. 470 MPa. Die Streckgrenze beträgt in beiden Zuständen ca. 370 MPa und weist in dem rekristallisierten Zustand eine ausgeprägte Form auf. Die Erhöhung der Festigkeitswerte mittels der konventionellen Wärmebehandlung ist ersichtlich. Mit

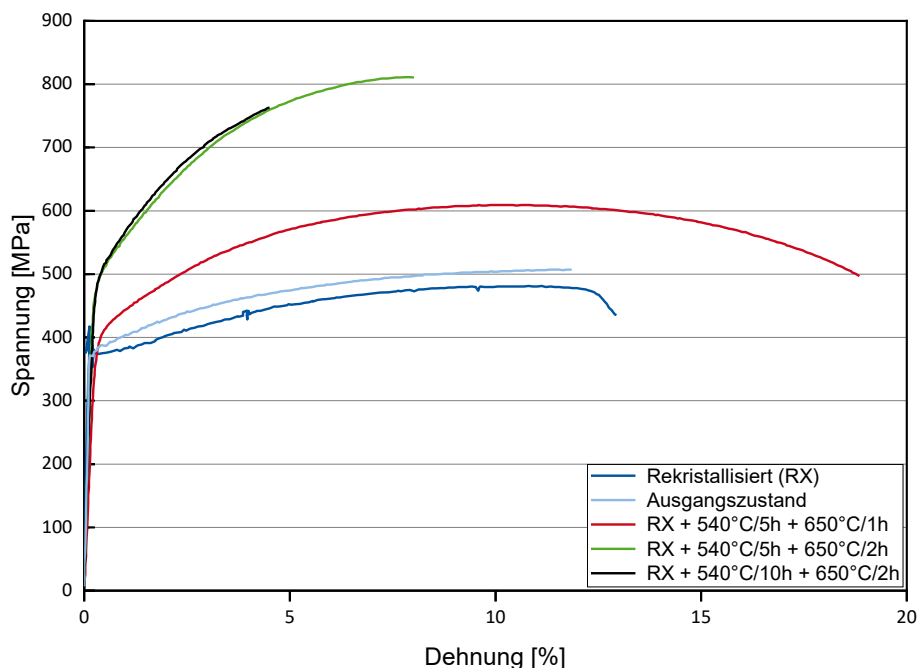


Abb. 7.28: Technische Spannung-Dehnung-Kurven der konventionell behandelten Modelllegierung Fe17Cr3.6W mit zusätzlichem Ausgangszustand sowie voll-rekristallisiertem Zustand.

längeren Auslagerungszeiten beider Schritte werden höhere Festigkeiten zu Lasten der Dehnung erzielt. Die erreichten mechanischen Kennwerte der verschiedenen Zustände und Wärmebehandlungen sind in **Tab. 7.5** übersichtlich zusammengefasst. Darüber hinaus kann eine starke Verfestigung anhand der steileren Steigerung beobachtet werden. Der Zugversuch der wärmebehandelten Probe (RX + 540 °C / 10 h + 650 °C / 2 h) führte zu einem früheren Abbruch. Aufgrund dessen sind die entsprechenden Festigkeitskennwerte in Tab. 7.5 in Klammern ausgeführt.

Tab. 7.5: Ermittelte mechanische Kennwerte der konventionell prozessierten Modelllegierung Fe17Cr3.6W zusätzlich mit Ausgangszustand und rekristallisiertem Zustand, in Klammern sind die früh abgebrochenen Proben aufgeführt.

ZUSTAND	PROZESSPARAMETER	R _{p0,2} [MPa]	R _m [MPa]	A _g [%]	A _{3/6} [%]
Ausgangszustand	Halbzeug-Herstellung	372	505	12,1	12,1
Rekristallisiert (RX)	1175 °C / 45 min	369	470	11,2	12,6
Wärmebehandelt	RX + 540 °C / 5 h + 650 °C / 1 h	387	609	10,7	19,3
	RX + 540 °C / 5 h + 650 °C / 2 h	483	812	8,4	8,4
	RX + 540 °C / 10 h + 650 °C / 2 h	485	(772)	(4,6)	(4,6)

7.6 VERFORMUNGSINDUZIerte AUSSCHIEDUNG IM LABORMASSSTAB

Einer der Forschungsschwerpunkte dieser Arbeit lag an der Entwicklung eines thermomechanischen Herstellungsprozesses, des sogenannten „integrierten Prozesses“. Eine schnell auftretende verformungsinduzierte Laves-Phase-Ausscheidung kann zu einem wirtschaftlicheren und vor allem zeiteffizienteren Herstellungsprozess im Vergleich zu dem oben beschriebenen konventionellen rein thermischen Herstellungsprozess führen. Dies bedeutete eine Integration der zeit- und kostenintensiven Auslagerungsschritte der konventionellen thermischen Prozesskette in einen einzigen Schritt der finalen Warmumformung. Die thermomechanische integrierte Prozesskette ist der

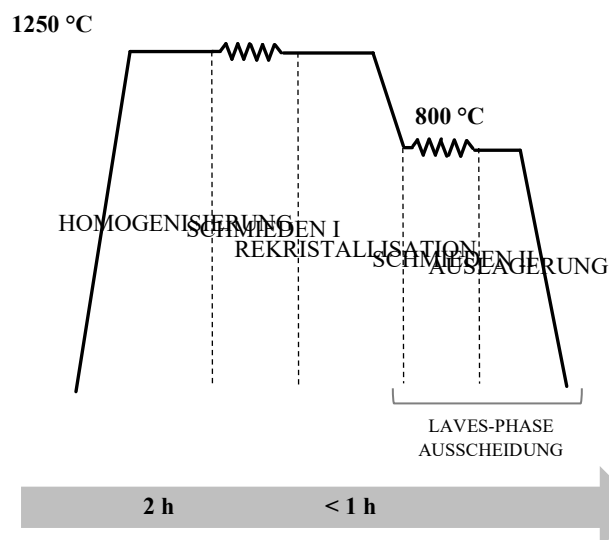


Abb. 7.29: Prozessschritte des integrierten thermomechanischen Behandlungsprozesses der hochchromhaltigen ferritischen Stähle.

Abb. 7.29 zu entnehmen. Der schematische Ablauf verdeutlicht das Potential der Kosteneffizienz infolge der Zeitersparnis. Im Rahmen des Projektes fokussierte sich die Forschung auf die finale Warmumformung (Schmieden II) zur gezielten Bildung der verfestigenden Laves-Phase-Ausscheidung und dementsprechend auf den Einfluss der Umformparameter, des Wolframgehaltes und des Ausscheidungszustands auf die mechanischen Eigenschaften.

An den entworfenen Modelllegierungen wurden Warmumformversuche mithilfe der TTS-Anlage ausgeführt, bei denen Schmiedeparameter wie Umformtemperatur (800 / 950 °C), Umformgrad (0 / 0,2 / 0,5) sowie Dauer der isothermen Auslagerung (0 / 60 / 80 / 300 s) variiert wurden. Die genaue Prozessroute wurde bereits in Kapitel 6.3 im Detail beschrieben. In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Umformung im Labormaßstab mittels TTS-Anlage präsentiert, welche auch die Durchführung von Zugversuchen anhand der verkleinerten sekundären Rundzugproben ermöglichten.

7.6.1 Mikrostruktur

Mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde die Auswirkung der variierten Schmiedeparameter und des Wolframgehaltes auf das Ausscheidungsverhalten der verfestigenden Laves-Phase beurteilt. Die in diesem Kapitel abgebildeten REM-BSE-Aufnahmen und ihre weitere Charakterisierung wurden am IEK-2 des Forschungszentrums Jülich gefertigt und durchgeführt. Alle Mikrostruktur-Aufnahmen bilden eine senkrechte Ansicht des Längsschliffs der umgeformten TTS-Proben ab. Diese präparierten Längsschliffe stellen die homogen umgeformten mittleren Bereiche der TTS-Proben dar.

Den Einfluss einer Erhöhung der Umformtemperatur, namentlich von 800 °C auf 950 °C, ist in **Abb. 7.30** repräsentativ für beide Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W bei konstantem Umformgrad von 0,5 und Auslagerungsdauer von 60 s dargestellt. Unabhängig von der Temperatur sind die eckigen Ausscheidungen in Form von Verformungsbändern angeordnet, allerdings deutlich markanter im Fall der Umformtemperatur von 800 °C. Die Ausdehnung der partikelfreien Zonen in der Nähe der Korngrenzen bei 800 °C beträgt durchschnittlich 825 nm bzw. 630 nm im niedrigwolframhaltigen Werkstoff. Infolge der Temperaturerhöhung kann die Bildung von deutlich größeren Laves-Phase-Partikeln in einem kleineren Ausmaß beobachtet werden. Weiterhin entstehen breitere partikelfreie Zonen in der Nähe der Korngrenzen (1250 nm bzw. 1860 nm). Ein höherer Wolframgehalt des Werkstoffes Fe17Cr3.6W resultiert in einer Ausscheidung von gering größeren Partikeln bei beiden Umformtemperaturen.

In der **Abb. 7.31** ist die Auswirkung des variierten Umformgrads bei konstanter Umformtemperatur von 800 °C und einer Auslagerungsdauer von 60 s ersichtlich. Die Erhöhung des Umformgrads von 0,2 auf 0,5 resultiert in einer Ausscheidung von feineren Laves-Phase-Partikeln im niedrigwolframhaltigem Werkstoff Fe17Cr2.6W. Die Breite der partikelfreien Zonen entspricht der Größe der Ausscheidung im jeweiligen Zustand. Im Fe17Cr3.6W ändert sich die Ausdehnung der partikelfreien Zonen minimal von 710 nm (0,2) auf 805 nm (0,5). Im Fe17Cr2.6W beträgt die Breite 1190 nm bzw. 615 nm. Die hochwolframhaltige Modellegierung Fe17Cr3.6W weist keine sichtbare Änderung der Ausscheidungsgröße auf. Ohne Rücksicht auf den Umformzustand kann ebenfalls eine Anordnung der Laves-Phase-Partikel in Verformungsbänder beobachtet werden. Zusätzlich zu den Umformgraden 0,2 und 0,5 wurden TTS-Proben mit dem identischen Zeit-Temperaturverlauf lediglich ohne Deformation behandelt, d.h. mit einem Umformgrad von 0. Dies wurde für eine anschaulichere Vergleichbarkeit der erreichten mechanischen Eigenschaften sowie eine Tendenzbeurteilung des Ausscheidungsverfestigungs- und Mischkristallverfestigungseffekts durchgeführt. Diese rein thermische Behandlung führte zu einer Ausscheidung von vereinzelt sehr groben Laves-Phase-Partikeln mit Durchmessern über 800 nm.

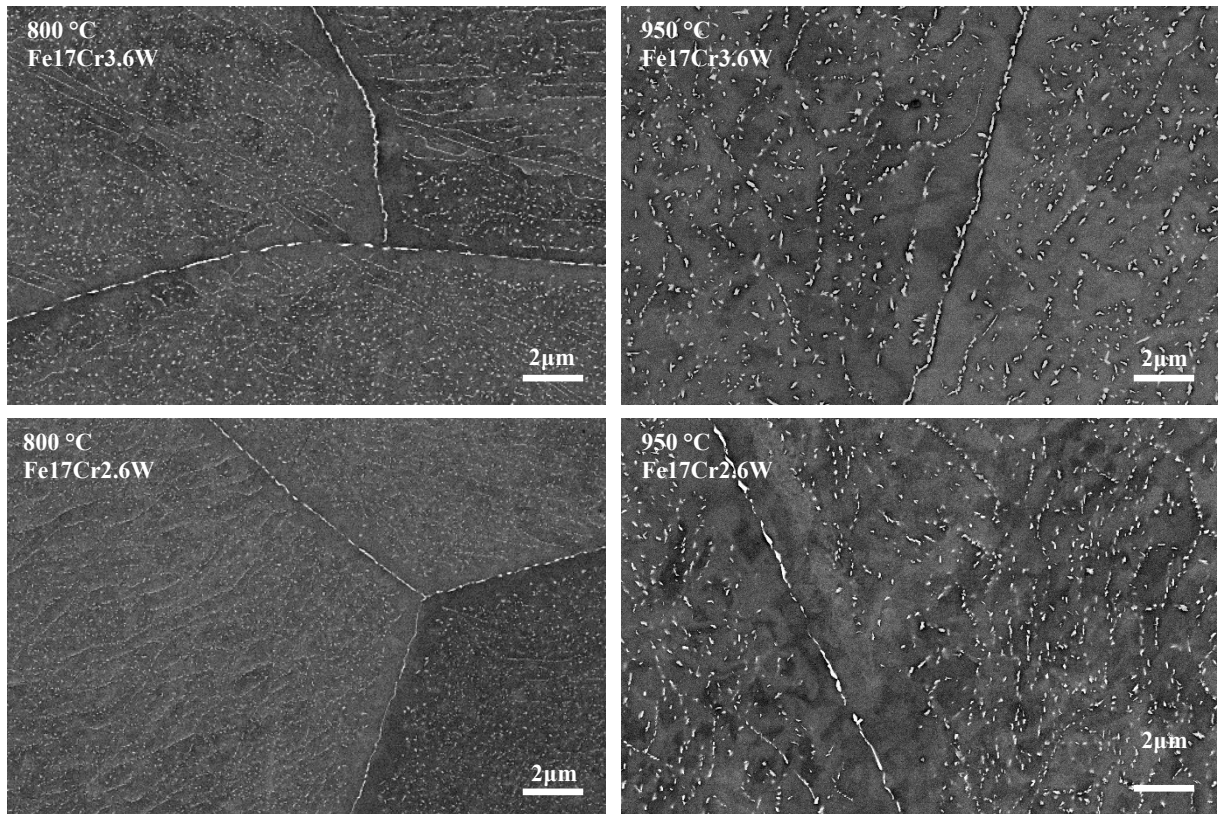


Abb. 7.30: Einfluss der Umformtemperatur auf die Mikrostruktur der geschmiedeten Werkstoffe Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W bei Umformgrad 0,5 und Auslagerungszeit 60 s: REM-BSE-Aufnahme, poliert, 3000-fache Vergrößerung veröffentlicht in [84].

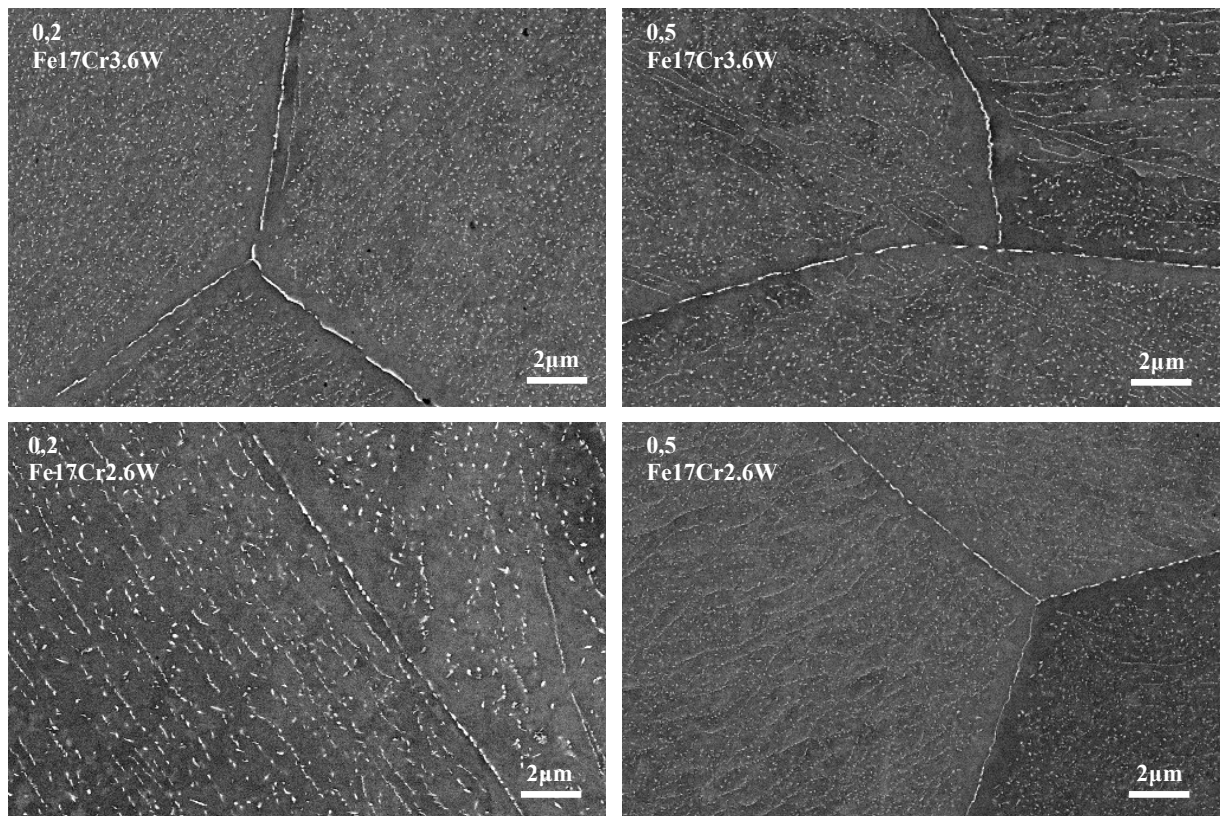


Abb. 7.31: Einfluss des Umformgrads auf die Mikrostruktur der geschmiedeten Werkstoffe Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W bei Umformtemperatur 800 °C und Auslagerungszeit 60 s: REM-BSE-Aufnahme, poliert, 3000-fache Vergrößerung.

Im Rahmen der Voruntersuchungen wurde die isotherme Auslagerungsdauer anschließend an die Umformung als ein sehr wichtiger Faktor sowohl bei rein thermischer als auch thermomechanischer Behandlung festgestellt. Basierend auf dieser Erkenntnis wurde die Auswirkung der unmittelbaren Auslagerung auch für die Modelllegierungen untersucht. Für die Versuche wurden Auslagerungsdauern von 60 s, 80 s und 300 s gewählt. Darüber hinaus wurde eine Versuchsserie ohne Auslagerung (0 s) durchgeführt, d.h. die Proben wurden direkt nach der Umformung abgeschreckt.

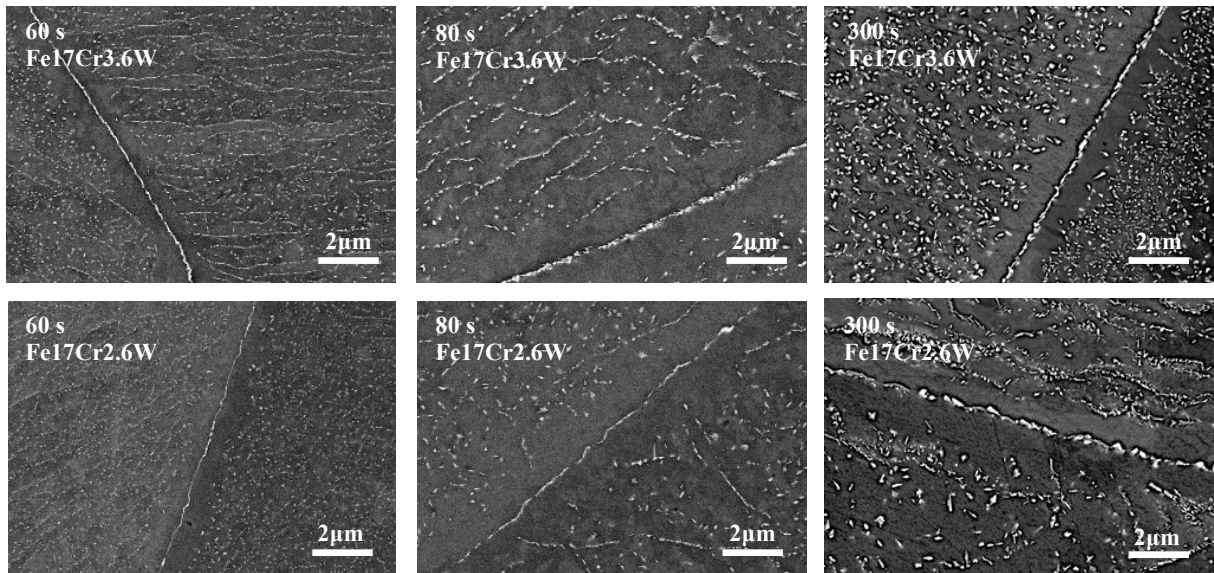


Abb. 7.32: Einfluss der Auslagerungsdauer auf die Mikrostruktur der geschmiedeten Werkstoffe Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W bei Umformtemperatur 800 °C und Umformgrad 0,5: REM-BSE-Aufnahme, poliert, 3000-fache Vergrößerung.

Die **Abb. 7.32** stellt die variierten Auslagerungsdauern bei konstanter Umformtemperatur von 800 °C und einem Umformgrad von 0,5 für beide Modelllegierungen dar. Beide Werkstoffe weisen vergleichbare Tendenzen auf. Eine sehr homogene, feine Ausscheidungsstruktur wurde durch die Haltedauer von 60 s erreicht. Eine Verlängerung der Auslagerung um 20 s verursacht eine ersichtliche Vergrößerung der Laves-Phase-Partikel. Eine Auslagerungsdauer von 300 s führt zu einer weiteren Vergrößerung der Ausscheidungen im Werkstoff Fe17Cr2.6W, während diese im Fe17Cr3.6W die Bildung einer feineren Ausscheidung verursacht. Die Umformversuche ohne isotherme Auslagerung führten zu einer unerwartet groben Ausscheidung der Laves-Phase. Die erzielte Mikrostruktur der ersten

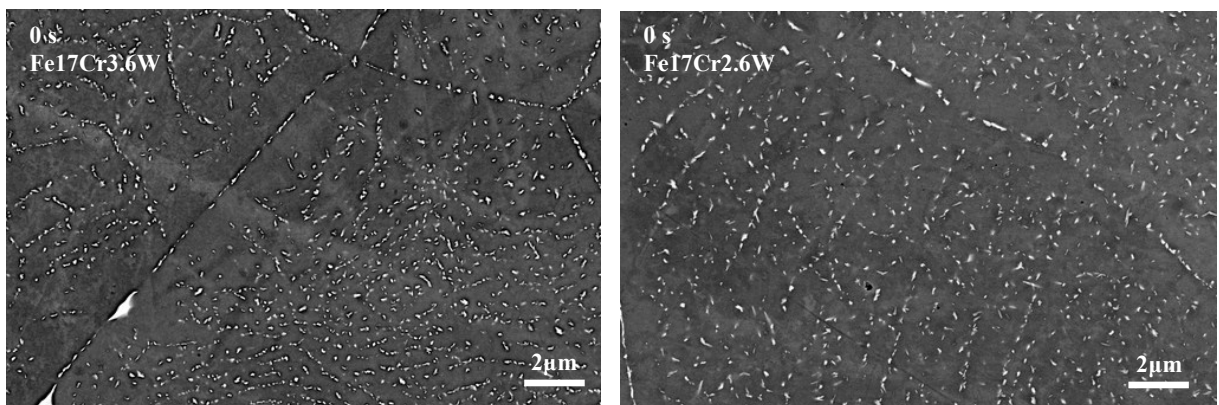


Abb. 7.33: Mikrostruktur der geschmiedeten Werkstoffe Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W bei Umformtemperatur 800 °C ohne Auslagerungs: REM-BSE-Aufnahme, poliert, 3000-fache Vergrößerung.

Versuchsreihe ist der **Abb. 7.33** für beide Werkstoffe zu entnehmen. Eine größere Ausscheidung als bei 60 s Auslagerung in einer bemerkbar kleineren Anzahl kann in beiden Modelllegierungen beobachtet werden. Aufgrund dieser unerwarteten Ergebnisse wurde die Versuchsreihe wiederholt. Nach der Wiederholung der Versuche wurde keine detektierbare Laves-Phase-Ausscheidung gefunden. Aufgrund der widersprüchlichen Ergebnisse werden in folgenden Diagrammen beide oder keiner der Zustände entsprechend ausgeführt.

7.6.2 Ausscheidungszustand

Um die erzielten mikrostrukturellen Zustände quantifizieren zu können, wurde eine Partikelanalyse mittels der Softwares ImageJ und AnalysisPro® (Kapitel 6.5.3) durchgeführt. Entsprechend den Mikrostrukturaufnahmen wurden komplette Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit der Umformparameter ausgewertet und die mittlere Partikelgröße für den jeweiligen Zustand bestimmt. Darüber hinaus wurden der Flächenanteil sowie die Ausscheidungsichte bestimmt.

Die beobachtete Zunahme der Partikelgröße infolge der erhöhten Umformtemperatur, sowie des höheren Wolframgehaltes kann die dargestellte mittlere Partikelgröße im Korninneren in **Abb. 7.34** bestätigen. Die analysierten Laves-Phase-Partikel weisen einen mittleren Durchmesser von 52 nm für Fe17Cr3.6W resp. 44 nm für Fe17Cr2.6W nach Warmumformung bei 800 °C auf. Im Vergleich dazu beträgt die mittlere Ausscheidungsgröße 88 nm für Fe17Cr3.6W resp. 84 nm für Fe17Cr2.6W nach Umformen bei 950 °C. Diese Zunahme der Partikelgröße entspricht ungefähr den 20 %.

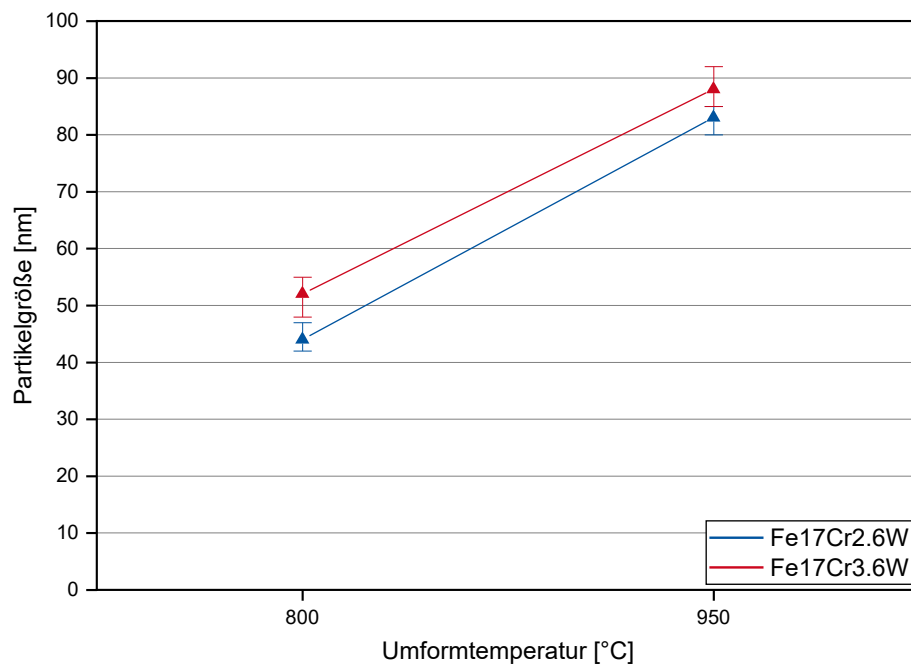


Abb. 7.34: Mittlere Partikelgröße im Korninneren in Abhängigkeit von Umformtemperatur bei konstantem Umformgrad 0,5 und Auslagerung 60 s für die Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W.

Die ausgewerteten Ergebnisse des Flächenanteils sowie der Ausscheidungsichte für beide Umformtemperaturen sind in **Abb. 7.35** dargestellt. Das Warmumformen bei einer höheren Temperatur von 950 °C führt zu einer markanten Abnahme der Partikeldichte, über 70 % in beiden Werkstoffen. Die höhere Umformtemperatur verursacht eine Ausscheidung von größeren Partikeln. Der Flächenanteil der weniger und größeren Laves-Phase-Partikel sinkt sehr leicht, aber er kann als konstant in Rahmen der Messgenauigkeit in beiden Fällen angesehen werden. Beide Modelllegierungen weisen die

tendenziell gleiche Abhängigkeit bei einer Erhöhung der Umformtemperatur auf. Die Werte der Ausscheidungsichte sowie des Flächenanteils liegen für den niedrigwolframlegierten Werkstoff Fe17Cr2.6W im Allgemeinen etwa um 25 % niedriger im Vergleich zu dem hochwolframhaltigen Material Fe17Cr3.6W.

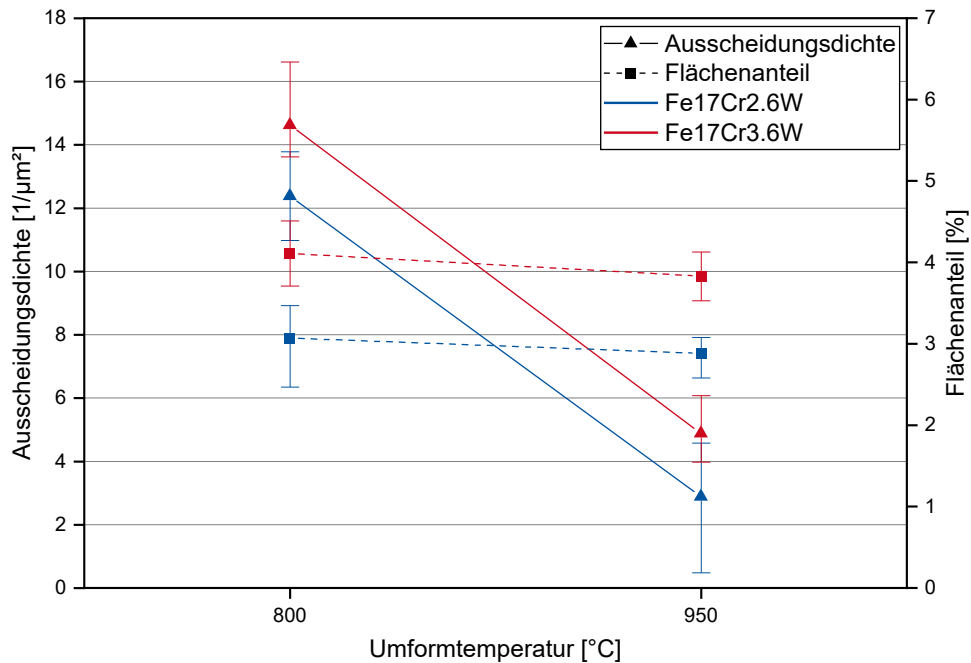


Abb. 7.35: Flächenanteil und Ausscheidungsichte im Korninneren in Abhängigkeit von Umformtemperatur bei konstantem Umformgrad 0,5 und Auslagerung 60 s für die Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W.

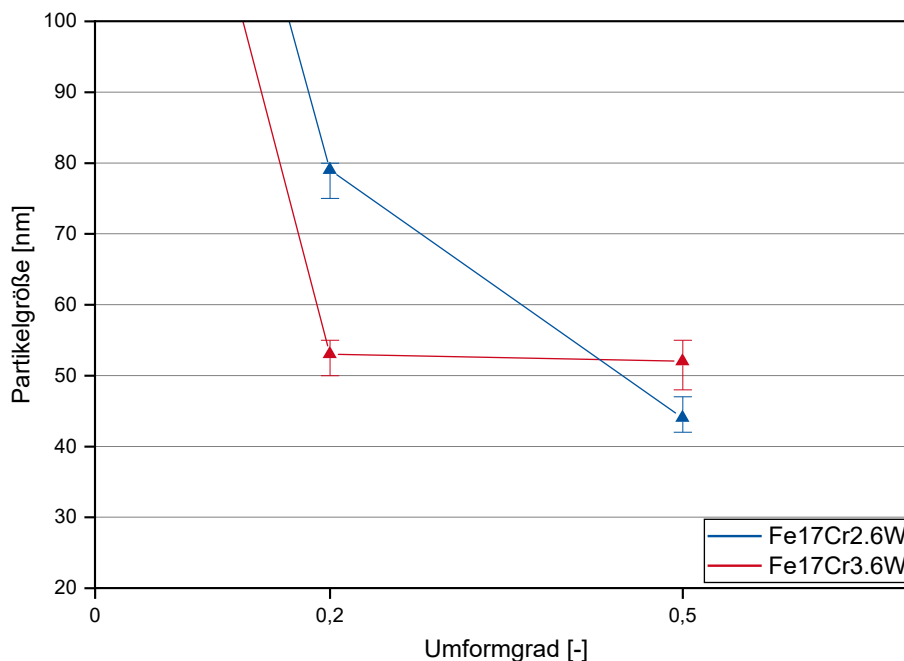


Abb. 7.36: Mittlere Partikelgröße im Korninneren in Abhängigkeit von Umformgrad bei konstanter Umformtemperatur 800 °C und Auslagerung 60 s für die Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W.

Die Auswertung der Partikelanalyse in Abhängigkeit vom Umformgrad (siehe Abb. 7.31) bei einer konstanten Umformtemperatur und Auslagerungsdauer ist für beide Modelllegierungen in den folgenden Abschnitten zusammengefasst. Die schematische Darstellung der mittleren Partikelgröße in **Abb. 7.36** ermöglicht Aussagen über den Einfluss des Wolframgehaltes zu treffen. Das Diagramm bildet das unterschiedliche Ausscheidungsverhalten der Modelllegierung in Abhängigkeit des Umformgrads anschaulich ab. Allgemein weist die Umformung auf eine sehr feine und gleichmäßig verteilte Ausscheidung mit einem Durchmesser unter 80 nm hin. Der hochwolframhaltige Werkstoff Fe17Cr3.6W weist infolge der Umformgraderhöhung keine Änderung in der Partikelgröße auf. Im Gegenteil dazu führt ein höherer Umformgrad von 0,5 in der niedrigwolframhaltigen Legierung Fe17Cr2.6W zu einer markanten Verfeinerung der Ausscheidungen von einem mittleren Durchmesser von 79 nm auf die Partikelgröße von 44 nm.

Die Ausscheidungsichte sowie der Flächenanteil sind der **Abb. 7.37** zu entnehmen. Die Erhöhung des Umformgrads von 0,2 auf 0,5 scheint keine markante Auswirkung im Fe17Cr3.6W auf die Ausscheidungsichte und den Phasenanteil in Ansicht der Messgenauigkeit zu haben. Der Anstieg der Ausscheidungsichte im Fe17Cr2.6W entspricht den mikrostrukturellen Beobachtungen. Große Partikel des unverformten Zustands besitzen einen Flächenanteil von 2,2 resp. 1,7 %. Der hochwolframhaltige Werkstoff Fe17Cr3.6W beträgt wieder im Allgemeinen höhere Werte.

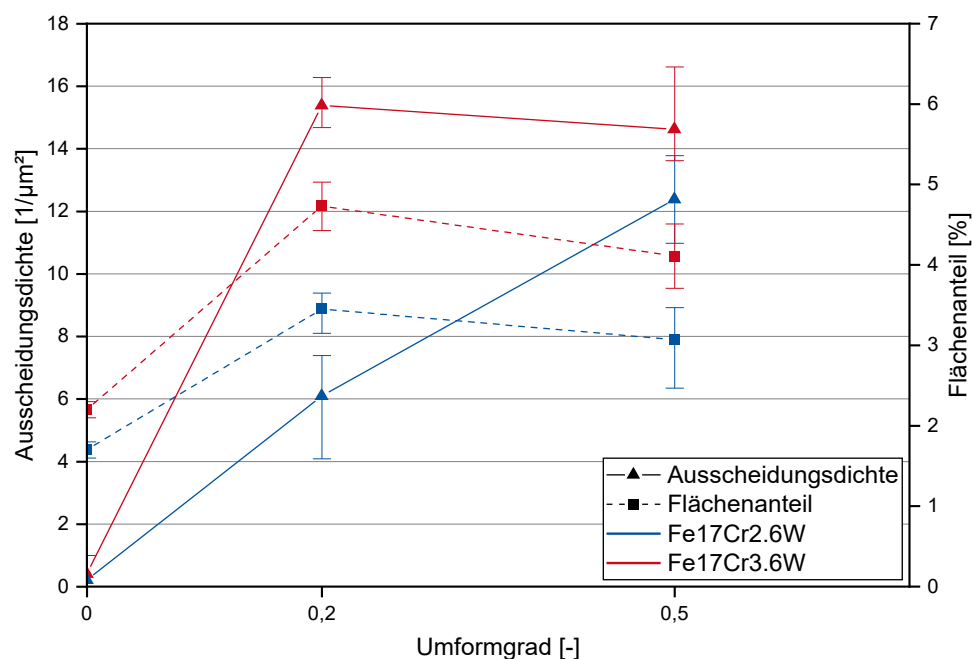


Abb. 7.37: Flächenanteil und Ausscheidungsichte im Korninneren in Abhängigkeit von Umformgrad bei konstanter Umformtemperatur 800 °C und Auslagerung 60 s für die Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W.

Die Auswirkung der isothermen Auslagerung auf das Ausscheidungsverhalten wurde ebenfalls anhand der REM-Aufnahmen (siehe Abb. 7.32) quantitativ analysiert. Die Partikelanalyse der erreichten Mikrostrukturen unterstützt die Beobachtungen in Kapitel 7.6.1. Es kommt sowohl zu einer deutlichen Partikelverfeinerung als auch zu einer Anzahlzunahme bei 60 s Auslagerung nach dem Umformen in beiden Werkstoffen. Die Entwicklung der mittleren Partikeldurchmesser im Korninneren infolge der steigenden Auslagerungsdauer bei einer konstanten Umformtemperatur von 800 °C und einem unveränderten Umformgrad von 0,5 kann anhand der **Abb. 7.38** verfolgt werden. Durch die ausgewerteten mittleren Partikeldurchmesser kann der Unterschied im Ausscheidungsverhalten beider

Legierungen quantitativ beobachtet werden. Die Modelllegierung Fe17Cr2.6W zeigt entsprechend der Mikrostrukturaufnahmen eine allmähliche Vergrößerung der Partikel mit der steigenden Auslagerungsdauer. Der Werkstoff Fe17Cr3.6W weist eine leichte Verfeinerung der Partikel nach 300 s Auslagerung auf. Allerdings handelt es sich hier um einen Unterschied von 9 nm, was bei Berücksichtigen der Partikelgröße, der Messgenauigkeit der Auswertung und der lokal unterschiedlichen Bedingungen der analysierten Körner nicht genug aussagekräftig scheint.

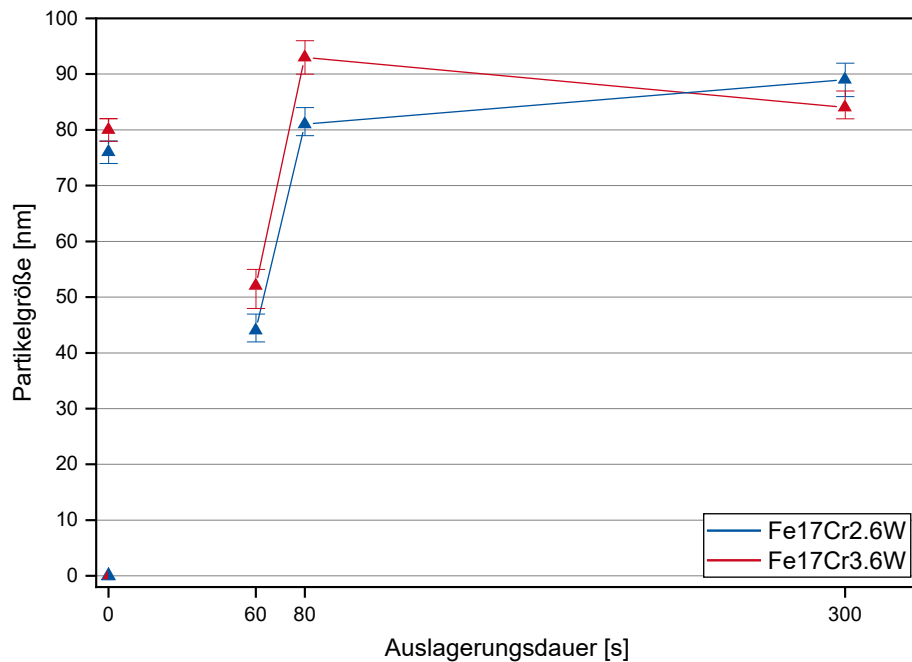


Abb. 7.38: Mittlere Partikelgröße im Korninneren in Abhängigkeit von Auslagerungsdauer bei konstanter Umformtemperatur 800 °C und Umformgrad 0,5 für die Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W.

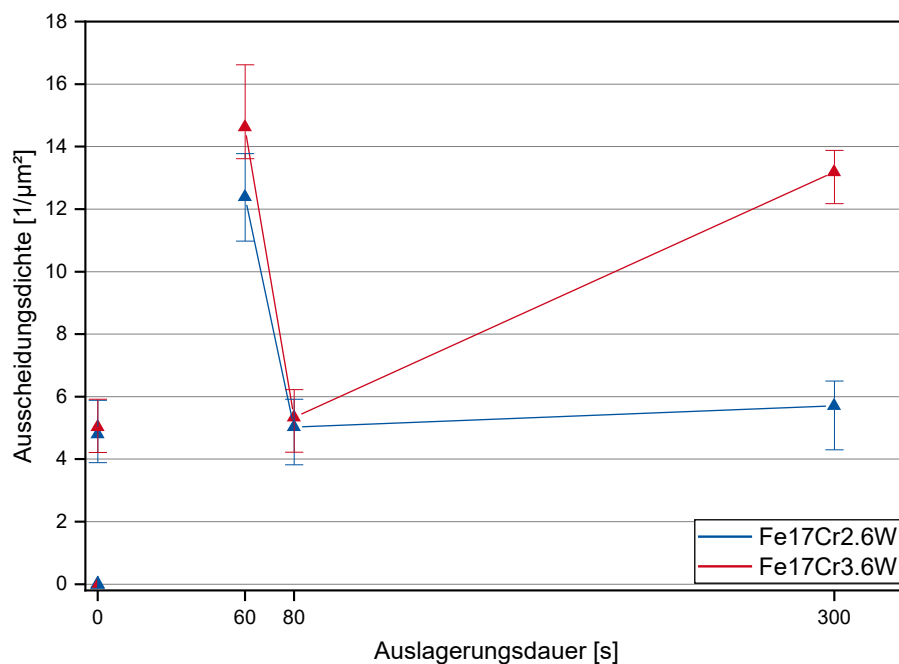


Abb. 7.39: Ausscheidungsichte im Korninneren in Abhängigkeit von Auslagerungsdauer bei konstanter Umformtemperatur 800 °C und Umformgrad 0,5 für die Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W.

Im Rahmen der Partikelanalyse wurden auch die Werte der Ausscheidungsichte sowie des Flächenanteils in Abhängigkeit von der Dauer der isothermen Auslagerung gewonnen. Die Zusammenhänge können der **Abb. 7.39** und **Abb. 7.40** entnommen werden. Die dichteste Ausscheidung wurde bei der 60 s Auslagerung für beide Modelllegierungen erreicht. Der Phasenanteil zeigt eine steigende Tendenz in Abhängigkeit von längeren Auslagerungszeiten.

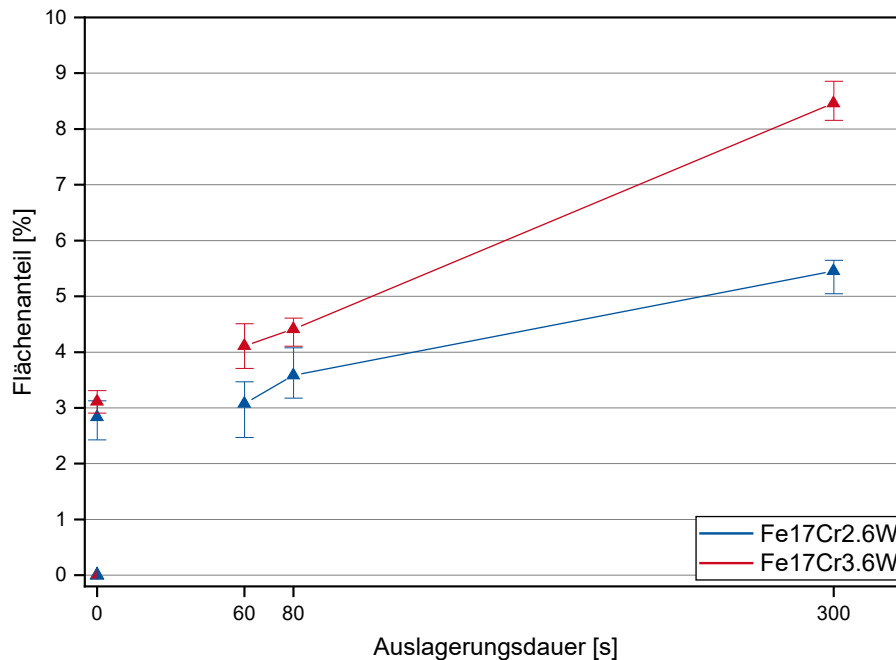


Abb. 7.40: Ausscheidungsichte in Abhängigkeit von Auslagerungsdauer bei konstanter Umformtemperatur 800 °C und Umformgrad 0,5 für die Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W.

Alle Diagramme mit Ergebnissen der Partikelanalyse in Abhängigkeit von Auslagerungsdauer (Abb. 7.38 bis 7.40) beinhalten beide widersprüchlichen Werte des Zustands nach einer direkten Abkühlung resp. Auslagerungsdauer von 0 s.

7.6.3 Mechanische Eigenschaften

Das Umformen mittels der TTS-Anlage ermöglicht eine Präparation von sekundären Mini-Zugproben, wie bereits erwähnt wurde. Anhand der Ergebnisse der durchgeführten Zugversuche kann eine erste Vorstellung über Festigkeitssteigerung des Werkstoffes infolge unterschiedlicher Umformparameter gewonnen werden.

Die Veränderung der mechanischen Kennwerte durch eine Erhöhung der Umformtemperatur ist in **Abb. 7.41** dargestellt. Die abgebildeten Spannung-Dehnung-Kurven weisen auf die beschriebene Mikrostrukturcharakterisierung hin. Trotz des konstanten Flächenanteils resultiert die Warmumformung bei 800 °C in eine dichtere und feinere Ausscheidung der Laves-Phase und führt dadurch zu einer höheren Zugfestigkeit. Die erreichte Zugfestigkeit beträgt 712 MPa bzw. 683 MPa mit einer Bruchdehnung von 13,0 % bzw. 14,1 %. Die erhöhte Umformtemperatur weist eine größere Bruchdehnung von 15,1 % resp. 14,4 % mit einer Zugfestigkeitsabnahme von ungefähr 90 MPa resp. 140 MPa auf. Eine Abnahme der Streckgrenze circa um 50 MPa infolge der höheren Umformtemperatur in beiden Modelllegierungen ist ebenfalls ersichtlich. Der niedrigere Wolframgehalt verschiebt generell die technischen Kennwerte nach unten.

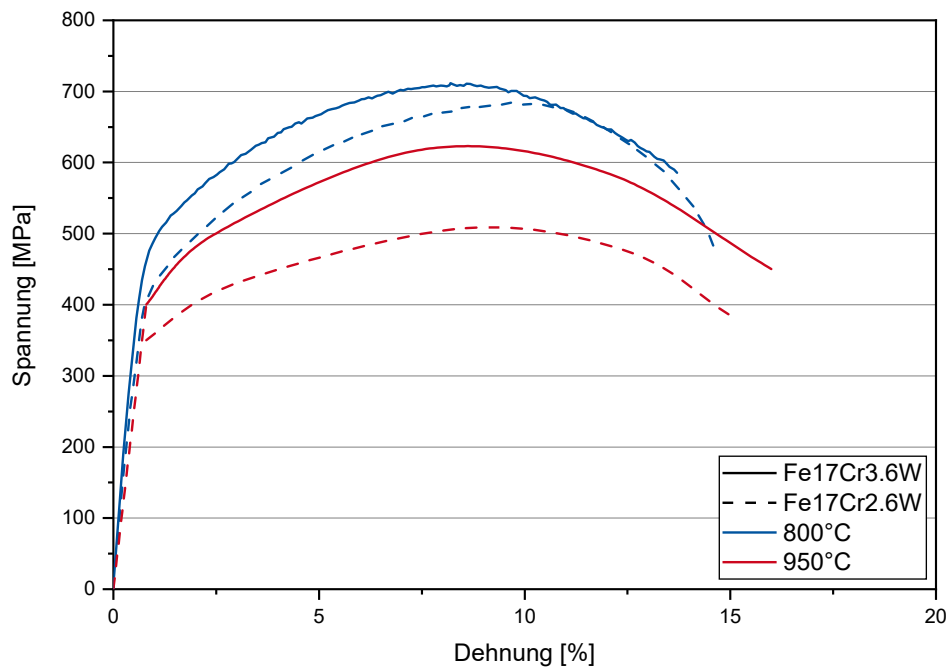


Abb. 7.41: Technische Spannung-Dehnung-Kurven der Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W in Abhängigkeit von Umformtemperatur bei konstantem Umformgrad 0,5 und Auslagerung 60 s.

Die Auswirkung der Deformation und der Änderung des Umformgrads auf die mechanischen Eigenschaften sind in **Abb. 7.42** in Form eines Spannung-Dehnung-Diagramms zusammengefasst. Die rein thermische Behandlung ohne Deformation weist sehr niedrige mechanische Eigenschaften auf, sogar niedriger als der rekristallisierte Zustand (vgl. 7.28). Eine Erhöhung des Umformgrads und damit auch der Versetzungsdichte führt zu höheren Werten der Zugfestigkeit sowie der Streckgrenze. Die Bruchdehnung sinkt sehr leicht mit dem steigenden Umformgrad. Ein höherer Wolframgehalt des

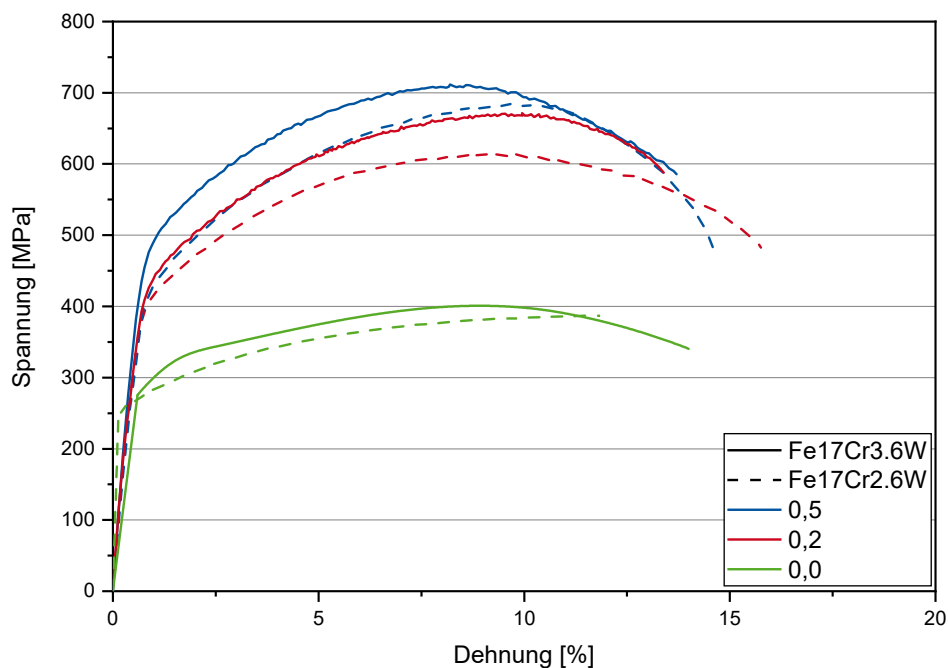


Abb. 7.42: Technische Spannung-Dehnung-Kurven der Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W in Abhängigkeit von Umformgrad bei konstanter Umformtemperatur 800 °C und Auslagerungsdauer 60 s.

Werkstoffes Fe17Cr3.6W führt ebenfalls ohne Rücksicht auf den Umformgrad zu generell höheren technologischen Kennwerten.

Die **Abb. 7.43** stellt die mechanischen Eigenschaften unterschiedlich lang ausgelagerter Proben dar. Die höchsten Zugfestigkeitswerte von 712 MPa im Fe17Cr3.6W resp. 683 MPa im Fe17Cr2.6W wurden bei einer Auslagerungsdauer von 60 s erreicht. Durch dieser Parameterkombination wurde die feinste und dichteste Ausscheidung laut der Partikelanalyse erreicht. Durch die Verlängerung der isothermen Auslagerung auf 80 s und der folgenden Vergrößerung der ausgeschiedenen Partikel werden niedrigere Werte der Zugfestigkeit von 649 MPa bzw. 540 MPa sowie Streckgrenze bei einer vergleichbaren Verfestigung, d.h. Steigerung der Kurve, erzielt. Bei 300 s Auslagerung wurden dementsprechend Zugfestigkeitswerte von 576 MPa resp. 532 MPa erreicht. Die Bruchdehnung weist kein tendenzielles Verhalten im Zusammenhang mit der steigenden Auslagerungsdauer auf.

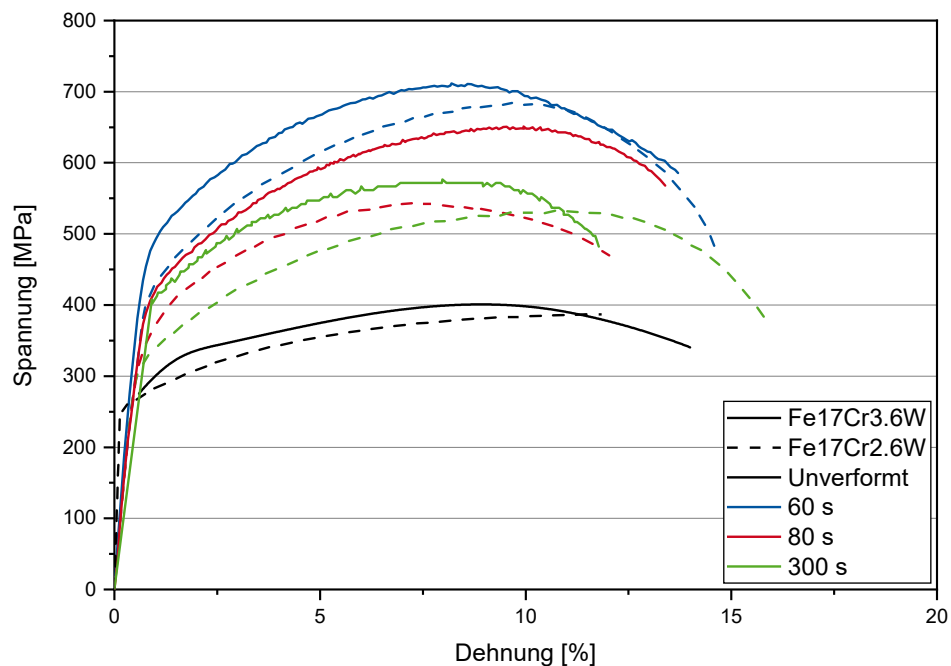


Abb. 7.43: Technische Spannung-Dehnung-Kurven der Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W in Abhängigkeit von Auslagerungsdauer bei konstanter Umformtemperatur 800 °C und Umformgrad 0,5.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Umformung bei 800 °C mit einem Umformgrad von 0,5 und einer isothermen Auslagerung mit einer Dauer von 60 s zu der höchsten Festigkeitssteigerung der beiden Modelllegierungen Fe17Cr3.6W und Fe17Cr2.6W führte. Es wurde die höchste Zugfestigkeit sowie Streckgrenze infolge der erzielten feinsten und dichtesten Ausscheidungen erreicht. Die erreichte Festigkeitssteigerung durch die verformungsinduzierte Laves-Phase-Ausscheidung kann anhand der Spannung-Dehnung-Kurve in Abb. 7.43 des unverformten Zustands beider Modelllegierungen beurteilt werden, die gut ersichtlich und markant ist.

Übereinstimmend mit den Ergebnissen des Zugversuches kann die erzielte Festigkeitssteigerung anhand der Härtemessungen verfolgt werden. In **Abb. 7.44** ist der Vergleich der Härtewerte eines partikelfreien Zustands direkt nach dem Auflösungsglühen und der Härte der durch verformungsinduzierte Ausscheidung verfestigten Mikrostruktur nach einer Umformung bei 800 °C, 0,5 Umformgrad und 60 s Auslagerungsdauer nach der Umformung dargestellt. Die thermomechanische Behandlung weist einen Anstieg der HV10-Werte um insgesamt 25 % in beiden untersuchten Werkstoffen auf.

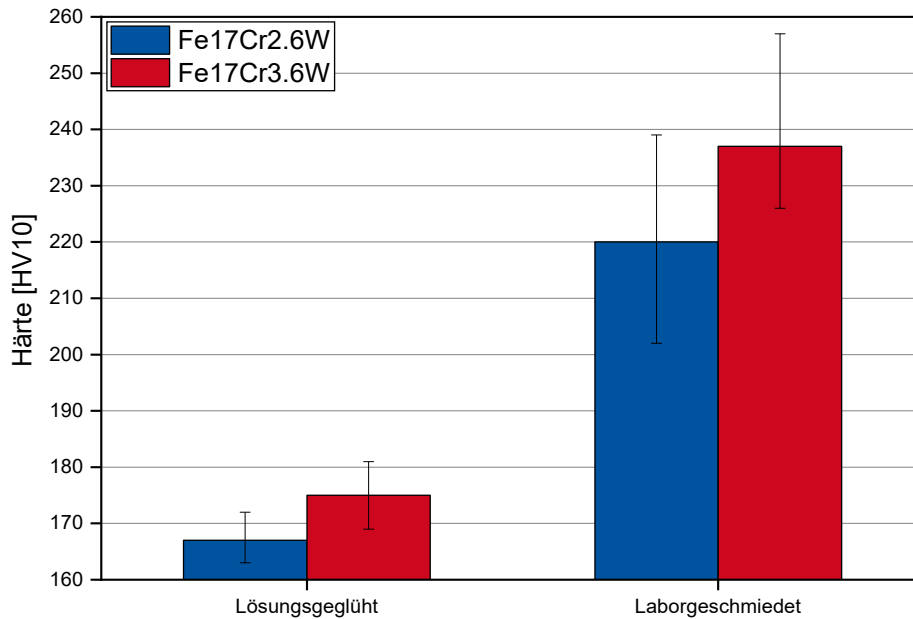


Abb. 7.44: Härtevergleich der Zustände nach dem Lösungsglühen und der thermomechanischen Behandlung bei 800 °C mit 0,5 Umformgrad und 60 s Auslagerungsdauer für die Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W.

7.7 VERFORMUNGSINDUZIerte AUSSCHIEDUNG IM PILOTMASSSTAB

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zu dem Ausscheidungsverhalten der verfestigenden Laves-Phase nach der thermomechanischen Behandlung im Pilotmaßstab vorgestellt. Beide Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W wurden einem Pilotschmiedeprozess bei 800 °C mit einem gesamten Umformgrad von 0,5 unterzogen, welcher in Kapitel 6.4 der Versuchsdurchführung beschrieben wurde. Das Pilotmaßstab-Schmieden ermöglicht es, die erste Parameterhochskalierung durchzuführen und folglich die Ergebnisse mit denen des Labormaßstab-Schmiedens zu vergleichen und zu validieren. Die erzielte Mikrostruktur sowie die mechanischen Eigenschaften wurden untersucht und analysiert. Alle Ergebnisse der pilotgeschmiedeten Werkstoffe sind im direkten Vergleich zu der entsprechenden thermomechanischen Behandlung im Labormaßstab dargestellt, um die Schmiedezustandsabhängigkeit des Ausscheidungsverhaltens und seiner Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften besser zu veranschaulichen.

7.7.1 Mikrostruktur

Die Untersuchung der Mikrostruktur erfolgte anhand von lichtmikroskopischen Aufnahmen. Nach der Warmumformung liegt in allen Fällen ein voll-ferritisches Gefüge mit unterschiedlich verformten Körnern vor. Für die Bestimmung der Korngröße wurden Aufnahmen mit einer 25-fachen Vergrößerung verwendet. Die repräsentativen LOM-Aufnahmen der im Labor- sowie im Pilotmaßstab geschmiedeten Proben sind in **Abb. 7.45** dargestellt. Es können überwiegend große langgestreckte aber auch vereinzelt kleine polygonale Körner beobachtet werden. Innerhalb der Körner sind gelegentlich Verformungsbänder zu erkennen. Anhand der repräsentativen pilotgeschmiedeten LOM-Aufnahmen können bereits bei 25-facher Vergrößerung ausscheidungs freie Zonen in der Nähe der Korngrenzen festgestellt werden. Aufgrund der beträchtlich unterschiedlichen Form der Körner wurde jeweils die maximale Dimension in sowohl der horizontalen als auch der vertikalen Richtung der einzelnen Körner ausgemessen. Die ermittelte durchschnittliche Ferritkorngröße ist für die beiden Modelllegierungen und

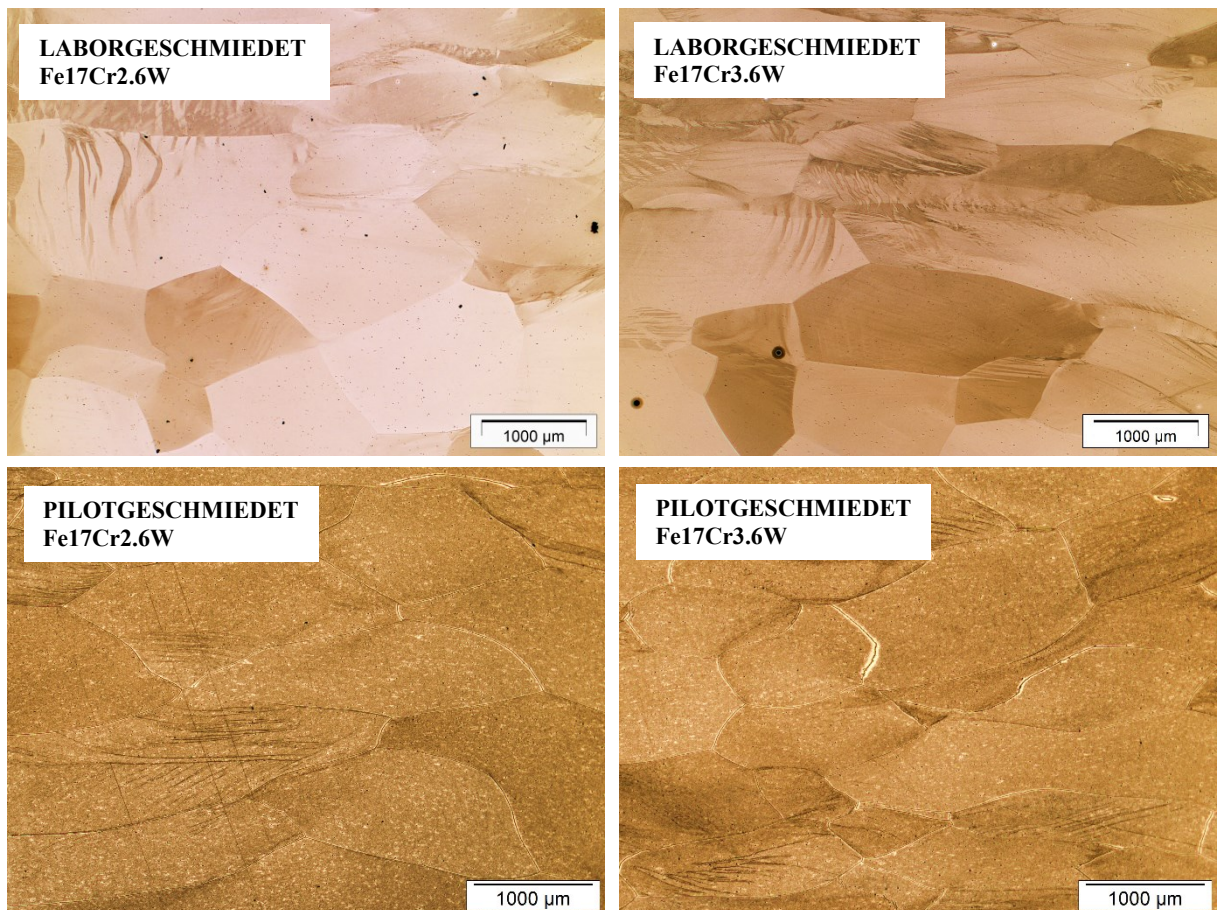


Abb. 7.45: Vergleich der Mikrostruktur der Labor- und Pilotgeschmiedeten Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W bei Umformtemperatur von 800 °C und Umformgrad von 0,5: LOM-Aufnahme, LB-Ätzung, 25-fache Vergrößerung.

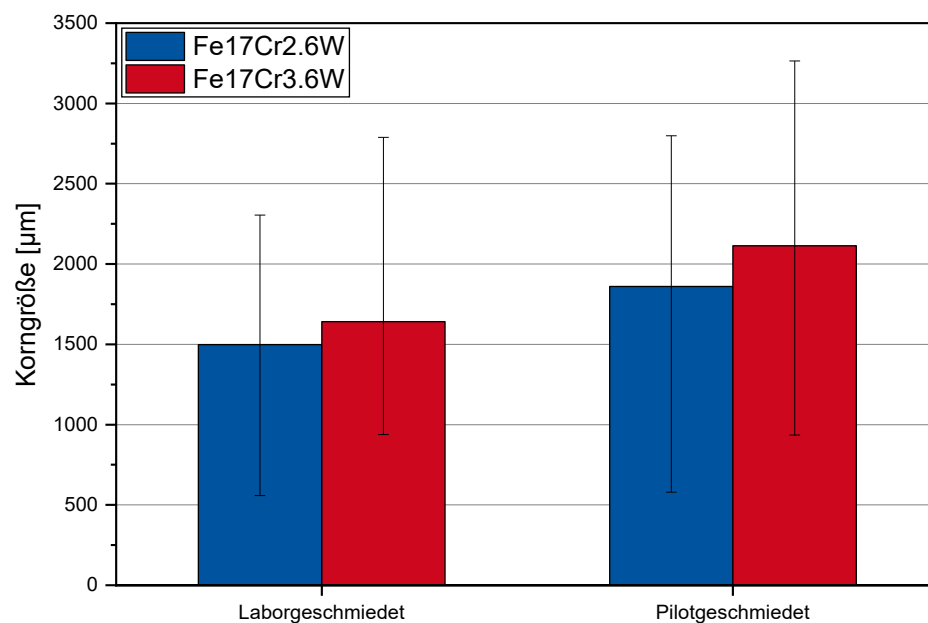


Abb. 7.46: Ferritkorngröße in Abhängigkeit vom Schmiedezustand für die Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W.

Schmiedezustände in **Abb. 7.46** zusammengestellt. Laborgeschmiedete Proben weisen insgesamt eine kleinere Korngröße als nach dem Pilotschmieden auf. Die Korngröße des Werkstoffes Fe17Cr2.6W liegt nach dem Labormaßstab-Schmieden bei 1497 μm , während sie nach dem Pilotmaßstab-Schmieden bei 1872 μm liegt. Die gleiche Tendenz kann ebenfalls für den Werkstoff Fe17Cr3.6W beobachtet werden. Nach dem Labormaßstab-Schmieden weist die wolframreichere Modelllegierung eine Korngröße von 1642 μm auf. Nach dem Pilotmaßstab-Schmieden erreicht die Korngröße den Wert von 2114 μm . Durch den Vergleich beider Werkstoffe kann festgestellt werden, dass die wolframärmere Modelllegierung Fe17Cr2.6W insgesamt eine niedrigere durchschnittliche Korngröße erreicht, d.h. eine höhere Anzahl an kleineren Körnern aufweist. Die merklich heterogene Mikrostruktur mit unterschiedlich verformten Körnern entspricht den großen Abweichungen der ermittelten Korngrößen.

Die metallographische Untersuchung der Mikrostruktur nach dem Pilotschmieden zeigte eine Vielzahl von Rissen und Ausbrüchen in dem Gefüge der wolframreicheren Modelllegierung Fe17Cr3.6W. Solche Schädigungen (siehe **Abb. 7.47**) wurden sowohl im Randbereich als auch im Mittelbereich gefunden. Die Übersichtsaufnahmen zeigen, dass die Risse interkristallin sowie transkristallin mit einer Länge von 100 bis 1000 μm verlaufen. Der Rissverlauf deutet keine bevorzugte

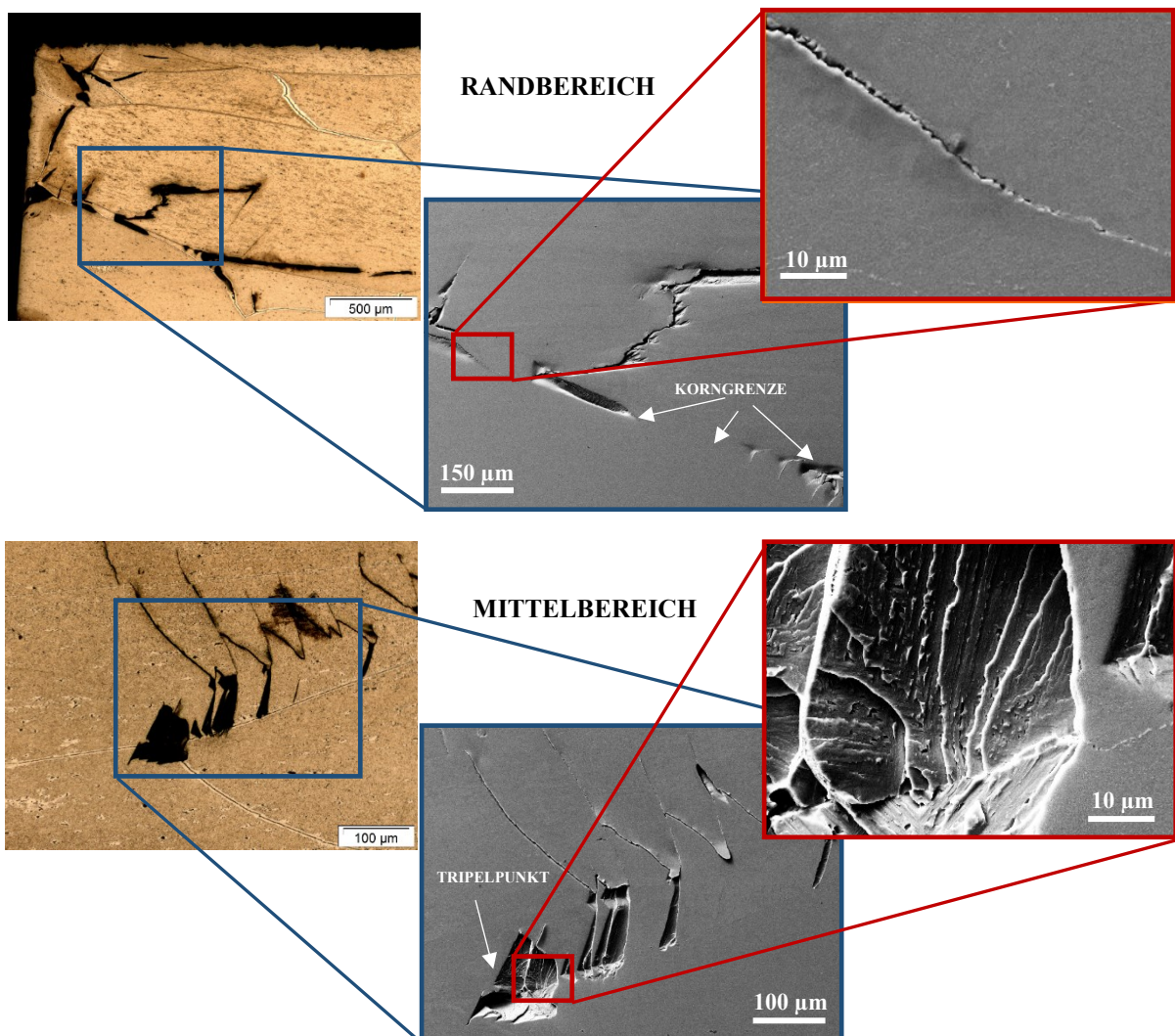


Abb. 7.47: Mikrostruktur des pilotgeschmiedeten Werkstoffes Fe17Cr3.6W:
LOM-Aufnahme, LB-Ätzung, 50- und 200-fache Vergrößerung;
REM-SE-Aufnahme, poliert, 100-, 200- und 1000-fache Vergrößerung.

Ausbreitungsrichtung an. Es können Risse beobachtet werden, die sich senkrecht, parallel sowie unter einem Winkel von 45° zur Umformrichtung ausbreiten. An manchen Korngrenzen und Tripelpunkten zwischen den Körnern liegen große Ausbrüche mit spaltbruchartigen Flächen vor, wie es der Abb. 7.47 zu entnehmen ist. Im Korninneren kommt es häufig zu einer starken Verzweigung, wobei Sekundärrisse auftreten.

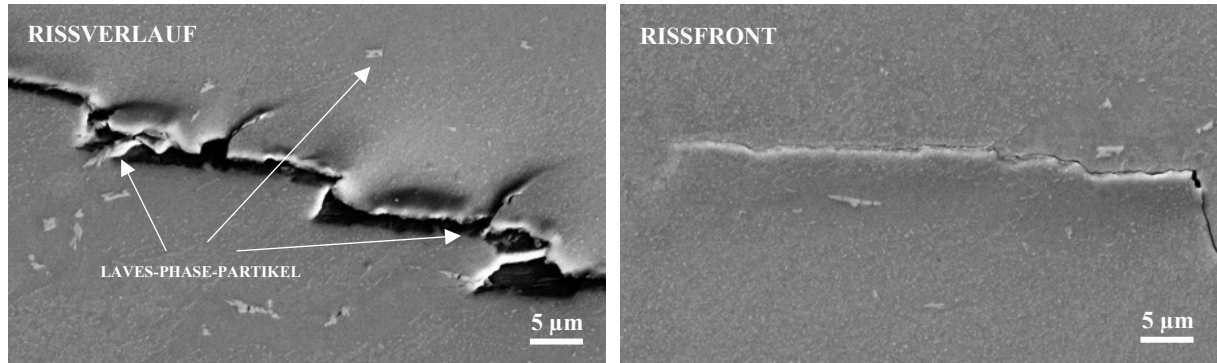


Abb. 7.48: Laves-Phase-Partikel in den und nah an den interkristallinen Rissen im Werkstoff Fe17Cr3.6W: REM-SE-Aufnahme, poliert, 2000-fache Vergrößerung.

Die **Abb. 7.48** stellt beispielsweise Verlauf und Front interkristalliner Risse dar. Die interkristallinen Risse weisen generell in dieser wolframreicheren Modelllegierung einen stufenförmigen Verlauf auf. In den nahliegenden Rissbereichen liegen feine sowie vereinzelt grobe Laves-Phase-Partikel vor. Große Ausscheidungen befinden sich sowohl in den Primär- als auch Sekundärrissfugen selbst. Im Gegensatz dazu können an der Front der interkristallinen Risse überwiegend sehr feine Laves-Phase-Ausscheidungen beobachtet werden.

7.7.2 Ausscheidungszustand

Das verformungsinduzierte Ausscheidungsverhalten der Modelllegierungen infolge der Umformung im Pilotmaßstab wurde anhand von rasterelektronmikroskopischen Aufnahmen beurteilt. Diese dienten als Grundlage für die Partikelanalyse und Phasenanteilbestimmung mittels der Software ImageJ, dessen Auswertungsprinzip in Kapitel 6.5.3 beschrieben wurde. Darüber hinaus wurde die Ausdehnung der partikelfreien Zonen bestimmt, um die komplette Charakterisierung zu erreichen.

Die durch Umformung erzielte Ausscheidung der Laves-Phase ist repräsentativ in **Abb. 7.49** dargestellt. Wie bereits erwähnt wurde, ist eine Unterscheidung unter den einzelnen an den Korngrenzen liegenden Partikeln nicht möglich. Daher wurden die Korngrenzen-Ausscheidungen in der Partikelanalyse nicht berücksichtigt. Alle Angaben zur Partikelgröße beziehen sich ausschließlich auf die Laves-Phase-Partikel im Korninneren. Durch die Warmumformung in der TTS-Anlage (Labormaßstab) haben sich viele sehr feine eckige Partikel ausgeschieden. Diese sind im Korninneren sowohl gleichmäßig verteilt als auch an den Verformungsbändern angereichert. Die Laves-Phase-Ausscheidungen an den Korngrenzen liegen in einer wesentlich größeren Form und sehr dicht aneinander vor, wodurch die Korngrenzen beinahe vollständig belegt werden. In der Nähe der Korngrenzen können partikelfreie Zonen beobachtet werden. Die pilotgeschmiedete Mikrostruktur weist deutlich größere Ausscheidungen auf. Im Korninneren scheiden sich teilweise stabförmige Teilchen aus. Eine ausgeprägte Verformungsmikrostruktur in Form von Verformungsbändern, ähnlich den laborgeschmiedeten Proben, wurde in beiden Modelllegierungen nicht beobachtet. Die Korngrenzen sind mit überaus groben Partikeln ebenso nahezu vollständig besetzt und mit breiten partikelfreien Zonen umgeben.

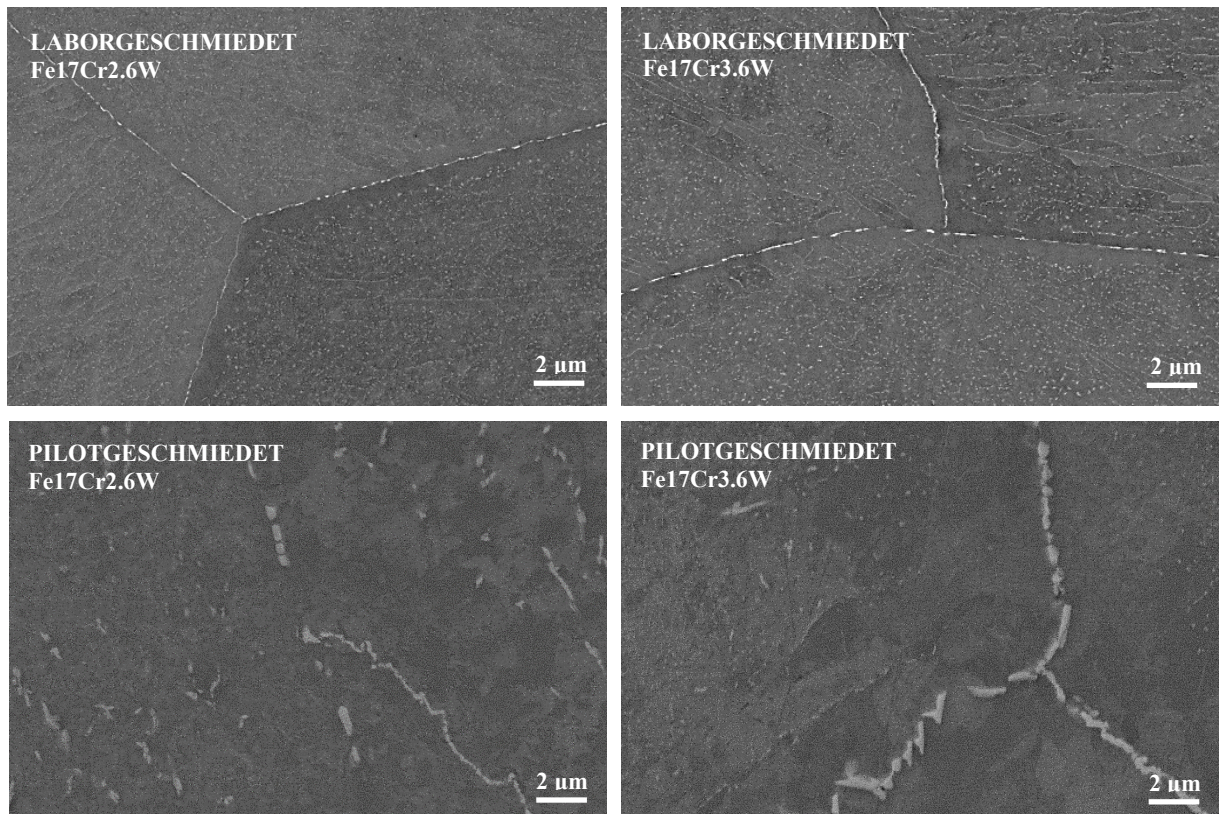


Abb. 7.49: Ausscheidungszustand-Übersicht für labor- und pilotgeschmiedeten Modelllegierungen: REM-BSE/SE-Aufnahme, poliert, 3000-fache Vergrößerung veröffentlicht in [84].

Mittels der Partikelanalyse wurde die mittlere Partikelgröße sowie der Flächenanteil der Laves-Phase in der ferritischen Matrix bestimmt. Die ermittelten Werte in Abhängigkeit vom Schmiedezustand für beide Modelllegierungen sind der **Abb. 7.50** zu entnehmen. In Übereinstimmung mit den dargestellten repräsentativen Mikrostrukturaufnahmen weisen die laborgeschmiedeten Proben

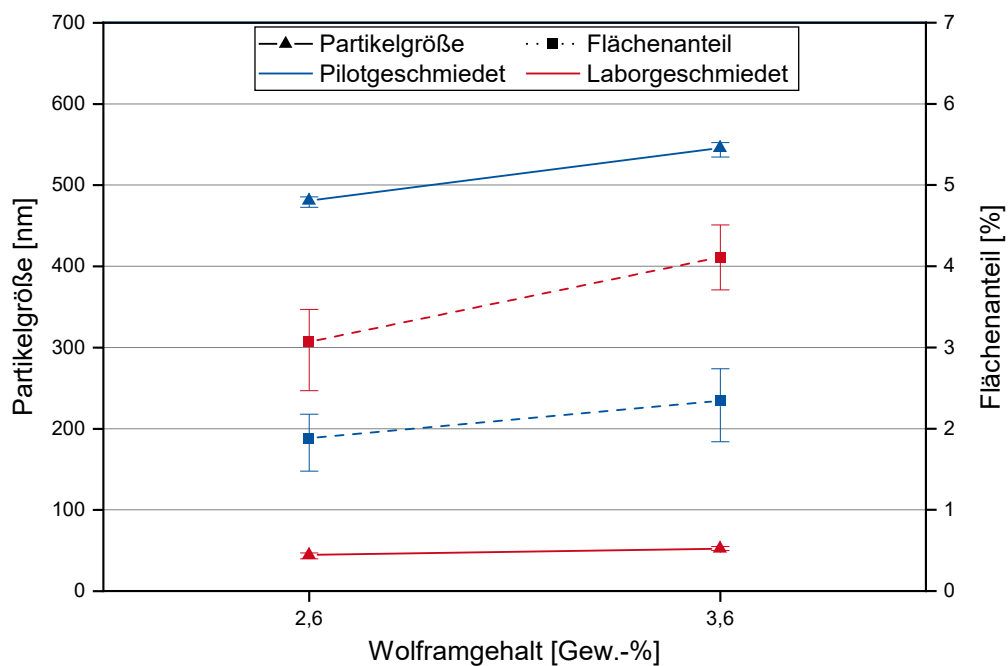


Abb. 7.50: Mittlere Partikelgröße und Laves-Phase-Flächenanteil im Korninneren in Abhängigkeit von Schmiedezustand für die Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W.

wesentlich kleinere Ausscheidungen in einem deutlich höheren Ausmaß auf. Der Werkstoff Fe17Cr2.6W besitzt einen mittleren Partikeldurchmesser von 44 nm. Im Vergleich dazu erreicht der Werkstoff Fe17Cr3.6W den Wert von 52 nm. Im Labormaßstab wurde eine sehr feine Laves-Phase-Ausscheidung mit einem hohen Phasenanteil von 3,07 % in der Modelllegierung Fe17Cr2.6W und von 4,11 % in der Fe17Cr3.6W erzielt. Im Pilotmaßstab wurden im Gegenteil größere Laves-Phase-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 481 nm und 546 nm erzeugt. Der Flächenanteil der erzeugten Ausscheidungen beträgt 1,9 % in der Modelllegierung Fe17Cr2.6W und 2,4 % in der Fe17Cr3.6W. Die übersichtliche Darstellung in Abb. 7.50 zeigt außerdem den Einfluss des Wolframgehaltes auf die mittlere Partikelgröße und den Laves-Phase-Flächenanteil. Unabhängig vom Schmiedezustand können in dem wolframreicheren Werkstoff Fe17Cr3.6W insgesamt größere Partikel mit einem höheren Flächenanteil beobachtet werden.

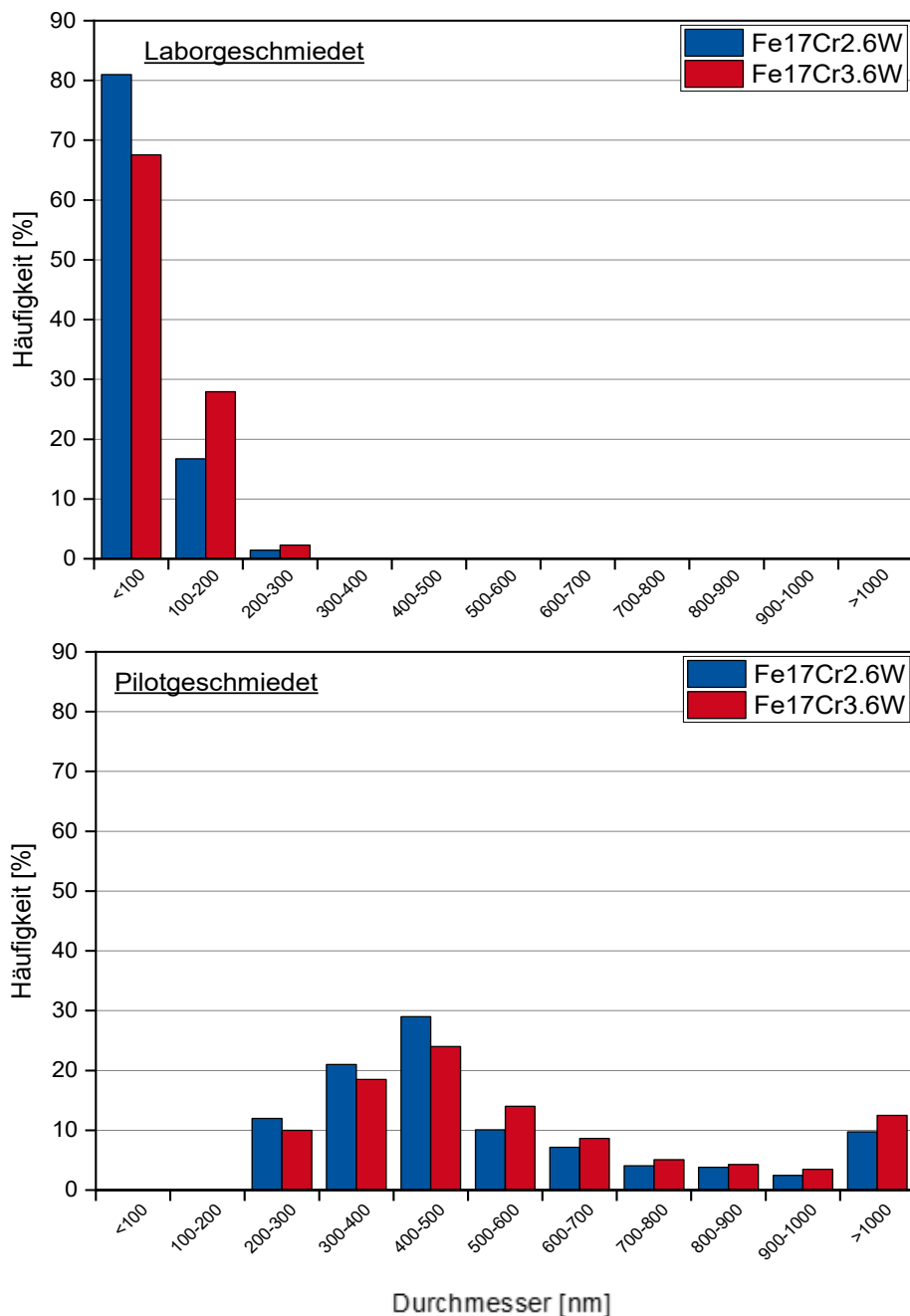


Abb. 7.51: Partikelgrößenverteilung der Laves-Phase im Korninneren in Abhängigkeit von Schmiedezustand für die Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W veröffentlicht in [87].

Die komplette Partikelgrößenverteilung im Korninneren beider Schmiedezustände ist in **Abb. 7.51** dargestellt. Die thermomechanische Behandlung mittels der TTS-Anlage erzeugte Ausscheidungen mit der Größe unter 300 nm. Über 80 % bzw. 65 % aller analysierten Partikel im Werkstoff Fe17Cr2.6W bzw. Fe17Cr3.6W sind kleiner als 100 nm. Im Vergleich dazu besitzen die pilotgeschmiedeten Proben (unteres Diagramm) sichtlich gröbere Partikel mit einem minimalen Durchmesser über 200 nm. Außerdem bildet die Abbildung den Einfluss der Erhöhung des Wolframgehaltes ab. Die niedriglegierte Modelllegierung Fe17Cr2.6W erreicht durch Warmumformung unabhängig vom Schmiedezustand mehrere feinere Laves-Phase-Ausscheidungen, allerdings mit einem kleineren Flächenanteil (vgl. Abb. 7.50).

Die Ausdehnung der vorhandenen partikelfreien Zonen wurde anhand von mindestens zwanzig unterschiedlichen Stellen pro Probe bestimmt. Die ermittelten Mittelwerte für beide Modelllegierungen und beide Schmiedezustände sind in **Abb. 7.52** zusammengefasst. Die laborgeschiedeten Proben weisen, übereinstimmend mit den Mikrostrukturaufnahmen, wesentlich schmalere partikelfreie Zonen auf. Die mittleren Ausdehnungen liegen bei 0,7 μm für den Werkstoff Fe17Cr2.6W und bei 0,8 μm für Fe17Cr3.6W. Nach dem Schmieden im Pilotmaßstab können, entsprechend der deutlich größeren Ausscheidungen, breitere partikelfreie Zonen beobachtet werden. Die Ausdehnung beträgt im Mittelwert 5,9 μm bzw. 6,6 μm für die Modelllegierung Fe17Cr2.6W bzw. Fe17Cr3.6W. Die größeren Messabweichungen im Pilotmaßstab sind durch die sichtbar inhomogenere Mikrostruktur verursacht. Aus dem Vergleich beider Werkstoffe kann entnommen werden, dass die Ausdehnung der partikelfreien Zone unabhängig vom Schmiedezustand in der wolframreicheren Legierung größer ist.

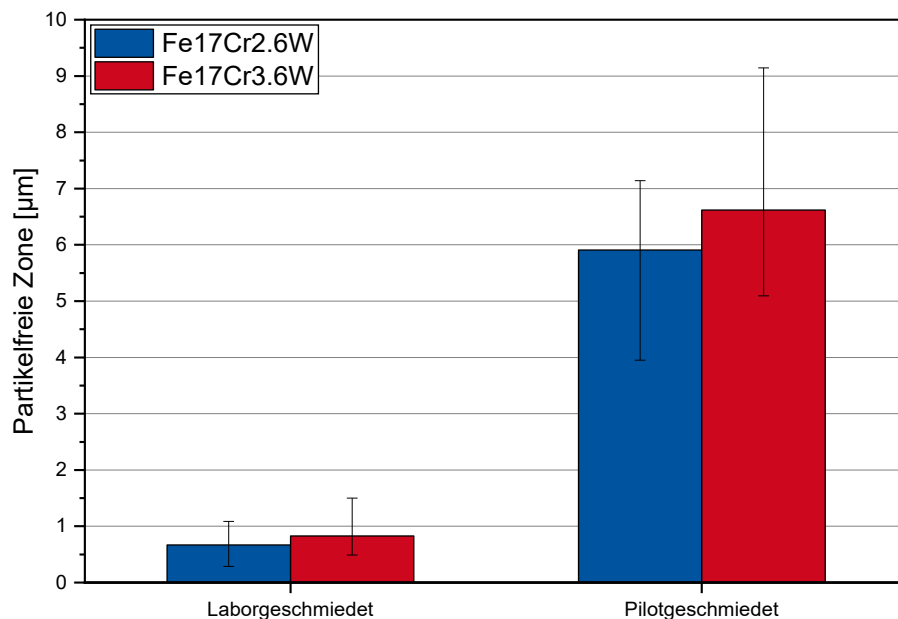


Abb. 7.52: Ausdehnung der partikelfreien Zone in Abhängigkeit von Schmiedezustand für die Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W.

7.7.3 Mechanische Eigenschaften

Für beide Schmiedezustände wurden die mechanischen Kennwerte sowie die technischen Spannung-Dehnung-Kurven ermittelt, um die Auswirkung der erzielten Mikrostruktur beurteilen zu können. Basierend auf den markanten Mikrostrukturunterschieden zwischen Labor- und Pilotmaßstab und den zugehörigen Ausscheidungszuständen wurde beschlossen, die Werkstoffcharakterisierung des

pilotgeschmiedeten Materials nur auf Untersuchungen bei Raumtemperatur einzuschränken. Da die Parameterhochskalierung nicht erfolgreich zu sein schien, waren wertvolle Ergebnisse bei hohen Temperaturen aufgrund eingeschränkter Duktilität nicht zu erwarten und dementsprechend dem Aufwand nicht gemäß. Die **Tab. 7.6** stellt die ermittelten mechanischen Kennwerte beider Modelllegierungen und beider Schmiedezustände zusammenfassend dar. Die aufgelisteten Kennwerte für den Labormaßstab beziehen sich auf die aus TTS-Proben präparierten sekundären Kleinzugproben, welche lediglich das Ergebnis eines Zugversuches repräsentieren. Die mechanischen Kennwerte des Pilotmaßstab-Zustands ergaben sich als Mittelwert von drei erfolgreich durchgeführten Zugversuchen im Fall des Werkstoffes Fe17Cr2.6W. Die Modelllegierung Fe17Cr3.6W enthielt nach der Umformung im Pilotmaßstab viele Risse und Ausbrüche in ihrer Mikrostruktur, wie in Kapitel 7.7.1 dokumentiert wurde. Diese Schädigungen führten zu einem frühen Versagen aller geprüften Proben. Daher sind die Kennwerte in Klammern aufgelistet oder entfallen.

Tab. 7.6: Mechanische Kennwerte im Labor- und Pilotmaßstab geschmiedeten Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W, in Klammern sind die rissbehafteten Proben aufgeführt.

SCHMIEDEZUSTAND	WERKSTOFF	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A_g [%]	$A_{3/6}$ [%]
Labormaßstab	Fe17Cr2.6W	412	683	9,0	14,1
	Fe17Cr3.6W	434	712	7,5	13,0
Pilotmaßstab	Fe17Cr2.6W	329	490	10,7	17,2
	Fe17Cr3.6W	-	(96)	(0,14)	(3,4)

Der **Abb. 7.53** sind repräsentative technische Spannung-Dehnung-Kurven der beiden Werkstoffe und Schmiedezustände zu entnehmen. Insgesamt kann anhand der Ergebnisse festgestellt werden, dass die Spannung-Dehnung-Kurven der laborgeschmiedeten Proben durch einen kontinuierlichen Übergang von dem elastischen in den plastischen Bereich gekennzeichnet sind. Die Modelllegierung Fe17Cr3.6W

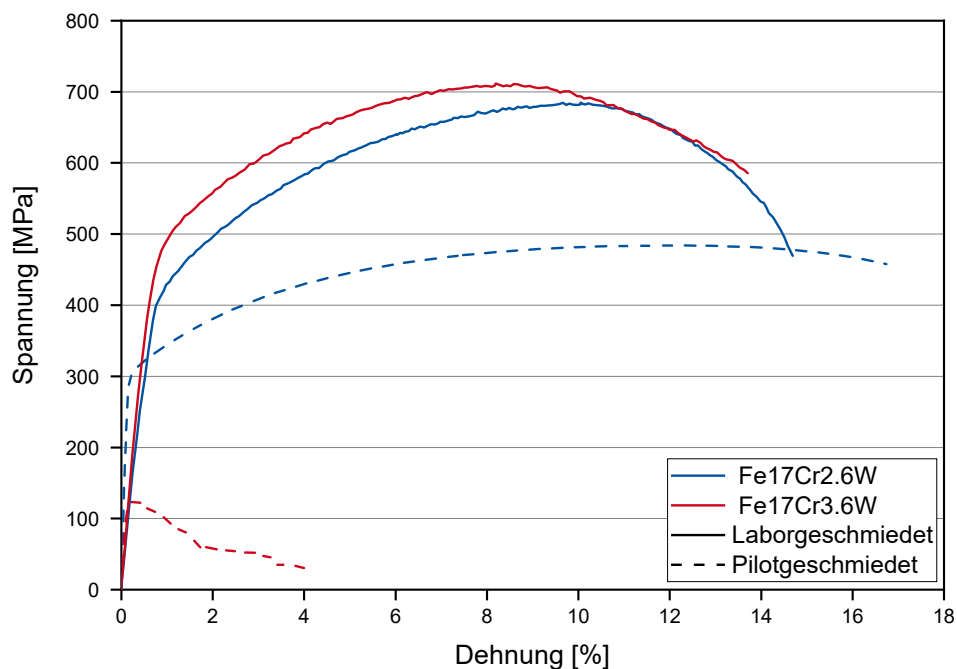


Abb. 7.53: Technische Spannung-Dehnung-Kurven der labor- und pilotgeschmiedeten Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W veröffentlicht in [87].

besitzt im Vergleich zu der Fe17Cr2.6W eine ungefähr um 5 % höhere Streckgrenze sowie Zugfestigkeit. Der wolframreichere Werkstoff Fe17Cr3.6W weist im Gegensatz dazu einen flacheren Verlauf sowohl bevor als auch nach dem Erreichen der maximalen Spannung auf. Bezüglich der Dehnungskennwerte erreicht die wolframreichere Legierung eine niedrigere Bruchdehnung sowie Gleichmaßdehnung als die Legierung Fe17Cr2.6W. Durch das Schmieden im Pilotmaßstab wurde eine Mikrostruktur mit weniger und gröberen Ausscheidungen erzeugt. Dies wirkt sich dementsprechend auf die Festigkeitssteigerung aus. Der Werkstoff Fe17Cr2.6W erreicht eine im Vergleich zum Labormaßstab niedrigere Zugfestigkeit in Höhe von 490 MPa und eine Streckgrenze von 329 MPa, mit einer Bruchdehnung von 17,2 % und einer Gleichmaßdehnung von 10,7 %. Der Vollständigkeit halber wurde dem Diagramm eine repräsentative Spannung-Dehnung-Kurve der pilotgeschmiedeten Legierung Fe17Cr3.6W, welche stark rissbehaftet war, mit einem stufenartigen Verlauf beigelegt.

Anschließend an die Zugversuche wurden die Bruchflächen exemplarisch anhand einer Probe mittels des Rasterelektronenmikroskops untersucht, um Hinweise auf das Bruchverhalten zu erhalten. Die **Abb. 7.54** stellt sowohl Übersichtsaufnahmen der Bruchflächen als auch detaillierte Aufnahmen der Bruchausbildungen repräsentativ dar. Anhand der REM-Übersichtsaufnahmen können die untersuchten Bruchflächen als transkristalline Spaltbruchflächen identifiziert werden, deren Größe von über 100 µm auf die sehr grobe Kornstruktur des ferritischen Werkstoffes hinweist. Die Bruchflächen sind durch Erhebungen und Spaltstufen gekennzeichnet. Auf den Stegen zwischen den jeweiligen Spaltstufen kann eine wabenförmige Struktur beobachtet werden. Beide Modelllegierungen weisen ein vergleichbares Bruchverhalten auf. Allerdings sind auf den glatten Spaltflächen des Werkstoffes Fe17Cr2.6W viele nebeneinander parallel verlaufende Risse erkennbar. Der Bruchursprungsort konnte in beiden Fällen nicht festgestellt werden.

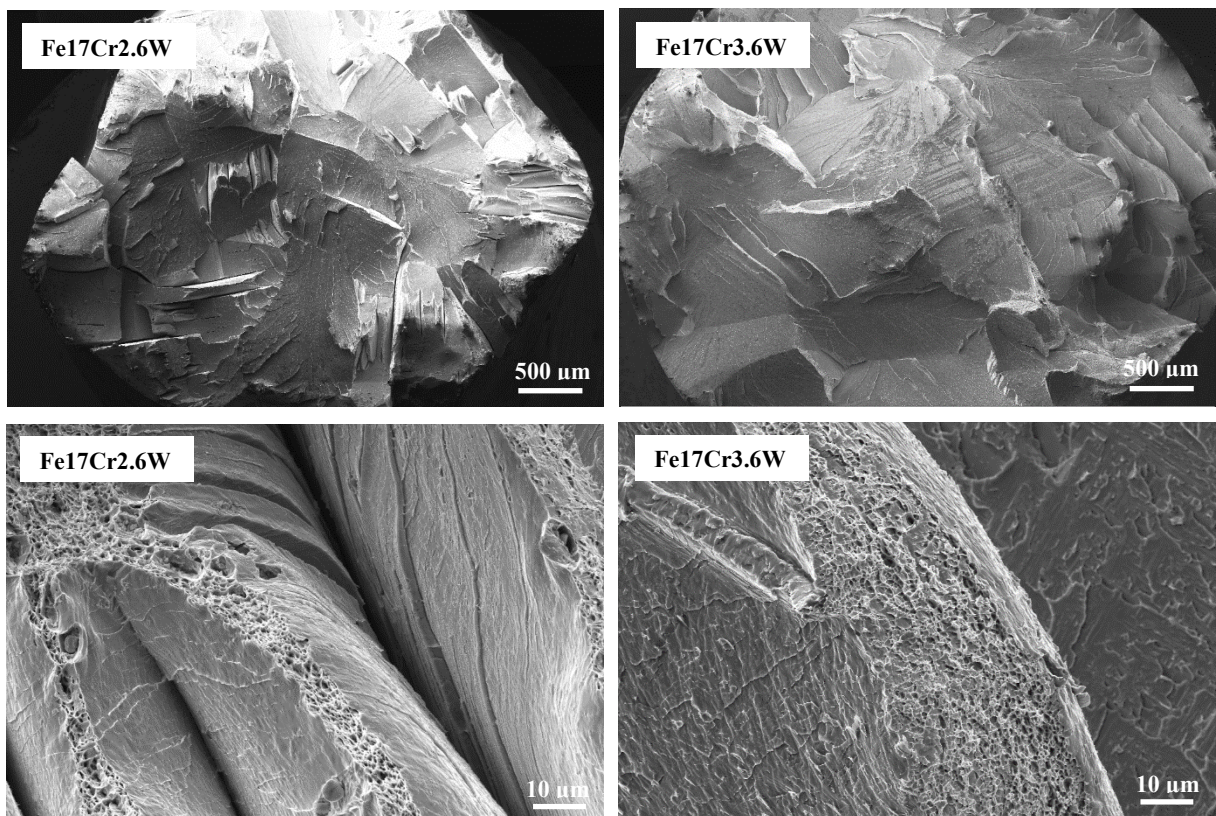


Abb. 7.54: Bruchflächen der Zugproben für pilotgeschmiedeten Modelllegierungen:
REM-SE-Aufnahmen, ultraschallgereinigt, 20- und 1000-fache Vergrößerung.

Eine Festigkeitssteigerung durch Warmumformung stimmt auch mit den Ergebnissen der Härtemessung überein. Die **Abb. 7.55** stellt die gemittelten HV10-Werte für beide Schmiedezustände und Werkstoffe dar. Die Modelllegierung Fe17Cr3.6W weist entsprechend dem höheren Wolframgehalt eine höhere Härte auf. Im Labormaßstab beträgt diese einen Wert von 236 HV10, während der Werkstoff Fe17Cr2.6 eine Härte von 220 HV10 besitzt. Im Pilotmaßstab wurden aufgrund der erzielten Mikrostruktur niedrigere Werte erreicht, namentlich 194 HV10 für die Legierung Fe17Cr3.6W und 183 HV10 für die Legierung Fe17Cr2.6W.

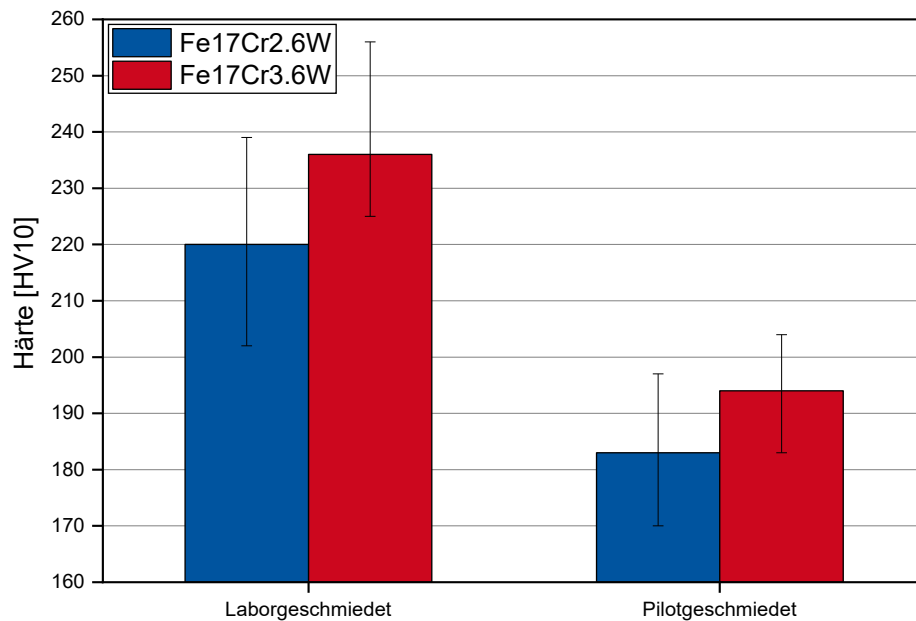


Abb. 7.55: Härte in Abhängigkeit von Schmiedezustand für die Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W.

Zusätzlich zu dem Zugversuch und der Härteprüfung wurden im Rahmen der Werkstoffcharakterisierung des pilotgeschmiedeten Materials Kerbschlagbiegeversuche durchgeführt, um die Zähigkeit des Werkstoffes zu untersuchen. Beide Werkstoffe weisen eine vergleichbar sehr niedrige Kerbschlagarbeit auf und können als sehr spröde bezeichnet werden. In der **Tab. 7.7** sind die einzeln ermittelten Messwerte der Kerbschlagarbeit bei Raumtemperatur, sowie bei 50 °C und 150 °C aufgelistet. Alle Messungen wiesen starke Abweichungen auf.

Tab. 7.7: Ermittelte Werte der Kerbschlagarbeit in pilotmaßstabgeschmiedeten Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W bei Raumtemperatur (RT), 50 °C und 150 °C.

SCHMIEDEZUSTAND	WERKSTOFF	Probe	KV RT [J]	KV 50 °C [J]	KV 150 °C [J]
Pilotmaßstab	Fe17Cr2.6W	1	8	8	78
		2	10	17	80
		3	8	13	65
	Fe17Cr3.6W	1	8	12	59
		2	8	14	32
		3	7	20	61

Die mikroskopische Beurteilung der Bruchflächen erfolgte mithilfe der REM-Aufnahmen. Repräsentative Bruchflächen der bei Raumtemperatur geprüften Kerbschlagproben sind der **Abb. 7.56** zu entnehmen. Anhand der Bruchflächen ist ein Bruchverhalten nach dem transkristallinen Spaltbruchmechanismus mit großen Spaltflächen zu erkennen. Auf den Stegen zwischen den Spaltflächen befinden sich ebenfalls wie bei den Bruchflächen der Zugproben wabenförmige Strukturen. Durch Rückverfolgen des charakteristischen Bruchflussmusters konnte der Bruchausgang identifiziert werden, der in der Abb. 7.56 (rechts oben) dargestellt ist. An der Stelle des Bruchausgangs wurden in allen Fällen Vertiefungen gefunden, in welchen scheinbar grobe rundliche spaltbrucheinleitende Partikel, vermutlich Nioboxide, vorlagen. In der vorkommenden Wabenstrukturen wurden sowohl grobe rundliche als auch kleine eckige Partikel gefunden (siehe Abb. 7.56 untere Reihe). Mittels der EDX-Analyse konnten diese als große Nioboxide bzw. Laves-Phase-Ausscheidungen klassifiziert werden.

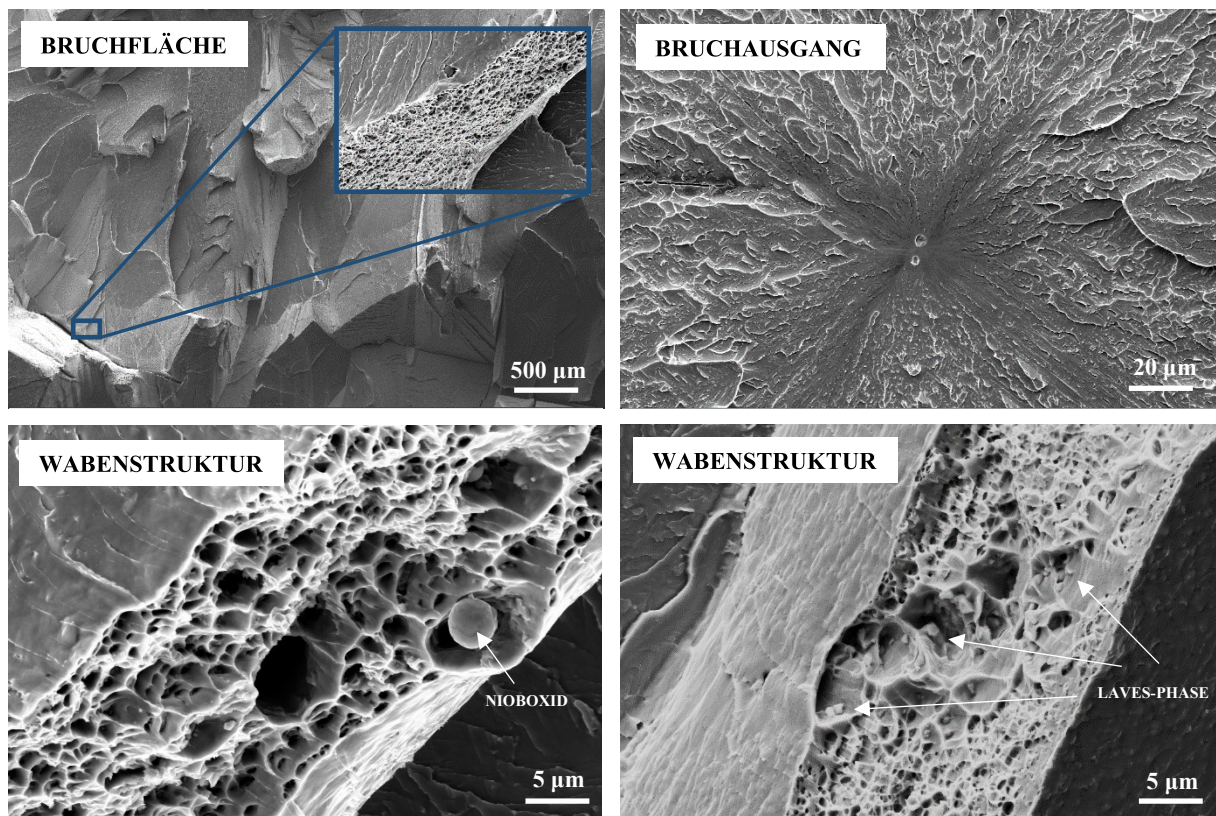


Abb. 7.56: Bruchflächenuntersuchung der Kerbschlagproben für die Modelllegierung Fe17Cr2.6W: REM-SE-Aufnahmen, ultraschallgereinigt, 20-, 500-, 1000- und 3000-fache Vergrößerung veröffentlicht in [87].

7.8 SIMULATION DES AUSSCHIEDUNGSVERHALTENS

Eine thermokinetische Simulation der Ausscheidungsentwicklung während einer thermomechanischen Behandlung wurde mithilfe der Software MatCalc[®] durchgeführt. Die thermodynamischen Berechnungen beruhen auf einer Minimierung der molaren freien Enthalpie, der sogenannten CALPHAD-Methode. Durch diese Berechnungen werden stabile Phasen in thermodynamischem Gleichgewicht bei gegebener Temperatur, Druck und chemischer Zusammensetzung des Materials vorhergesagt. Diese Daten stellen die thermodynamische Grundlage für die weitere kinetische Simulation zur Verfügung. Zusätzlich zu den Gleichgewichtskenngrößen enthalten diese Daten nämlich auch Informationen über thermodynamische Kenngrößen in einem Zustand, welcher sich nicht im Gleichgewicht befindet. So können z.B. die chemischen Potentiale der

einzelnen Elemente in jeder Phase bei gegebenen Parametern ausgewertet werden. Aus diesen Angaben können folglich die chemischen Triebkräfte abgeleitet und schließlich in Modellen verwendet werden, welche kinetische Prozesse wie Ausscheidungskeimbildung und -wachstum beschreiben. Die eigenen kinetischen Berechnungen des Ausscheidungsprozesses basieren auf dem mithilfe des thermodynamischen Extremalprinzips abgeleiteten SFFK-Modell [75,76]. Dieses Modell baut grundsätzlich auf drei theoretischen Modellen auf, basierend auf einer erweiterten klassischen Nukleationstheorie, auf einem Modell für Ausscheidungswachstum in einem mehrphasigen Material [77] und auf einem prädiktiven Modell für die Grenzflächenenergie zwischen der Ausscheidung und der Matrix [88]. Dadurch ermöglicht das SFFK-Modell eine Simulation von Keimbildung, Wachstum und Vergrößerung von sphärischen und zylindrischen Ausscheidungen in mehrkomponentigen Legierungssystemen. [89]

Das Ziel war es, das verformungsinduzierte Ausscheidungsverhalten zu simulieren, um die berechnete Partikelgröße der erzeugten Laves-Phase-Ausscheidungen mit den experimentellen Daten zu vergleichen. Für alle Berechnungen wurde die thermodynamische Datenbank mc_fe_v2.059 und die kinetische Datenbank mc_fe_v2.011 verwendet.

7.8.1 Thermodynamische Simulation

Um die Simulation des Ausscheidungsprozesses durchführen zu können, mussten zunächst chemische Zusammensetzung und erwartete Phasen für die thermodynamische Berechnung eingegeben werden. Für die nominale chemische Zusammensetzung (siehe Tab. 7.3) wurden Ferrit, σ -Phase, Laves-Phase, Karbide und nötige Schmelze aus der oben genannten Datenbank für Stähle ausgewählt. An dieser Stelle ist es sehr wichtig, die Eigenschaften der in der verwendeten Datenbank implementierten Laves-Phase zu erwähnen. Die hier definierte Laves-Phase unterscheidet keine möglichen Kristallstrukturen, welche C15 (kubisch), C14 (hexagonal) oder C36 (dihexagonal) sind. Darüber hinaus ist in der verwendeten Datenbank die Ausscheidung dieser Laves-Phase aus einem austenitischen Gefüge vorausgesetzt, also in erster Linie für austenitische nichtrostende Stähle geeignet und

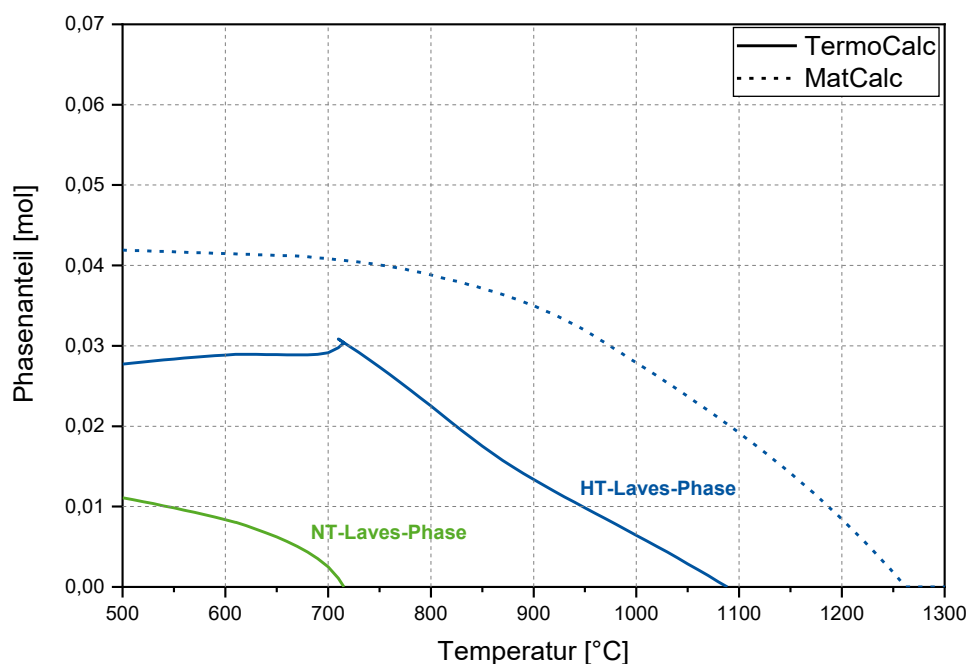


Abb. 7.57: Vergleich der berechneten Phasenanteile der Laves-Phase mittels der Software ThermoCalc® (Datenbank TCFE8) und MatCalc® (Datenbank mc_fe_v2.059) für die Modelllegierung Fe17Cr2.6W.

dementsprechend auf die Gitterparameter des Austenits angepasst. Nach der Festlegung der Zusammensetzung des Systems und der Randbedingungen konnten die Gleichgewichtsberechnungen gestartet werden. Es wurden mithilfe der CALPHAD-Methode Phasenteildiagramme der Modelllegierungen mit der nominalen chemischen Zusammensetzung erstellt. Diese weisen die erwarteten Phasen auf, allerdings beinhalten sie nur eine Art der Laves-Phase. In **Abb. 7.57** ist der molare Phasenteil der von MatCalc® berechneten Laves-Phase im Vergleich zu dem mittels ThermoCalc® ermittelten Phasenteil beispielweise für die Modelllegierung Fe17Cr2.6W anschaulich dargestellt. Es ist zu erkennen, dass es zu einem markanten Unterschied zwischen den beiden thermodynamischen Berechnungen kommt. Es kann auch ausgeschlossen werden, dass die MatCalc-Laves-Phase eine Summe der beiden in ThermoCalc® vorkommenden Phasen repräsentiert. Leichtere Phasenteilunterschiede wurden auch in dem Fall der σ -Phase beobachtet. Die MatCalc-Laves-Phase weist einen breiteren Stabilitätstemperaturbereich mit einer Auflösungstemperatur von 1272 °C, allerdings eine vergleichbare chemische Zusammensetzung zu der HT-Laves-Phase (ThermoCalc®), auf. Zusätzlich besitzt diese Laves-Phase einen höheren molaren Phasenteil im Vergleich zu den ermittelten Daten mithilfe der Software ThermoCalc®.

Die Software MatCalc® ermöglicht es, eine detaillierte Einstellung der einzelnen Phasen in der Sektion Phasenstatus einzugeben. Es ist möglich, beitragsgemäß gewünschte Elemente der chemischen Zusammensetzung für eine ausgewählte Phase festzulegen und dadurch die Ausscheidung der selbst definierten Phase zu erzwingen. Leider wurde auch nach den Versuchen, eine niob- und eine wolframreichere Laves-Phase vorzugeben, nur die in der Abb. 7.57 dargestellte Laves-Phase als stabil ausgewertet. Dies würde die Theorie über eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung von der niobreichen metastabilen NT-Laves-Phase zu der wolframreichen stabilen HT-Laves-Phase unterstützen.

7.8.2 Kinetische Simulation

Trotz der Unvollständigkeiten der verwendeten Datenbank und der Unterschiede in thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen wurde exemplarisch die Ausscheidungssimulation für den Werkstoff Fe17Cr2.6W durchgeführt, um die Daten mit experimentellen Ergebnissen vergleichen zu können. Dafür wurde die thermomechanische Behandlung der Umformtemperatur von 800 °C gewählt, weil sie sich als ideal für den Ausscheidungszustand erwies.

Die Ausscheidungssimulation wurde in MatCalc® als eine Ausscheidung der anwesenden Laves-Phase aus der ferritischen Matrix unter Verwendung der kinetischen Datenbank mc_fe_v2.011 definiert. Es wurde das Triebkraftmodell für das Wachstum ausgewählt und eine heterogene Keimbildung mit erlaubten Keimstellen an Versetzungen und Korngrenzen mit einem definierten minimalen Keimradius von $0,35 \cdot 10^{-9}$ m eingestellt. Für die Berechnungen wurde ein Ortho-Gleichgewicht verwendet, welches auf dem absoluten Minimum der freien Enthalpie beruht, d.h. alle Elemente und Phasen erreichen ihren Gleichgewichtszustand. Typischerweise ist die chemische Zusammensetzung der einzelnen Phasen aufgrund der diffusionsgesteuerten Prozesse unterschiedlich [89]. Die eingegebenen Eigenschaften der Ausscheidungsdomäne Ferrit sowie weitere Einstellungen des Ausscheidungsprozesses entsprachen dem Standard. Anschließend wurde die thermomechanische Behandlung mit entsprechenden Parametern nach der experimentellen Durchführung in Kapitel 6.3 eingegeben. [89] An dieser Stelle werden die Simulationsergebnisse der Modelllegierung Fe17Cr2.6W nach einer Umformung bei der Temperatur von 800 °C mit einem Umformgrad von 0,2 und 0,5 und einer isothermen Auslagerung von 60 s und 80 s vorgestellt. Generell werden laut der MatCalc®-Simulation feinere Laves-Phase-Partikel mit einem kleinen Phasenteil ausgeschieden. Die Änderung der Umformparameter weist eine markant kleinere Auswirkung auf das Ausscheidungsverhalten im Vergleich zu den anhand der experimentellen Ergebnisse gewonnenen Erkenntnissen auf. Die simulierte Wirkung der Umformgraderhöhung ist

anhand der Partikelgrößenverteilung der **Abb. 7.58** zu entnehmen. Die mittlere Partikelgröße erreicht einen Wert von 35 nm für den Umformgrad 0,2 und 36 nm für den Umformgrad 0,5. Die Simulation deutet auf eine Ausscheidung von minimal größeren Partikeln hin. Infolge des größeren Umformgrads kommt es laut der Simulation zu einer geringen Minderung des Phasenanteils von 2,00 % auf 1,95 %.

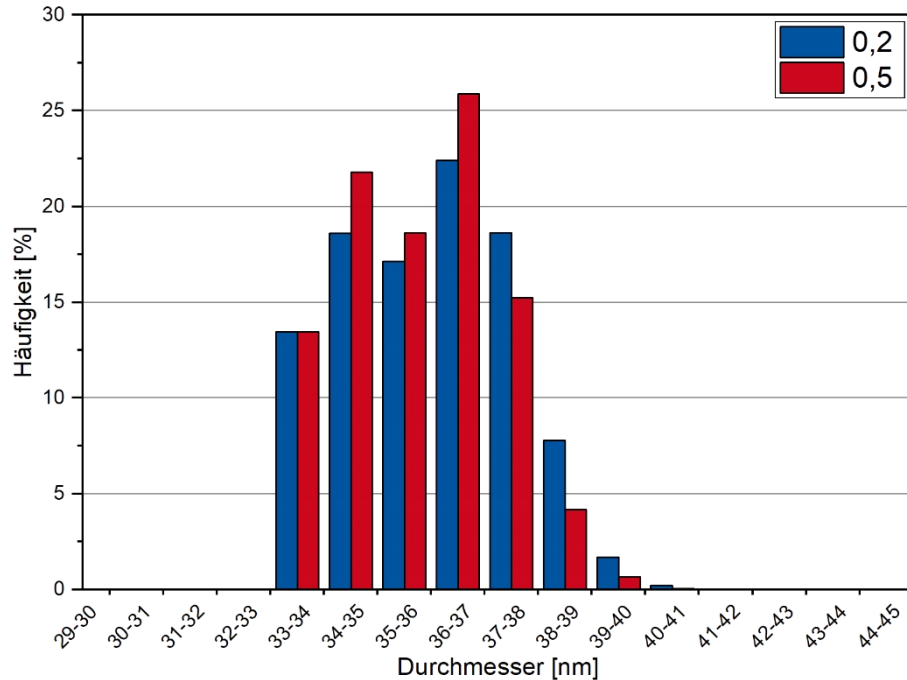


Abb. 7.58: Ausscheidungssimulation mittels MatCalc® (Datenbanken mc_fe_v2.059 und mc_fe_v2.011): Partikelgrößenverteilung nach einer Warmumformung bei 800 °C mit einem Umformgrad von 0,2 und 0,5 und einer isothermen Auslagerung von 60 s in der Modelllegierung Fe17Cr2.6W.

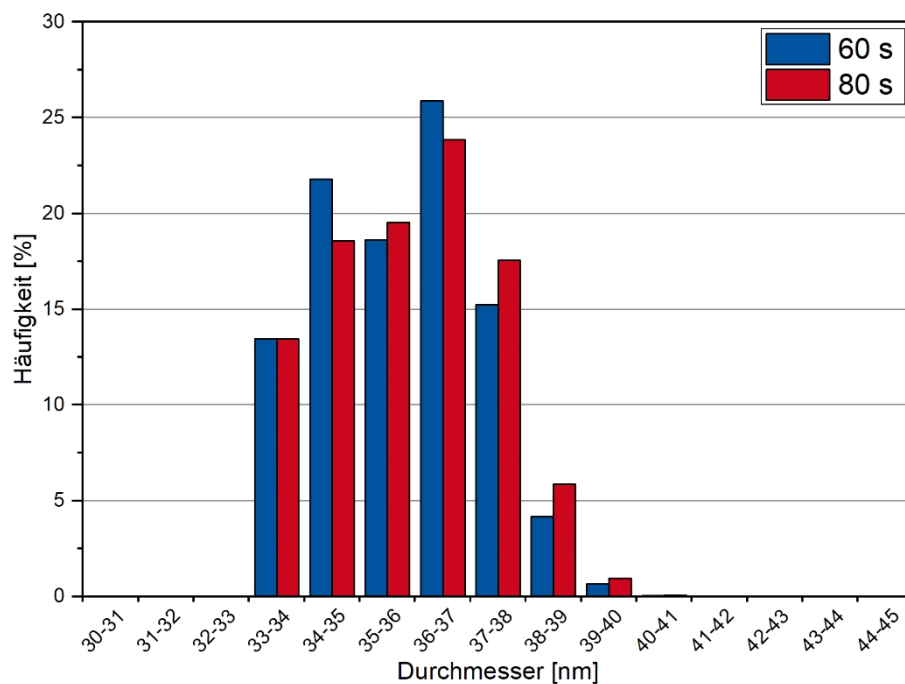


Abb. 7.59: Ausscheidungssimulation mittels MatCalc® (Datenbanken mc_fe_v2.059 und mc_fe_v2.011): Partikelgrößenverteilung nach einer Warmumformung bei 800 °C mit einem Umformgrad von 0,5 und einer isothermen Auslagerung von 60 s und 80 s in der Modelllegierung Fe17Cr2.6W.

Angeichts der Größenordnung der ausgeführten Änderungen ist die Wirkung der Umformgraderhöhung von 0,2 auf 0,5 ohne größere Bedeutung.

Der simulierte Einfluss der unterschiedlich langen isothermen Auslagerung nach dem Umformprozess ist beispielweise an der Auslagerungsdauer von 60 s und 80 s in **Abb. 7.59** dargestellt. Auch in diesem Fall scheint laut der Simulation die Auslagerungsdaueränderung auf die Ausscheidung der Laves-Phase keine große Auswirkung zu haben. Die Verlängerung der Auslagerungsdauer um 20 s verursacht eine leichte Vergrößerung der ausgeschiedenen Laves-Phase-Partikel. Dies resultiert in einer geringen Zunahme des Phasenanteil-Wertes von 1,95 % auf 1,97 %.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Simulation der verformungsinduzierten Ausscheidung der Laves-Phase aus der voll-ferritischen Matrix ein geringes Ausscheidungsverhalten infolge der variierten Umformparameter des thermomechanischen Prozesses zeigt. Die praktischen Ergebnisse zeigen dagegen einen großen Einfluss der Umformparameter auf die Ausscheidung der Laves-Phase. Die mittels der Ausscheidungssimulation erzielten Ergebnisse werden in der Diskussion mit den experimentellen Ergebnissen verglichen und entsprechend diskutiert.

8. DISKUSSION

In diesem Kapitel wird das verformungsinduzierte Ausscheidungsverhalten und die daraus resultierende Verfestigung detailliert betrachtet und zusammenhängend diskutiert. Der Fokus der Diskussion liegt überwiegend auf dem Einfluss der Umformparameter sowie des Wolframs auf das Ausscheidungsverhalten bzw. die mechanischen Eigenschaften der hochwarmfesten ferritischen Stähle. Anhand der ermittelten Ergebnisse und entsprechender Literatur werden Zusammenhänge gesucht und Hypothesen abgeleitet, um die beobachteten Phänomene zu erklären. Dies soll als Grundlage für die weitere Entwicklung des thermomechanischen Herstellungsprozesses der hochwarmfesten ferritischen Stähle dienen.

8.1 THERMOMECHANISCHER HERSTELLUNGSPROZESS

Die verformungsinduzierte Ausscheidung der Laves-Phase in hochwarmfesten ferritischen Stählen wurde anhand von zwei Modelllegierungen untersucht. Das in dieser Arbeit betrachtete Warmumformen stellt den tragenden Prozessschritt des neu entwickelten, integrierten thermomechanischen Herstellungsprozesses dieser Stahlklasse dar (Vergleich der Prozesse siehe in Abb. 1.1 der Einleitung).

Anhand der Modelllegierung Fe17Cr3.6W wurden beide Herstellungsprozesse, d.h. der konventionelle rein thermische Prozess (WB) mit dem neuen thermomechanischen Prozess (TMB), verglichen. Bei der konventionellen Fertigung wurde der Werkstoff homogenisiert, rekristallisiert und anschließend der zweistufigen Auslagerungsbehandlung zur Laves-Phase-Bildung unterzogen. In der ersten Stufe wurde eine Auslagerung zur Keimbildung bei 540 °C durchgeführt. Um das Wachstum der Partikel zu gewährleisten, wurde in der zweiten Stufe eine Auslagerung bei 650 °C eingesetzt. Die optimierte Prozessführung der thermomechanischen Behandlung sieht nach der Rekristallisation eine Warmumformung bei 800 °C mit einem Umformgrad von 0,5 und eine kontrollierte Abkühlung vor. Wie die **Abb. 8.1** repräsentativ darstellt, wurden bei beiden Prozessen sehr feine Ausscheidungen der Laves-Phase mit einem identischen mittleren Durchmesser von 53 nm beim WB resp. 52 nm beim TMB

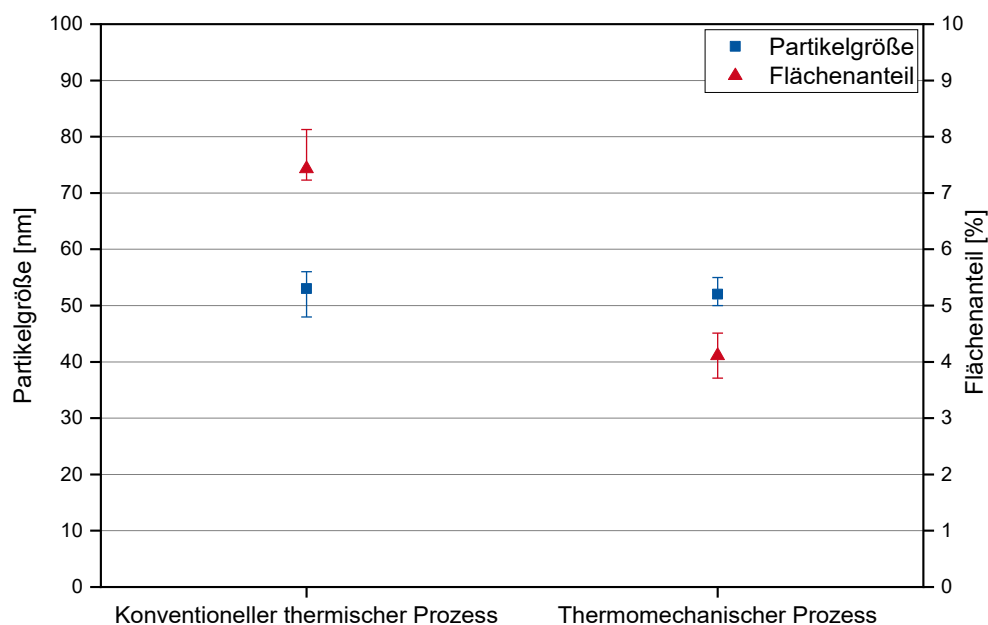


Abb. 8.1: Mittlere Partikelgröße und Flächenanteil der Laves-Phase im Korninneren in Abhängigkeit des Herstellungsprozesses (Konventioneller Prozess: 540 °C/5 h + 650 °C/1 h; Thermomechanischer Prozess: 800 °C/0,5/60 s) für die Modelllegierung Fe17Cr3.6W.

erreicht. Feine Partikel üben eine besondere Hinderniswirkung für die Versetzungsbewegung aus [16]. Die Festigkeitssteigerung ist am effektivsten, wenn der Partikelabstand möglichst klein ist, d.h. wenn eine gleichmäßige und dichte Ausscheidung (kontinuierliche Ausscheidung) vorliegt [16]. Eine ideale Größe der verfestigenden Ausscheidungen (Karbiden) in ferritisch-martensitischen Stählen befindet sich zwischen 40 und 90 nm [16,46,47]. Die konventionelle Behandlung führt zu einem wesentlich höheren Phasenanteil der Laves-Phase. Es wurde ein Flächenanteil von 7,43 % erzielt, während der thermomechanische Prozess einen Laves-Phase-Flächenanteil von lediglich 4,11 % aufweist.

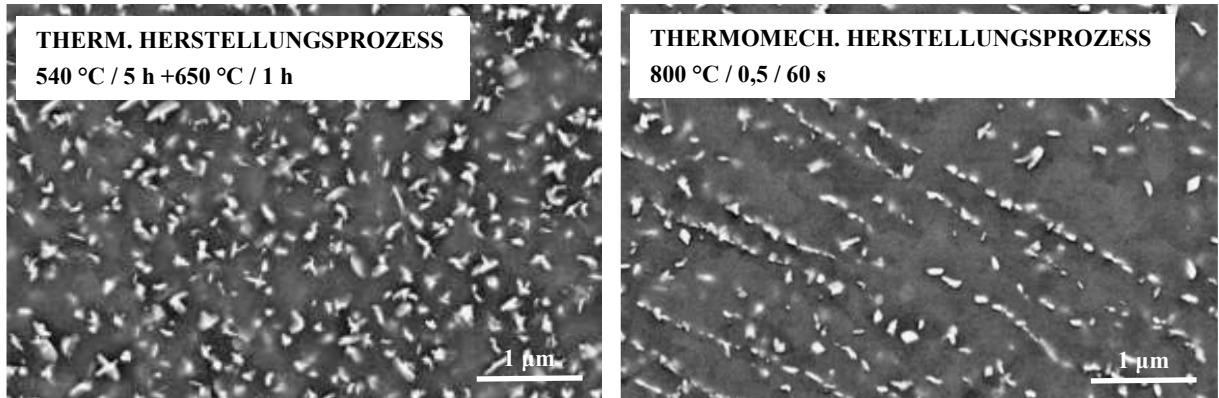


Abb. 8.2: Partikelanordnung in Fe17Cr3.6W nach dem konventionellen thermischen und dem neuen thermomechanischen Herstellungsprozess:
REM-BSE-Aufnahme, poliert, 5000-fache Vergrößerung veröffentlicht in [89].

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der erreichten Mikrostruktur sind in **Abb. 8.2** abgebildet. Die REM-Aufnahmen zeigen sehr feine Ausscheidungen mit einer eckigen Morphologie in beiden Zuständen. Eine solche plattenförmige Gestalt wird für die Ausscheidungsbildung in einer Matrix mit einem großen Gitterparameterunterschied aufgrund des erforderlichen Kompromisses zwischen Minimierung von Verzerrungsenergie und Oberflächenenergie bevorzugt [16]. Die umgeformte Mikrostruktur weist eine lineare Anordnung der Ausscheidungen im Gegensatz zu den homogen verteilten Partikeln der konventionell behandelten Probe auf. Die lineare Anordnung der Laves-Phase-Partikel deutet auf die Anwesenheit von Verformungsbändern aufgrund des hohen Umformgrads hin. Da Versetzungen als bevorzugte heterogene Keimstellen für die Ausscheidungen dienen, kann eine lineare Anordnung der Partikel beobachtet werden.

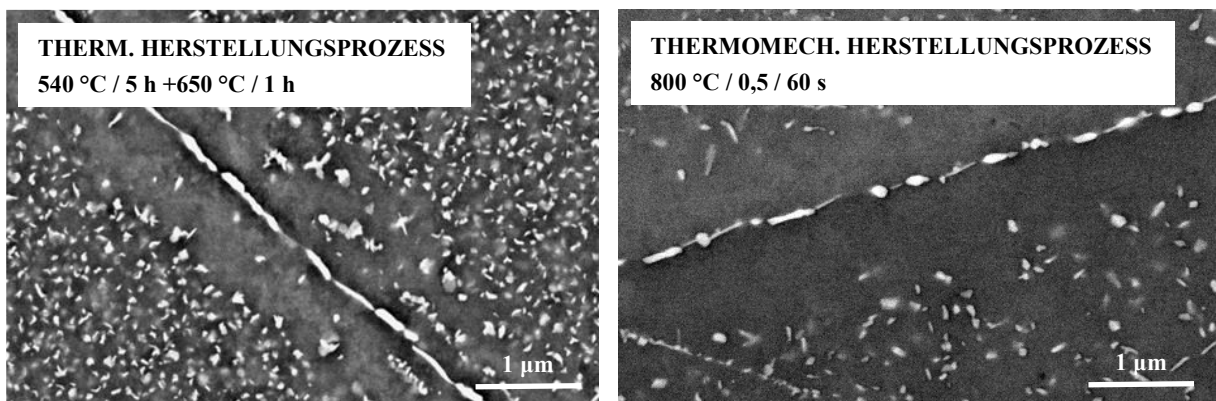


Abb. 8.3: Belegung der Korngrenzen und partikelfreie Zonen in Fe17Cr3.6W nach dem konventionellen thermischen und dem neuen thermomechanischen Herstellungsprozess:
REM-BSE-Aufnahme, poliert, 5000-fache Vergrößerung.

Beinah vollständig von Laves-Phase-Partikel belegte Korngrenzen können in beiden Herstellungsprozessen festgestellt werden, wie es der **Abb. 8.3** zu entnehmen ist. Eine heterogene Keimbildung und schnelleres Wachstum finden infolge der erhöhten Diffusionsgeschwindigkeit an Korngrenzen statt, d.h. größere Ausscheidungen können beobachtet werden. Diese Korngrenzen-Ausscheidung führt zu einer Konzentrationsverarmung von Legierungselementen in dem anliegenden Bereich. Dies verursacht die Bildung von ausscheidungsfreien Zonen in der Nähe der Korngrenzen und leicht feineren Partikeln in an diesen Zonen anliegenden Bereichen des Korninneren [91]. Die Ausdehnung der partikelfreien Zonen beträgt durchschnittlich 660 nm bei der konventionellen Behandlung und 770 nm bei der Warmumformung.

Unterschiedliche Mechanismen der Festigkeitssteigerung entsprechend der Gleichung (2.1) treten angesichts der angestrebten Verfestigung des Werkstoffes auf. Die chemische Zusammensetzung der Legierungen basiert auf einem hohen Gehalt an Chrom, Niob und Wolfram. Diese Legierungselemente tragen aufgrund ihrer Löslichkeit in der ferritischen Matrix und ihres hohen Atomradius im Vergleich zu Eisen sehr stark zur Mischkristallverfestigung bei. Der Einfluss der Kornfeinung bzw. Korngröße wird in Kapitel 8.2 eigenständig diskutiert. Die überwiegende Festigkeitssteigerung beider Herstellungsprozesse findet durch die Ausscheidungsverfestigung statt. Ein Vergleich des erzielten Verfestigungseffekts der Prozesse ist anhand der Spannung-Dehnung-Kurven in **Abb. 8.4** dargestellt. Um die Ausscheidungsverfestigung anschaulicher abzubilden, ist die Spannung-Dehnung-Kurve für einen ausscheidungsfreien Zustand zugefügt. Die Ausscheidungsverfestigung durch feine homogene Laves-Phase-Partikel infolge des konventionellen Prozesses gewährleistet eine Erhöhung von Streckgrenze und Zugfestigkeit um ca. 200 MPa. Der thermomechanische Prozess weist leicht höhere mechanische Kennwerte trotz des niedrigeren Phasenanteils und der inhomogenen Ausscheidung der Laves-Phase auf. Dies ist auf die Versetzungsverfestigung durch die eingebrachten Versetzungen zurückzuführen, wodurch die niedrigere Ausscheidungsverfestigung kompensiert wird. Darüber hinaus führt die Umformung zu einer höheren Ansammlung von Versetzungen und dadurch resultierender deutlicher Abnahme der Bruchdehnung.

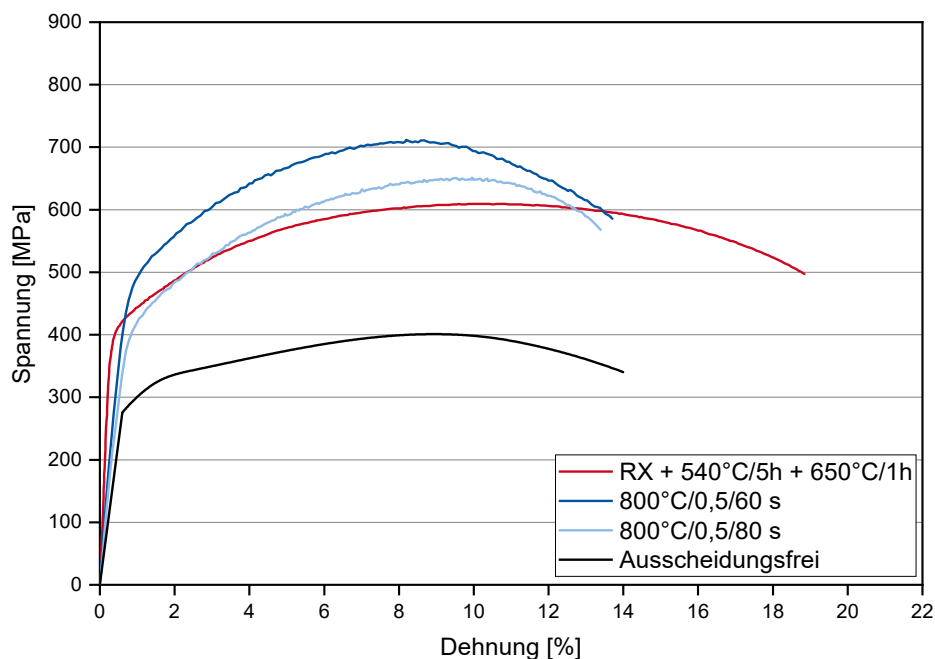


Abb. 8.4: Technische Spannung-Dehnung-Kurven der Modelllegierung Fe17Cr3.6W in Abhängigkeit von Herstellungsprozess - konventioneller zweistufiger thermischer Prozess und thermomechanischer Prozess im Vergleich - zu dem unverformten Zustand veröffentlicht in [89].

Durch die thermomechanische Behandlung wurden im Vergleich mit dem konventionellen Prozess vergleichbare Festigkeitskennwerte erreicht. Außerdem wurde die Behandlungsdauer extrem reduziert. Die generell niedrigen Werte der Bruchdehnung sind angesichts der geringen Abmessung der Zugproben (B3x15) und der mittleren Korngröße von 1640 µm als hinreichend anzusehen. Die in Abb. 8.4 dargestellten Ergebnisse stellen die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur dar. Die erforderlichen mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur gemäß der Norm DIN EN 10216-2 [14] sind für ausgewählte ferritisch-martensitische Stähle mit einem Chromgehalt von 9-12 Gew.-% der **Tab. 8.1** zu entnehmen. Zum Vergleich sind in derselben Tabelle die erreichten mechanischen Kennwerte des Werkstoffes Fe17Cr3.6W ausgeführt. Diese liegen an der unteren Grenze der geforderten Werte. Allerdings ist die bereits erwähnte Geometrie der Zugproben dabei zu beachten. Die niedrige Anzahl an Körnern über den Querschnitt der Zugprobe und die beobachtete Orientierungsabhängigkeit des Ausscheidungsverhaltens der Laves-Phase (siehe Abb. 8.2), erschwert den direkten Vergleich der mechanischen Kennwerte. Infolge dessen sollte Tabelle 8.1 lediglich für eine grobe Beurteilung der erreichten Eigenschaften bei Raumtemperatur dienen. Für die beabsichtigte Hochtemperaturanwendung ist eine Hochtemperaturcharakterisierung im Rahmen der weiteren Entwicklung unabdingbar.

Tab. 8.1: Geforderte mechanische Kennwerte ausgewählter ferritisch-martensitischer Stähle nach [14] im Vergleich zu den mit der Modelllegierung Fe17Cr3.6 erreichten mechanischen Eigenschaften durch den konventionellen (WB) und den thermomechanischen (TMB) Prozess.

WERKSTOFF (BEHANDLUNG)	R _{p0,2} [MPa]	R _m [MPa]	A [%]
X10CrMoVNb9-1	≥ 450	630 - 830	≥ 19
X10CrWMoVNb9-2	≥ 440	620 - 850	≥ 19
X20CrMoV11-1	≥ 490	690 - 840	≥ 17
Fe17Cr3.6W (WB: 540 ° C / 5 h + 650 ° C / 1 h)	387	609	19,3
Fe17Cr3.6W (TMB: 800 ° C / 0,5 / 60 s)	434	712	13,0

8.2 KORNGRÖSSENENTWICKLUNG

Im Rahmen des thermomechanischen Herstellungsprozesses wird der Werkstoff mehreren Behandlungsschritten bei hohen Temperaturen unterzogen. Da im Stahl bei höheren Temperaturen ein Kornwachstum auftritt, wurde die Ferritkorngröße nach jedem Behandlungsschritt einzeln untersucht, um die Korngrößenentwicklung verfolgen zu können. In der Hochtemperaturanwendung wirkt sich generell ein grobes Korn aufgrund seiner erheblichen Einschränkung der Gleitvorgänge sehr positiv auf die Kriechfestigkeit aus [17]. Im Gegensatz dazu besteht bei einem sehr groben Korn die Gefahr eines schnellen Risswachstums infolge voller Belegung der Korngrenzen durch Ausscheidungen. Daraus kann eine Duktilitätsabnahme resultieren. Als ein ideales Korn für Hochtemperaturwerkstoffe wird in der Praxis eine Korngröße zwischen 100 und 200 µm angenommen [17]. Die entwickelte Stahlklasse der HiperFer Stähle weist eine sehr hohe Ferritkorngröße über 1000 µm im Allgemeinen auf [92, 93].

Die **Abb. 8.5** stellt die Entwicklung der Korngröße der Modelllegierung Fe17Cr3.6W infolge des jeweiligen Behandlungsschrittes dar. Die komplette Mikrostruktur zeichnet sich über die gesamten Behandlungsschritte durch enorm unterschiedliche Größen der Körner aus, wodurch die extremen Abweichungen in Abb. 8.5 zu erklären sind. Der Ausgangszustand repräsentiert die Mikrostruktur des Halbzeugs; d.h. eines homogenisierten und geschmiedeten Blocks. Die ermittelte Ferritkorngröße des Ausgangszustands beträgt 1190 µm. Das Rekristallisations- bzw. Lösungsglühen bei einer Temperatur

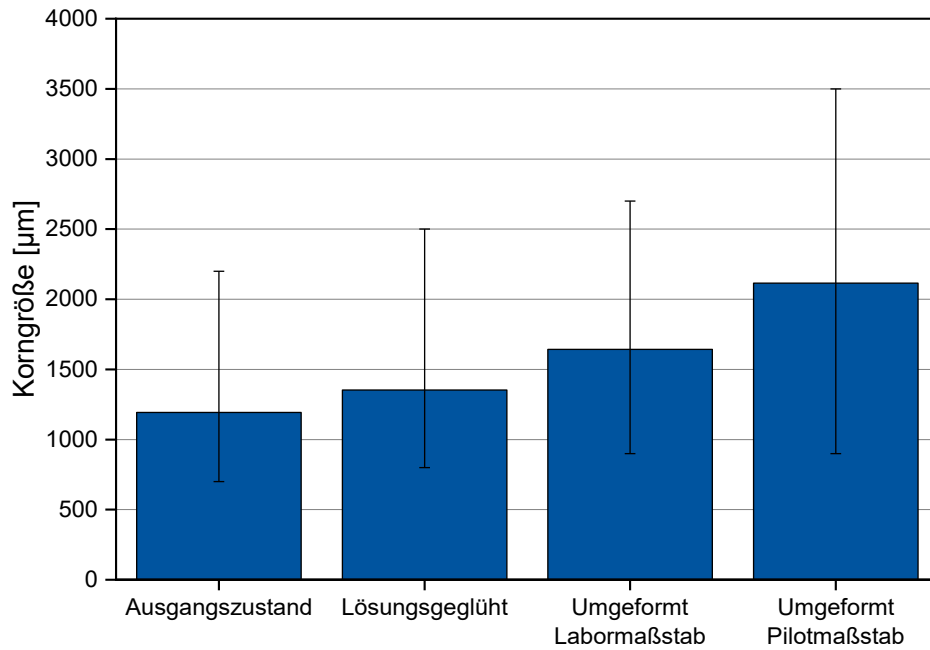


Abb. 8.5: Entwicklung der Ferritkorngröße infolge der Behandlung für die Modelllegierung Fe17Cr3.6W.

von 1200 °C und Glühdauer von 40 min verursacht eine zusätzliche Korngrößenerhöhung. Die rekristallisierte Mikrostruktur weist eine mittlere Korngröße von 1350 µm auf. Anhand der repräsentativen LOM-Aufnahmen in **Abb. 8.6** kann eine primäre Rekristallisation bzw. Gefügeneubildung und anschließende stetige Kornvergrößerung festgestellt werden. Diese Beobachtungen stimmen mit den Erkenntnissen im Rahmen der Entwicklung der HiperFer Stähle am IEK-2 überein. Es wurde bereits bei einer Glüh Temperatur von 1075 °C und einer Glühdauer von 15 min eine direkt an die Rekristallisation anschließende Kornvergrößerung beobachtet [93]. Um eine ausscheidungsfreie Mikrostruktur zu erreichen, d.h. die im Ausgangszustand vorhandenen groben Laves-Phase-Partikel aufzulösen, wurden trotz der auftretenden Kornvergrößerung eine derart hohe Glüh Temperatur und eine lange Glühdauer von 40 min gewählt (siehe Kapitel 7.3).

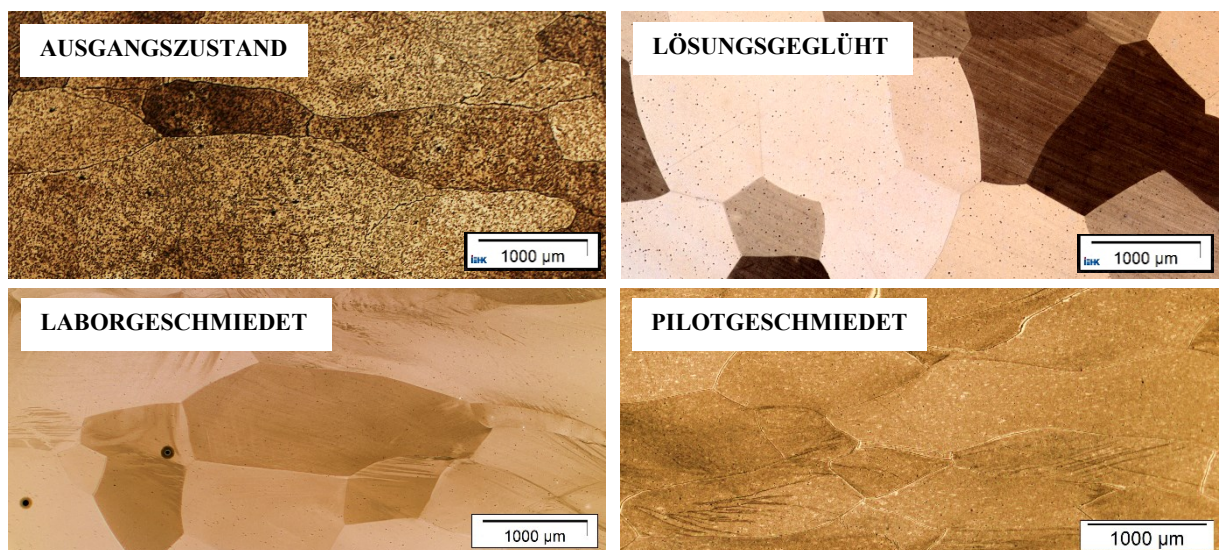


Abb. 8.6: Kornvergrößerung infolge des Rekristallisations- bzw. Lösungsglühens und Umformung: LOM-Aufnahme, LB- / Nital-Ätzung, 25-fache Vergrößerung.

Infolge der thermomechanischen Behandlung kann eine weitere Kornvergrößerung beobachtet werden (siehe Abb. 8.5). Während der Warmumformung und anschließender Auslagerung können zu der Änderung der Korngröße die Entfestigungsvorgänge beitragen. Während der Erholung findet eine Reduktion der gespeicherten Verformungsenergie statt, indem die Versetzungen ausgelöscht oder umgeordnet werden. Die bereits erwähnte Rekristallisation bedeutet eine Gefügebildung, welche durch Entstehung und Bewegung von Großwinkelkorngrenzen unter Beseitigung der Verformungsstruktur realisiert wird [16]. Das gleichzeitige Auftreten der Entfestigungsprozesse und der Ausscheidungsbildung und die dadurch entstehende Wechselwirkung kann eine gegenseitige Beeinflussung verursachen [94]. Die Erholung und die damit verbundene Reduktion der gespeicherten Verformungsenergie hat einen direkten Einfluss auf den Beginn der Rekristallisation, da die gespeicherte Verformungsenergie die treibende Kraft für die primäre Rekristallisation darstellt [16]. Aktivierungsenergie und -volumen für das Auftreten der Erholung hängen stark von den gelösten Legierungselementen ab [95]. Durch einen erhöhten Gehalt an Legierungselementen in Lösung sowie die Bildung von fein verteilten Ausscheidungen wird die Versetzungsbewegung in der Matrix und folglich die Erholung markant erschwert. Dadurch wird jedoch aufgrund der nicht reduzierten gespeicherten Verformungsenergie die Rekristallisation begünstigt. Eine Abnahme der Versetzungsdichte durch die Rekristallisation wirkt sich durch eine Verringerung der möglichen Keimstellen der heterogenen Ausscheidungsbildung aus. Infolge dessen kann durch die Rekristallisation die Ausscheidungskinetik verzögert werden. Im Gegensatz dazu beeinflussen die Ausscheidungen die Entfestigungsvorgänge, indem sie die Korngrenzenbewegung hemmen. Die Ausscheidungsbildung reduziert auch den Anteil an gelösten Legierungselementen in der Matrix und verzögert dadurch die statische Rekristallisation während der Haltezeit und kann diese sogar vollständig unterdrücken [80,81,94,96-98]. Des Weiteren beruht der konzipierte Werkstoff auf einem hohen Niobgehalt von 1 Gew.-%. Niob in gelöster Form, was auch zur Verzögerung der Rekristallisation bei höheren Temperaturen beiträgt. Dieser Effekt wird in der Literatur als „solute drag“ bezeichnet und beschreibt eine Behinderung der Bewegung vorhandener Korngrenzen, welche zu einer Reduktion der Rekristallisationsrate führen kann [79,96,99].

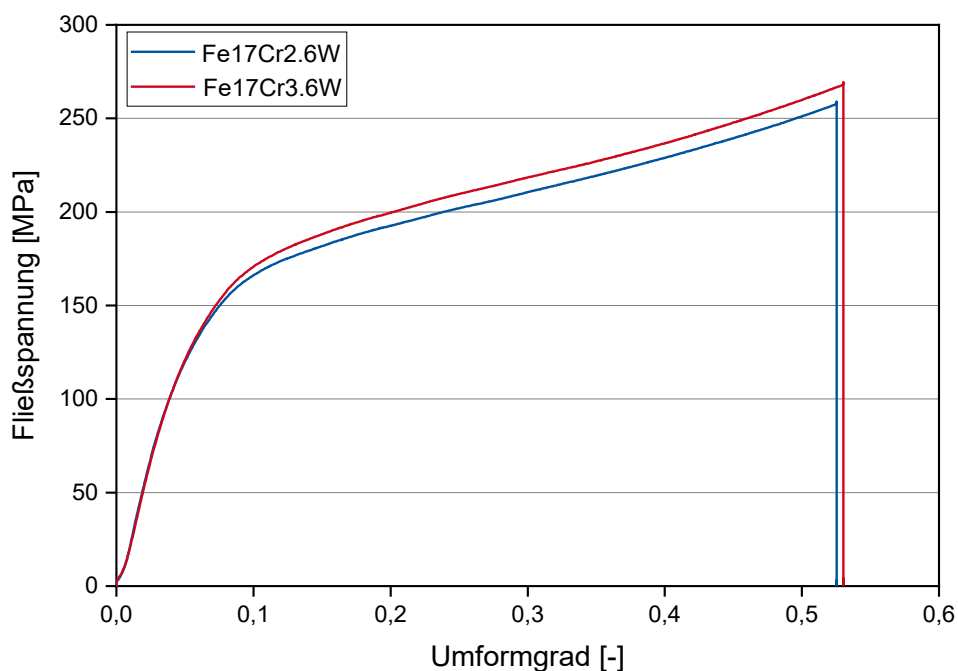


Abb. 8.7: Fließkurven der im TTS umgeformten Proben bei Umformtemperatur von 800 °C, Umformgrad von 0,5 und Auslagerung von 60 s für die Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der umgeformten Proben (siehe Abb. 7.45 oder 8.6) deuten auf vereinzelte, neu entstandene Körner hin. Diese kleineren, nahezu nicht gestreckten Körner zeichnen sich durch eine polygonale Form aus. Anhand der Fließkurven, welche während der thermomechanischen Behandlung aufgenommen wurden, können keine Anzeichen für eine dynamische Rekristallisation erkannt werden. Die **Abb. 8.7** stellt diese Fließkurven beider Werkstoffe dar. Es können keine Fließspannungsmaxima festgestellt werden, welche den dynamischen Entfestigungsvorgängen entsprechen. Die Steigung beider Fließkurven nimmt kontinuierlich zu, woraus eine allmähliche Verfestigung der Modelllegierungen resultiert. Aus diesen Gründen kann festgestellt werden, dass die verfestigenden Mechanismen die Entfestigungsvorgänge in Form der beobachteten vereinzelten Neukörnerbildung während der Warmumformung überwiegen. In direktem Anschluss an die Warmumformung erfolgte eine 60 s lange Auslagerung bei 800 °C. Da die statische Rekristallisation erst bei Temperaturen über $0,6 T_s$ auftritt [16], was im Fall der untersuchten HiperFer Stähle einer Auslagerungstemperatur von ca. 900 °C entspricht, kann eine komplette statische Rekristallisation mit anschließender Kornvergrößerung innerhalb von 60 s ausgeschlossen werden. Dennoch konnte eine Kornvergrößerung der vorhandenen Körner infolge der Auslagerung bei hoher Temperatur stattfinden. [16,17]

Nach der Warmumformung im Pilotmaßstab wurde ein größeres Korn als nach der Warmumformung im Labormaßstab ermittelt. Die Ursache dafür ist auf die Anpassung der Parameter des Auflösungsglühens zurückzuführen. Die Glühdauer wurde aufgrund des großen Querschnitts der Blöcke um 20 min verlängert, wodurch eine zusätzliche Vergrößerung der rekristallisierten Körner verursacht wurde.

Angesichts des kompletten Herstellungsprozesses (siehe Abb. 7.29) muss ein feineres Korn vor der Warmumformung für Laves-Phase-Ausscheidung (Schmieden II) eingestellt werden. Dies bietet sich im Rahmen der ersten Umformung (Schmieden I) an, welche oberhalb der Auflösungstemperatur der Laves-Phase bei ca. 1250 °C stattfindet. Dabei ist eine dynamische Rekristallisation zu erwarten. Durch die Betrachtung des kompletten Prozesses fällt das erforderliche Auflösungsglühen für die hier vorgestellten Versuche aus. Dadurch kann die eingestellte feinere Kornstruktur für die finale Umformung beibehalten werden. Darüber hinaus sollte das in Abb. 7.29 dargestellte Rekristallisationsglühen stark reduziert oder ausgelassen werden, um eine möglichst feine Kornstruktur einzustellen.

8.3 CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER AUSSCHIEDUNGEN

Zur Beschreibung des Ausscheidungsverhaltens bei der thermomechanischen Behandlung wurden der Ausscheidungsmechanismus und die Entwicklung der chemischen Zusammensetzung der vorhandenen Laves-Phase untersucht.

Die höhere Diffusivität der Niobatome in der ferritischen Matrix (der berechnete Diffusionskoeffizient in Ferrit beträgt $4,72 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei 800 °C) im Vergleich zu Wolframatomen ($2,48 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) führt zunächst zur Ausscheidung der metastabilen niobreichen NT-Laves-Phase. Die metastabile Natur impliziert spezifische Mechanismen der Bildung und des Wachstums der NT-Laves-Phase [92]. Eine schematische Darstellung der Abwicklung der Laves-Phase-Bildung in dieser Stahlklasse ist **Abb. 8.8** zu entnehmen. Die Keimbildung findet aufgrund der höheren Kinetik bevorzugt an Segregationsbereichen von Silizium und lavesphasenbildenden Elementen Niob und Wolfram statt [53]. Während der fortschreitenden Behandlung wird jedoch ein Diffusionsstrom von Legierungselementen zum Keim erzeugt und die NT-Laves-Phase wächst. Infolge der diffusionsbedingt erst späteren Verfügbarkeit der Wolframatome beginnt die NT-Laves-Phase sich chemisch zu ändern. Ein kontinuierlicher Wolframanreicherungsprozess während eines isothermen Glühens wurde bereits in Form zweiphasiger Partikel mit einem niobreichen Kern und einer wolframreichen Schale beobachtet

und in [32,68,92,100] verzeichnet. Die Wolframanreicherung der NT-Laves-Phase-Partikel wird bis zum Erreichen der thermodynamisch stabilen chemischen Zusammensetzung der wolframreichen HT-Laves-Phase fortgesetzt.

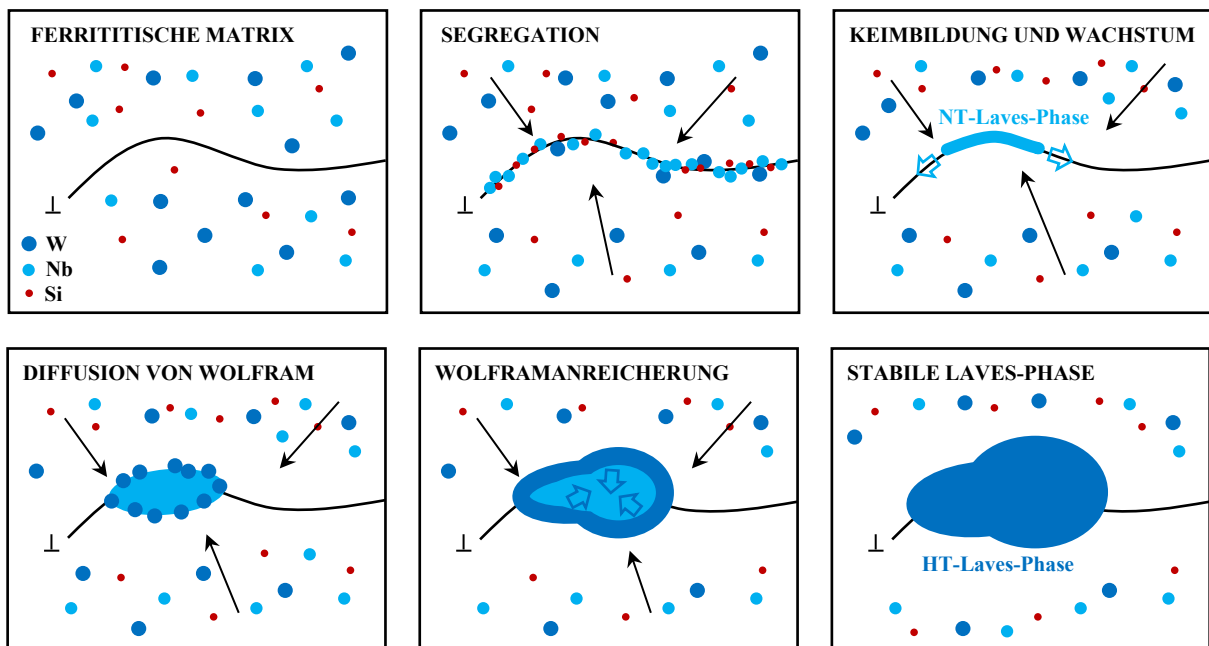


Abb. 8.8: Schema der Laves-Phase-Bildung in den hochchromhaltigen voll-ferritischen HiperFer Stählen: Ausgangsmikrostruktur; Segregation von Si und lavesphasenbildenden Elementen Nb und W an einer Versetzung; Keimbildung und Wachstum der metastabilen niobreichen NT-Laves-Phase; weitere Diffusion von langsam diffundierenden Wolframatomen; Anreicherung der NT-Laves-Phase an Wolfram und Erreichen der thermodynamisch stabilen wolframreichen HT-Laves-Phase.

Die höhere Verfügbarkeit der Wolframatome im Werkstoff Fe17Cr3.6W verringert ihre Diffusionsdistanz, um die Laves-Phase-Ausscheidungen zu erreichen. Daher wurde eine in dieser Modelllegierung deutlichere Wolframanreicherung der Laves-Phase-Partikel erwartet. Eine anschauliche Darstellung der chemischen Zusammensetzung der Laves-Phase-Partikel infolge der thermomechanischen Behandlung sowie die thermodynamisch berechneten Zusammensetzungen der NT- und HT-Laves-Phase zeigt **Abb. 8.9**, welche auf der REM-EDX-Analyse und ThermoCalc®-Berechnungen beruht. Eine genaue Zusammensetzung kann generell nicht in Bezug auf das Ausmaß des analysierten Bereichs des EDX-Detektors und die Größe der feinen Ausscheidungen festgestellt werden. Die Abb. 8.9 eignet sich daher lediglich für die Beurteilung des Trends in der Entwicklung der chemischen Zusammensetzung. Der Wolframanreicherungsprozess der Ausscheidungen auf Kosten des Niob- und Eisengehaltes kann anhand der Modelllegierung Fe17Cr3.6W beobachtet werden. Die erzeugten Laves-Phase-Partikel weisen einen Wolframgehalt von 11,9 Gew.-% in Fe17Cr2.6W bzw. 18,8 Gew.-% in Fe17Cr3.6W auf. Laut der thermodynamischen Berechnung beträgt die Laves-Phase im Gleichgewichtszustand (stabile HT-Laves-Phase) einen Wolframgehalt von 44,5 Gew.-%. Dementsprechend wurde durch die thermomechanische Behandlung kein Gleichgewichtszustand erreicht, weshalb eine weitere Wolframanreicherung der Ausscheidungen während der Anwendung zu erwarten ist. Dies stimmt mit der Feststellung des erzielten Gleichgewichtszustands nach einem Langzeitglühen bzw. der chemischen Zusammensetzung der stabilen HT-Laves-Phase überein, über welche in [92] berichtet wurde.

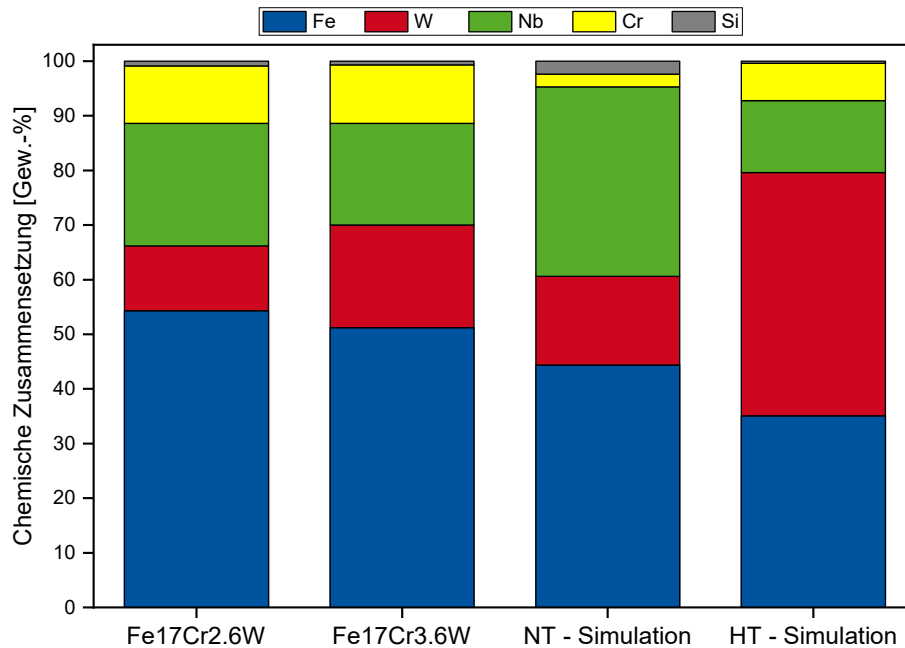


Abb. 8.9: Chemische Zusammensetzung in Gew.-% der ausgeschiedenen Laves-Phase (umgeformt bei 800 °C, 0,5 Umformgrad und 60 s Auslagerung) in den Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W im Vergleich zu den thermodynamisch berechneten Zusammensetzungen der metastabilen NT- und stabilen HT-Laves-Phase (ThermoCalc®, Datenbank TCFE8, nominale chemische Zusammensetzung) veröffentlicht in [84].

8.4 EINFLUSS DER UMFORMPARAMETER AUF DAS AUSSCHIEDUNGSVERHALTEN

Aufgrund der in Kapitel 8.2 genannten Komplexität der Wechselwirkungen zwischen Ausscheidungsbildung, Verfestigungs- und Entfestigungsvorgängen kann eine unterschiedliche Sensibilität der Prozessparameter Umformtemperatur, Umformgrad sowie isotherme Haltezeit während des Herstellprozesses beobachtet werden.

8.4.1 Umformtemperatur

Die Ausscheidung einer zweiten Phase erfolgt im Allgemeinen bei mittleren Temperaturen am schnellsten. Dies ist dem Kompromiss zwischen hohen Diffusionsgeschwindigkeiten bei hohen Temperaturen und damit dem schnellen Keimwachstum und der höheren treibenden Kraft für die Ausscheidung bei niedrigen Temperaturen zurückzuführen. Aus den praktischen Voruntersuchungen (siehe Kapitel 7.4) geht eine optimale Umformtemperatur von 800 °C hervor, die zu einer Bildung von feiner, homogener verteilter Laves-Phase führt. [17]

Für die hergestellten Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W wurden Umformversuche bei 800 °C und 950 °C durchgeführt. Die erhöhte Umformtemperatur resultiert in einer größeren Ausscheidung der Laves-Phase (vgl. Abb. 7.34), welche mit der Beschleunigung der diffusionsbedingten Vorgänge und dementsprechend einem schnelleren Wachstum weniger Keime übereinstimmt. Ein nahezu konstanter Flächenanteil ist auf eine kleinere Anzahl an größeren Laves-Phase-Ausscheidungen zurückzuführen (vgl. 7.35). Eine anschauliche Korrelation der mittleren Partikelgröße und der erreichten mechanischen Kennwerte ist der **Abb. 8.10** zu entnehmen. Infolge der größeren Ausscheidung und der größeren Partikelabstände kann eine sichtliche Abnahme der Zugfestigkeit sowie der Streckgrenze beobachtet werden. Darüber hinaus muss eine Begünstigung der

diffusionsbedingten Entfestigungsmechanismen aufgrund der höheren Umformtemperatur in Betracht genommen werden. Diese können die bessere Duktilität der bei 950 °C umgeformten Proben erklären, welche anhand der Spannung-Dehnung-Kurven in der Abb. 7.41 zu beobachten ist. [16,17,90]

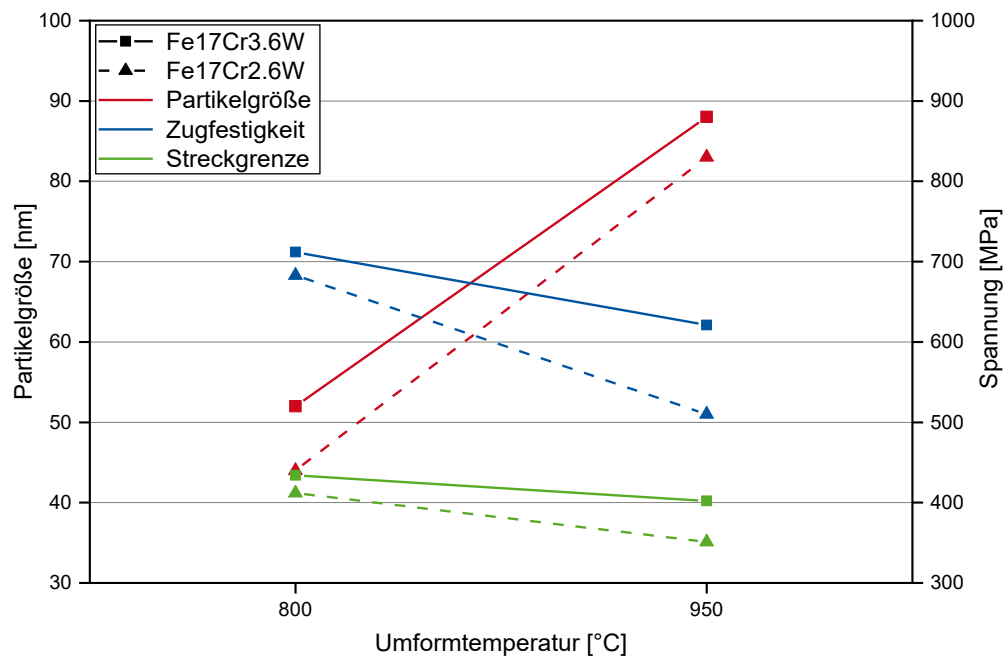


Abb. 8.10: Zusammenhang zwischen den mechanischen Kennwerten und der mittleren Partikelgröße im Korninneren für die Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W in Abhängigkeit der Umformtemperatur, umgeformt bei 0,5 Umformgrad und 60 s Auslagerung.

8.4.2 Umformgrad

Durch die Umformung wird die Anzahl der Keimstellen aufgrund der eingebrachten Versetzungen deutlich erhöht. Infolge dessen werden die Diffusionsstrecken der Atome zum Keim verkürzt und dementsprechend die Kinetik der Ausscheidung erheblich beschleunigt. Eine direkte Auswirkung der Erhöhung des Umformgrads auf das Ausscheidungsverhalten bzw. die Verfeinerung der Laves-Phasen-Partikel kann anhand der Mikrostruktur der Modelllegierung Fe17Cr2.6W festgestellt werden (siehe Abb. 7.31 und 7.36). Durch den größeren Umformgrad wurde eine um ca. 35 nm feinere Ausscheidung in einer höheren Anzahl und mit einem größeren Phasenanteil (siehe Abb. 7.37) erzielt. Im Gegensatz dazu weist die Modelllegierung Fe17Cr3.6W im Rahmen der statistischen Abweichung konstante Ergebnisse der Partikelanalyse, d.h. eine unveränderte Partikelgröße, Partikeldichte und einen konstanten Laves-Phase-Anteil auf (vgl. 7.36 und 7.37). Dieses Verhalten ist auf die höhere Menge an gelöstem Wolfram in der Matrix zurückzuführen. Durch die Erhöhung des Wolframgehaltes um 1 Gew.-% sind genügend verfügbare Wolframatomte in der ferritischen Matrix des Werkstoffes Fe17Cr3.6W vorhanden, um den Unterschied der Diffusionsstrecken zu einer Keimstelle infolge der Warmumformung mit einem Umformgrad von 0,2 und 0,5 ohne Verlangsamung der Ausscheidungskinetik zu überwinden. [16,17]

Anhand der Korrelation zwischen der mittleren Partikelgröße und den mechanischen Kennwerten in Abhängigkeit des Umformgrads in **Abb. 8.11** kann sowohl die Festigkeitssteigerung durch feinere Ausscheidung als auch die Versetzungsverfestigung beobachtet werden. Die Modelllegierung Fe17Cr3.6W weist trotz des unveränderten Ausscheidungsverhaltens einen Anstieg der Zugfestigkeit bei einer Erhöhung des Umformgrads um 0,3 auf. Diese Festigkeitssteigerung findet infolge der höheren

Versetzungsdichte statt. In dem Werkstoff Fe17Cr2.6W erfolgt eine Kombination von Versetzungs- und Ausscheidungsverfestigung, da es zusätzlich zu der Versetzungsdichteerhöhung auch zu der Verfeinerung der Ausscheidungen kommt. Der enorme Effekt der Festigkeitssteigerung durch die Ausscheidung einer zweiten Phase kann anhand des direkten Vergleichs mit den unverformten Proben beobachtet werden (siehe Abb. 8.11). In den Proben mit einer direkten Abkühlung ohne Umformung (Umformgrad von 0) sind lediglich vereinzelte, extrem grobe Laves-Phasen vorhanden, was dem Gefüge einer ausscheidungsfreien Mikrostruktur entspricht. [16,17,90]

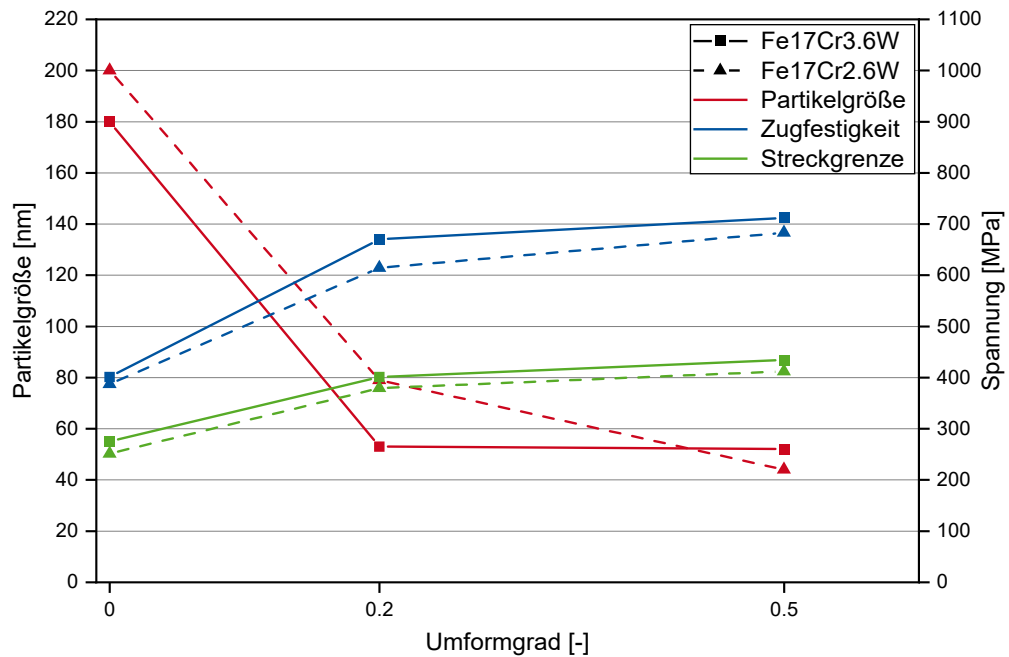


Abb. 8.11: Zusammenhang zwischen den mechanischen Kennwerten und der mittleren Partikelgröße im Korninneren für die Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W in Abhängigkeit des Umformgrads, umgeformt bei 800 °C und 60 s Auslagerung.

8.4.3 Isotherme Auslagerung

Eine Auslagerung bei einer Temperatur von 800 °C unmittelbar nach der Warmumformung fördert die diffusionsbasierenden Vorgänge und dadurch das Wachstum bzw. die Vergrößerung (Ostwald-Reifung) der ausgeschiedenen Laves-Phase-Partikel. Die Laves-Phase neigt im Allgemeinen sehr wenig zur Vergrößerung nach dem Erreichen einer stabilen Partikelgröße im Vergleich zu Karbiden oder Nitriden [62,78]. Anhand der niedrigwolframhaltigen Modelllegierung Fe17Cr2.6W kann trotzdem eine leichte Vergrößerung infolge der längeren Auslagerungsdauer beobachtet werden (siehe Abb. 7.32 und 7.38). Die Ergebnisse der chemischen EDX-Analyse deuten für alle Zustände auf eine instabile chemische Zusammensetzung der Laves-Phase hin, indem eine Wolframanreicherung der Laves-Phase-Ausscheidungen von lediglich 23,4 Gew.-% bei 300 s Auslagerungsdauer des Werkstoffes Fe17Cr2.6W erreicht wurde. Die Partikelvergrößerung verursacht eine Vergrößerung der Abstände zwischen den Ausscheidungen und ermöglicht damit deren leichteres Umgehen von Versetzungen, was zu einer Festigkeitsabnahme führt. Neben der Festigkeitsabnahme infolge der Ausscheidungsvergrößerung werden Entfestigungsvorgänge, überwiegend die Erholung, durch die längere Auslagerung bei 800 °C gefördert, welche zum Erlöschen der Versetzungen führen und dadurch eine Minderung der Versetzungsverfestigung verursachen. Übereinstimmend ist eine Senkung der Festigkeitskennwerte in Abb. 7.43 ersichtlich. [16,17]

Die hochwolframhaltige Modelllegierung Fe17Cr3.6W weist ein unterschiedliches Ausscheidungsverhalten infolge der verlängerten Auslagerungsdauer auf. Anhand sowohl der REM-Aufnahmen (Abb. 7.32) als auch der Ergebnisse der Partikelanalyse (Abb. 7.38 bis 7.40) kann nach der Auslagerung von 300 s eine leicht feinere allerdings signifikant dichtere Ausscheidung im Vergleich zum Zustand nach 80 s beobachtet werden. Die Änderung des Ausscheidungsverhaltens ist auf das Angebot an Wolframatomen in der Matrix zurückzuführen. Die **Abb. 8.12** bildet die progressive Wolframanreicherung der Ausscheidungen infolge der längeren Auslagerung ab. Angesichts der simulierten, stabilen Zusammensetzung der HT-Laves-Phase und der Genauigkeit der EDX-Analyse kann bei der Auslagerung für 300 s der Gleichgewichtszustand der HT-Laves-Phase erreicht worden sein. Nach dem Erreichen des stabilen chemischen Zustands sowie der stabilen, nicht mehr signifikant vergrößernden Partikelgröße kann es aufgrund der weitergehenden Auslagerung und genügend verfügbarer Legierungselemente in der Matrix zu einer Bildung und Wachstum weiterer Ausscheidungen in den Zwischenbereichen der Verformungsbänder kommen. Dementsprechend könnte ein Anstieg der Partikeldichte (siehe Abb. 7.39), sowie durch die Position der neuen Ausscheidungen, eine Abschwächung der ausgeprägten linearen Anordnung der Laves-Phase-Partikel (siehe Abb. 7.32) erklärt werden. Die weitere Bildung feinerer Partikel in Zwischenbereichen der Verformungsbänder stimmt ebenso mit der beobachteten Abnahme der mittleren Partikelgröße überein. Um eine komplexe Betrachtung der Ausscheidungsentwicklung zu erfassen, sollten Auslagerungsversuche und eine entsprechende Charakterisierung mittels REM, EDX und evtl. Atomsonde sowie eine gezielte Partikelanalyse in kleineren Zeitintervallen zwischen 80 s und 300 s durchgeführt werden. Anhand dessen könnte die Erreichung des Gleichgewichtszustands der zunächst gebildeten Laves-Phase-Partikel sowie die Nukleation und das Wachstum der Ausscheidungen in Zwischenbereichen der Verformungsbänder im Detail verfolgt werden. Trotz der feineren Ausscheidung und höherer Partikeldichte nach einer Auslagerung von 300 s wurden durch die Auslagerung für 80 s höhere mechanische Kennwerte erreicht (vgl. Abb. 7.43). Durch die weitere Ausscheidung in

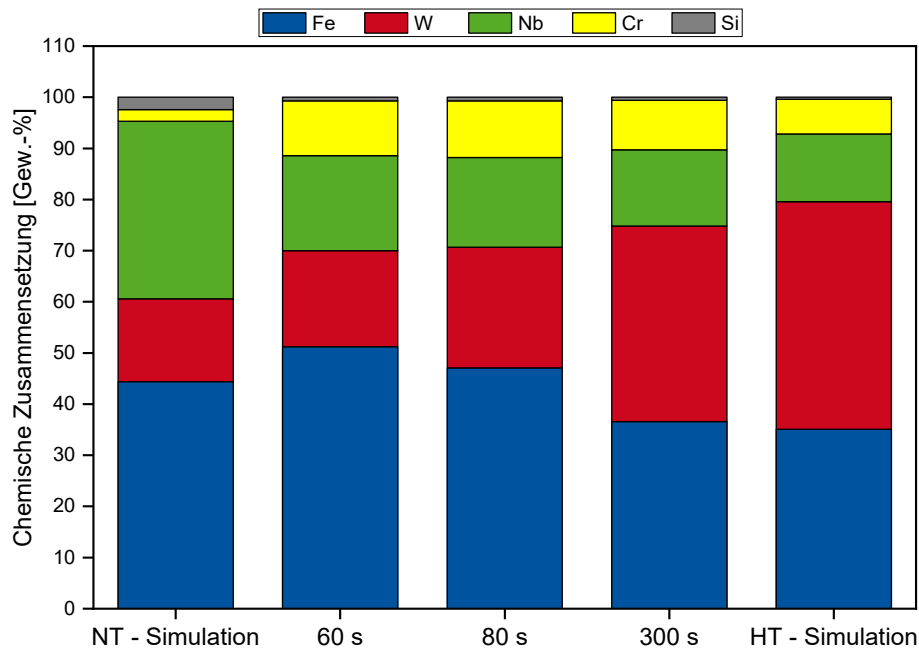


Abb. 8.12: Chemische Zusammensetzung in Gew.-% der ausgeschieden Laves-Phase (umgeformt bei 800 °C und 0,5 Umformgrad) der Modelllegierung Fe17Cr3.6W in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer und im Vergleich zu den thermodynamisch berechneten Zusammensetzungen der metastabilen NT- und stabilen HT-Laves-Phase (ThermoCalc®, Datenbank TCFE8, nominale chemische Zusammensetzung).

Zwischenbereichen der Verformungsbänder wurden die Abstände zwischen den Ausscheidungen wieder verringert und der Laves-Phase-Anteil erhöht, was zu einer Festigkeitssteigerung führen sollte. Allerdings kommt es aufgrund der langen Auslagerung von 300 s bei 800 °C zu einer dominierenden Entfestigung und daher zu einer Abnahme der Versetzungsverfestigung, welche durch die Ausscheidungsverfestigung infolge feinerer und dichter Laves-Phase nicht kompensiert wurde. [16,17,90]

Im Rahmen der Untersuchung wurden Versuche ohne isotherme Auslagerung durchgeführt. Wie es bereits in Kapitel 7.6.1 erläutert wurde, wurde diese Versuchsreihe aufgrund unerwarteter Ergebnisse wiederholt. Durch die Warmumformung werden Versetzungen eingebracht und dadurch die Keimstellendichte der Laves-Phase erhöht. Infolge der anschließenden Auslagerung können die erzeugten Keime der Ausscheidungen wachsen. Darüber hinaus erfolgen während der Auslagerung Entfestigungsmechanismen, vor allem Erholung. Nach einer direkten Abschreckung der Probe unmittelbar nach der Umformung wird ein Zustand mit der höchsten Versetzungsdichte erzielt, da keine Entfestigungsvorgänge innerhalb der Auslagerung stattfinden können. Die Versuche ergaben widersprüchliche Ergebnisse bei beiden Modelllegierungen. Nach der ersten Versuchsreihe wurde eine grobe Laves-Phase-Ausscheidung in einem kleinen Phasenanteil ermittelt (siehe Abb. 7.33). Dieser Zustand entsprach quantitativ dem Zustand nach 80 s Auslagerung (vgl. Abb. 7.38 bis 7.40). Innerhalb 60 s Auslagerung kam es zu einer Bildung von fein verteilter Laves-Phase (siehe Abb. 7.33). Zusätzliche 20 s führten zu einer klaren Vergrößerung der Ausscheidungen. Aufgrund der direkten Abschreckung wird nicht genügend Diffusionszeit für die erforderlichen Diffusionsvorgänge gewährleistet. Daher können ein Wachstum und eine Vergrößerung der Laves-Phase nicht bereits während der Warmumformung erwartet werden, wie es beobachtet wurde. Aus diesen Gründen wurde die Versuchsreihe mit einer Abschreckung unmittelbar nach der Warmumformung wiederholt. Die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe ergaben eine Mikrostruktur ohne ausgeschiedene Laves-Phase. Dieser Zustand stimmt mit den Erwartungen sowie der beobachteten Auswirkung der Auslagerungsdauer überein. Während der Warmumformung wurden Keime der Laves-Phase erzeugt, welche aufgrund der Abschreckung entweder nur minimal oder gar nicht wachsen konnten. Hinsichtlich der mittleren Partikelgröße nach 60 s Auslagerung (ca. 50 nm) kann angenommen werden, dass die Laves-Phase-Ausscheidungen sehr fein, wahrscheinlich im Bereich unter 10 nm vorliegen, und daher mithilfe des Rasterelektronenmikroskops sowie der anschließenden Partikelanalyse nicht detektierbar sind. Aufgrund der innerhalb jeder Versuchsreihe identischen Ergebnisse für beide Modelllegierungen können die widersprüchlichen Ausscheidungszustände nicht durch unterschiedliche lokale mikrostrukturelle Bedingungen verursacht werden. Daher wurden die Versuchsdaten der TTS-Anlage überprüft und verglichen, um eine Erklärung für die widersprüchlichen Ergebnisse zu finden. Es wurden keine Unterschiede oder Unklarheiten in der Durchführung der Versuchsreihen anhand der Temperatur-Zeit-Verläufe, der Kraftführung, des Durchflusses der Abkühlkühlkanäle usw. festgestellt. Da keine genaue Erklärung gefunden wurde, sind beide Ausscheidungszustände im Ergebnisteil (Kapitel 7.6) aufgeführt. Um die Richtigkeit der Ergebnisse zu überprüfen, muss das Intervall zwischen 0 s und 60 s Auslagerung in kleineren Schritten untersucht werden, wodurch die Tendenz des Ausscheidungsverhaltens detaillierter ermittelt werden kann. [16,17,90]

8.5 EINFLUSS DES WOLFRAMS AUF DAS AUSSCHIEDUNGSVERHALTEN

Der Einfluss des Wolframgehaltes auf das Ausscheidungsverhalten während der thermomechanisch induzierten Ausscheidung wurde anhand der im Wolframgehalt variierten Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W ermöglicht. Ein höherer Wolframgehalt führt im Allgemeinen zu einer Ausscheidung von leicht größeren Partikeln in einem signifikanteren Phasenanteil. Die Erhöhung der mittleren Partikelgröße von 44 nm (Fe17Cr2.6W) auf 52 nm (Fe17Cr3.6W) sowie des Phasenanteils von 3,07 % auf 4,11 % ist anhand **Abb. 8.13** ersichtlich.

Aufgrund der höheren Verfügbarkeit des in der Matrix gelösten Wolframs wird der diffusionsbedingte Ausscheidungsprozess beschleunigt. Daher findet eine schnellere Keimbildung in einem größeren Maß und ein schnelleres Wachstum statt. Dies resultiert in einem größeren Phasenanteil und einer leicht größeren Ausscheidung. Der hochwolframhaltige Werkstoff Fe17Cr3.6W weist dementsprechend im Vergleich zur niedrigwolframhaltigen Legierung Fe17Cr2.6W eine um ca. 5 % höhere Zugfestigkeit auf (siehe Abb. 8.13). Darüber hinaus führt der höhere Wolframgehalt zu einer wirkungsvolleren Mischkristallverfestigung. Durch diese günstige Kombination von Mischkristall- und Ausscheidungsverfestigung der hochwolframhaltigen Modelllegierung Fe17Cr3.6W wird eine Zugfestigkeit von 712 MPa erreicht. Im Vergleich dazu beträgt die Zugfestigkeit der Fe17Cr2.6W-Legierung nur 683 MPa. Die Festigkeitssteigerung zeichnet sich auch durch den Anstieg der Streckgrenze von 412 MPa (Fe17Cr2.6W) auf 434 MPa (Fe17Cr3.6W) aus. [84]

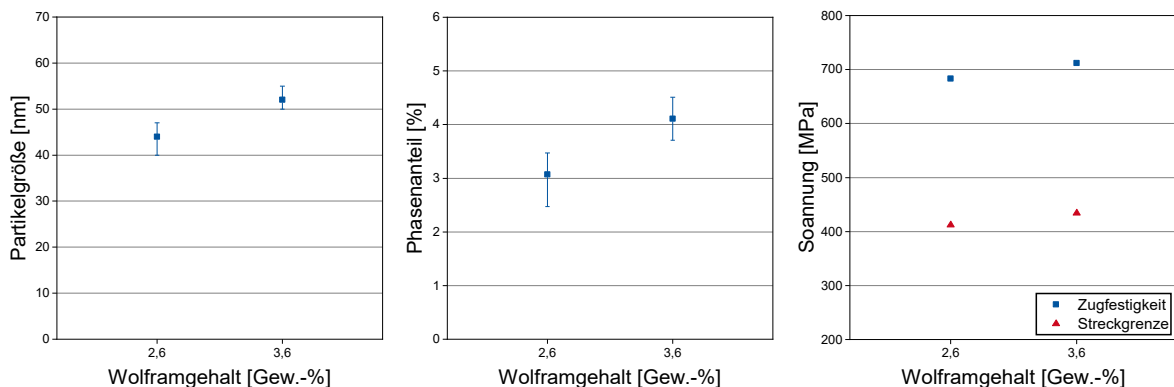


Abb. 8.13: Vergleich der Partikelgröße, des Phasenanteils der ausgeschiedenen Laves-Phase (TMB: 800 °C/0,5/60 s) und der erhaltenen Streckgrenze sowie Zugfestigkeit in Abhängigkeit des Wolframgehalt veröffentlicht in [84].

Aus der in Kapitel 8.4.3 diskutierten Entwicklung der chemischen Zusammensetzung der Laves-Phase-Ausscheidungen geht hervor, dass die 1 Gew.-% Erhöhung des Wolframgehaltes einen signifikanten Einfluss auf das Erreichen der stabilen chemischen Zusammensetzung der Laves-Phase ausübt. Die Verfügbarkeit der in der Matrix gelösten Wolframatome und die daraus resultierende Verkürzung der Diffusionsstrecken erhöhen die Ausscheidungskinetik der Laves-Phase erheblich. Durch das geförderte Wachstum und die schnellere Wolframanreicherung der Partikel wurde eine stabile HT-Laves-Phase im Werkstoff Fe17Cr3.6W bereits innerhalb von 300 s Auslagerung erzielt, während die Laves-Phase-Ausscheidung in der Legierung Fe17Cr2.6W keinen stabilen Zustand nach 300 s Auslagerung erreichte. Daher kann eine Beschleunigung der Ausscheidungskinetik sowie eine schnelle Stabilisierung der ausgeschiedenen Partikel durch das Zulegieren von Wolfram gefördert werden.

In allgemeiner Betrachtung des Legierungselements Wolfram lässt sich sagen, dass Wolfram als das wichtigste lavesphasenbildende Legierungselement für das Erzielen einer Ausscheidung der Laves-Phase unverzichtbar ist. Die Menge des teuren Wolframs steht in einem direkten Zusammenhang mit den gesamten Produktionskosten des Werkstoffes. Entsprechend der Ergebnisse sind 2,6 Gew.-% Wolfram für die gewünschte Festigkeitssteigerung bei Raumtemperatur bereits ausreichend wirksam. Eine weitere Erhöhung um 1 Gew.-% des Wolframgehaltes auf einen Wert von 3,6 Gew.-% führt zu einer zusätzlichen, allerdings nicht erheblichen Erhöhung der Streckgrenze und der Zugfestigkeit. Darüber hinaus ist diese leichte Erhöhung mit einem signifikanten Kostenanstieg infolge des erhöhten Wolframgehaltes verbunden. [84]

8.6 AUSSCHIEDUNGSSIMULATION

Die durchgeführte thermokinetische Ausscheidungssimulation mittels des Softwaretools MatCalc[®] erwies sich als nicht zielführend. Aufgrund der in Kapitel 7.8 beschriebenen Mängel der zur Verfügung stehenden Datenbank bezüglich der Simulation von hochwarmfesten voll-ferritischen Stählen konnte die Simulation für die Legierungsentwicklung und Prozessoptimierung nicht verwendet werden. Die **Abb. 8.14** stellt einen Vergleich der simulierten und experimentell ermittelten Ergebnisse in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer für die Modelllegierung Fe17Cr2.6W dar. Das Diagramm bildet die simulierten und experimentellen Werte der mittleren Partikelgröße und des erreichten Phasenanteils infolge der untersuchten thermomechanischen Behandlung ab. Die betrachtete Behandlung besteht aus dem Auflösungsglügen bei 1200 °C für 40 min und der Warmumformung bei 800 °C und 0,5 Umformgrad. Es kann eine markante Unstimmigkeit zwischen den Ergebnissen der mittleren Partikelgröße und des Laves-Phase-Anteils beobachtet werden, welche auf die ungeeignete in MatCalc[®] implementierte Datenbank zurückzuführen ist. Die MatCalc[®]-Simulation berücksichtigt die Existenz der niobreichen metastabilen NT-Laves-Phase nicht, daher wird nur die Bildung der wolframreichen stabilen HT-Laves-Phase beachtet. Aufgrund der langsam diffundierenden Wolframatome führt die simulierte Warmumformung mit 60 s Auslagerung zu einer sehr feinen Ausscheidung der HT-Laves-Phase mit einer mittleren Partikelgröße von 36 nm. Der Phasenanteil beträgt dabei nur 1,95 %. Aus den praktischen Versuchen geht eine Bildung der energetisch günstigeren, metastabilen NT-Laves-Phase hervor, die eine schnellere Keimbildung und Wachstum aufgrund der im Vergleich zu Wolframatomen schneller diffundierenden Niobatome verursacht. Infolgedessen können größere Laves-Phase-Ausscheidungen mit einer mittleren Partikelgröße von 44 nm in einem höheren Phasenanteil von 3,07 % ermittelt werden. Infolge der schnelleren Ausscheidungskinetik weisen die praktischen Ergebnisse eine höhere Sensibilität auf die Verlängerung der Auslagerungsdauer, d.h. markante Partikelvergrößerung und Phasenanteilanstieg auf. Dies ist anhand der Abb. 8.14 ersichtlich im Vergleich zu den Simulationsberechnungen, die keinen markanten Einfluss der längeren Auslagerung zeigen. Eine identische Aussage über die beobachteten Unterschiede der simulierten und experimentellen Ergebnisse kann in Abhängigkeit des höheren Umformgrads getroffen werden.

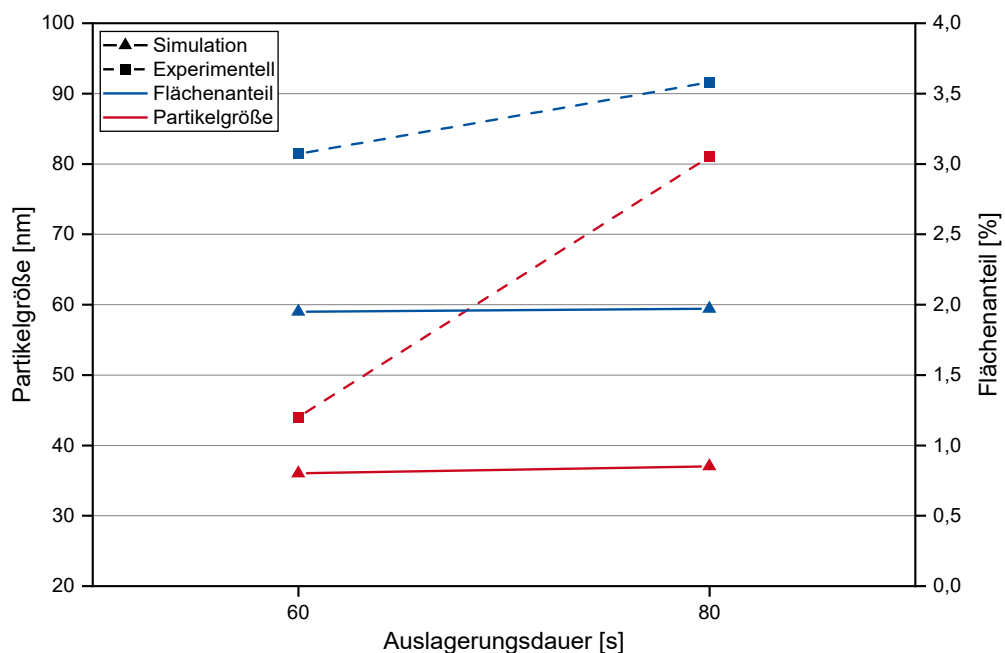


Abb. 8.14: Simulierte und experimentell ermittelte Ergebnisse der mittleren Partikelgröße und des Flächenanteils der Laves-Phase im Korninneren in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer infolge der thermomechanischen Behandlung (800 °C/0,5) für die Modelllegierung Fe17Cr2.6W.

Ein geeignetes Simulationswerkzeug für die verformungsinduzierte Ausscheidung der mehrkomponentigen Laves-Phase in hochwarmfesten ferritischen Stählen ist für die zukünftige Forschung und Weiterentwicklung erforderlich, um zielgerichtet eine Prozessfensteroptimierung zu ermöglichen. Dafür ist eine Anpassung der heutigen Datenbank unabdingbar.

8.7 HOCHSKALIERUNG DES UMFORMPROZESSES

Die Übertragung der thermomechanischen Behandlung vom Labormaßstab in den Pilotmaßstab und die damit verbundene erste Anpassung der Behandlungsparameter ist im Rahmen des ersten Pilotschmiederversuchs nicht gelungen. Im Pilotmaßstab wurden Blöcke mit einem Querschnitt von $92 \times 92 \text{ mm}^2$ und Länge von 250 mm geschmiedet. In beiden Modelllegierungen Fe17Cr2.6W und Fe17Cr3.6W konnte eine verformungsinduzierte Ausscheidung erzeugt werden. Allerdings führten die angepassten Umformparameter des Pilotschmiedens zu einer groben, inhomogen verteilten Ausscheidung der Laves-Phase (vgl. Abb. 7.49 und 7.50). Aufgrund des Materialquerschnitts der geschmiedeten Blöcke wurde das Auflösungsglühen um 20 min verlängert und ein zweistufiges Umformen mit einem Gesamtumformgrad von 0,5 gewählt. Da der Umformgrad von 0,2 ebenso wie 0,5 als zielführend während der Laborversuche erkannt wurde, stellten sich die geringeren Einzelumformgrade des Pilotschmiedens nicht als problematisch dar.

Der erste Umformschritt des gesamten Umformgrads erzeugt Versetzungen und damit Keimstellen für die Ausscheidung. Die Anzahl an Keimstellen ist im Vergleich zu dem Einschritt-Umformen im Labormaßstab geringer. Diese können zunächst aufgrund des hohen Angebots an verfügbaren Atomen schnell wachsen. Durch den zweiten Umformschritt werden zusätzliche Versetzungen eingebracht und es kommt zu einer weiteren Bildung der Laves-Phase-Partikel. Darüber hinaus können die bereits vorhandenen Ausscheidungen als Keimstelle für die im zweiten Umformschritt erzeugten Partikel dienen und sich dementsprechend schnell vergrößern [101]. Infolge des zweistufigen Prozesses findet eine längere Auslagerung im Vergleich zu den einstufigen Laborversuchen statt, welche ebenfalls zu einer Förderung des Partikel-Wachstums beiträgt. [16,17,101]

An den Korngrenzen des pilotgeschmiedeten Materials können extrem große Ausscheidungen besonders in der Modelllegierung Fe17Cr3.6W beobachtet werden. In diesem Werkstoff wurde ebenfalls eine Vielzahl von Rissen und Ausbrüchen in dem Gefüge entdeckt (siehe Abb. 7.47). Grobe Korngrenze-Ausscheidungen führen generell zu einer Versprödung, indem es an den Korngrenzen zu einer Rissinitiierung und -ausbreitung kommt [101]. Die beobachteten Risse in der Modelllegierung Fe17Cr3.6W entstehen überwiegend an Korngrenzen und breiten sich entlang der groben Laves-Phase-Partikel ins Korninnere aus (vgl. Abb. 7.47). Die Ausbrüche wurden an manchen Korngrenzen und Tripelpunkten detektiert. Die Kombination von grob vorliegenden Ausscheidungen an den Korngrenzen sowie im Korninneren und der großen Korngröße zeichnet sich durch die niedrigen in Tab. 7.7 aufgeführten Werte der Kerbschlagarbeit aus. Großes Korn, grobe Ausscheidung und hohe Mischkristallverfestigung verringern die plastische Verformbarkeit und wirken sich dadurch negativ auf die Zähigkeit des Materials aus. Ein sprödes Bruchverhalten nach dem transkristallinen Spaltbruchmechanismus mit großen Spaltflächen kann anhand der REM-Aufnahmen in Abb. 7.54 und 7.56 festgehalten werden. Als Ausgang der Risse konnten grobe Nioboxide zurückverfolgt und identifiziert werden. Vereinzelte Nioboxide wurden bereits bei der Charakterisierung des Ausgangszustands in Kapitel 7.2 ermittelt. Allerdings kann diese Feststellung ebenfalls auf Oxidation während der Pilotschmiederversuche hindeuten, welche im Gegensatz zu den Laborversuchen nicht unter einer Schutzatmosphäre durchgeführt wurden. [87]

Eine Optimierung der Zähigkeit kann anhand der Kornfeinung vorgenommen werden, deren Prinzip in Kapitel 8.2 bereits beschrieben wurde. Eine Korngrößenoptimierung bedeutet auch eine Veränderung der Ausdehnung der ausscheidungsfreien Zonen in der Nähe der Korngrenzen. Breite ausscheidungsfreie Zonen weisen im Allgemeinen einen negativen Einfluss auf die mechanischen

Eigenschaften und die Lebensdauer des Materials auf [16,102,103]. Aufgrund der Abwesenheit der Partikel sind diese Bereiche weicher als die umgebende ausscheidungsverfestigte Matrix. In diesen Zonen in der Nähe der Korngrenzen konzentriert sich die plastische Verformung, wodurch die Gefahr eines Korngrenzenbruchs erhöht wird [102]. Daraus resultiert die negative Auswirkung der ausscheidungsfreien Zonen auf die Zähigkeit. Allerdings wurde in stark ausscheidungsverfestigten Legierungen ein positiver Einfluss der ausscheidungsfreien Zonen auf die Duktilität beobachtet [104,105]. Dieser kann durch spezifische Versetzungsprozesse erklärt werden. Eine ausreichende Mindestbreite der ausscheidungsfreien Zonen ermöglicht Gleiten und Quergleiten von Versetzungen in einem großen Ausmaß und vermittelt dadurch eine gleichmäßige Verformung benachbarter Körner [103]. Darüber hinaus kann aufgrund der genügenden Ausdehnung eine Vielzahl an Versetzungsquellen entstehen, welche Versetzungen in Richtung des verfestigten Korninneren emittieren [103,105]. Diese emittierten Versetzungen stauen sich am Rand des Korninneren auf [103,105]. Mit einer steigenden Ausdehnung der ausscheidungsfreien Zone werden diese Prozesse gefördert. Die Bildung der Versetzungsaufstauungen hängt vom Festigkeitsunterschied zwischen der ausscheidungsfreien Matrix und der ausscheidungsverfestigten Mikrostruktur ab [103]. Beim Erreichen der durch diese Differenz bestimmten maximalen Länge der Aufstauungen, bewirkt eine zusätzliche Zunahme der Ausdehnung der ausscheidungsfreien Säume keine weitere Verbesserung der Duktilität [103]. Im Fall schmaler ausscheidungsfreier Zonen kommt es weder zu einem ungehinderten Gleiten und Quergleiten der Versetzungen über eine größere Entfernung noch zur Bildung der lokalisierten Aufstauungen der Versetzungen, wodurch die plastische Verformung abgebaut werden kann und die Duktilität verbessert wird. Stattdessen interagieren Versetzungen verschiedener Gleitsysteme miteinander, welche an den Korngrenzen oder an den Grenzflächen zwischen ausscheidungsfreien Zonen und durch Ausscheidung verfestigtem Korninneren emittiert wurden. In derartigen Fällen findet eine klassische Korngrenzverfestigung statt [105]. [16,102-105]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die durch Pilotschmieden erreichten mechanischen Eigenschaften mit der erzielten Mikrostruktur und dem Ausscheidungszustand übereinstimmen. Großes Korn, grobe Ausscheidung an den Korngrenzen sowie im Korninneren und breite ausscheidungsfreie Zonen in der Nähe der Korngrenzen verursachen ein extrem sprödes Verhalten der Modelllegierungen. Eine Optimierung der Schmiedeparameter ist erforderlich, um eine feine, homogen verteilte Ausscheidung der Laves-Phase zu erreichen. Das enorm große Korn kann im Rahmen der kompletten Prozesskette reguliert werden, wie es in Kapitel 8.2 im Detail erläutert wurde. Die untersuchten hochchromhaltigen ferritischen Stähle beruhen auf einer starken Ausscheidungsverfestigung durch die Laves-Phase. Aus oben genannten Gründen sollte eine optimale Ausdehnung der ausscheidungsfreien Säume in der Nähe der Korngrenzen ermittelt werden, wobei das beschriebene Phänomen der positiven Auswirkung breiterer ausscheidungsfreier Zonen berücksichtigt werden sollte.

9. SCHLUSSFOLGERUNGEN

In dieser Dissertation wurde die Optimierung der Legierungszusammensetzung und die Entwicklung eines neuen wirtschaftlicheren Herstellungsprozesses für hochchromhaltige, hochwarmfeste ferritische Stähle angestrebt, um eine kontrollierte verformungsinduzierte Ausscheidung der verfestigenden Laves-Phase in der gewünschten Zusammensetzung, Menge und Morphologie zu erzielen. Die Legierungsoptimierung wurde auf Basis von Vorarbeiten und thermodynamischen Modellrechnungen durchgeführt. Dabei wurde eine Maximierung des Volumenanteils der verfestigenden Laves-Phase beabsichtigt. Der Herstellungsprozess mit einem Fokus auf Warmumformung wurde zunächst im Labormaßstab simuliert. Die erzielten Mikrostrukturen und Ausscheidungszustände wurden evaluiert und verglichen. Anhand der Ergebnisse wurde die Auswirkung von variierten Umformparametern auf das Ausscheidungsverhalten und deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Nach einer Optimierung des Umformprozesses wurde Schmieden im Pilotmaßstab an größeren Blöcken durchgeführt und mit den im Labormaßstab erzielten Kennwerten korreliert. Basierend auf den vorgestellten und diskutierten Ergebnissen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Eine feine und homogene verformungsinduzierte Ausscheidung der Laves-Phase in vollferritischen Stählen ist möglich und kann durch die Auswahl der Umformparameter, d.h. Umformtemperatur, -grad und Auslagerungsdauer, gesteuert werden. Die schnell auftretenden Ausscheidungen weisen eine besondere Sensibilität auf die isotherme Auslagerung unmittelbar nach der Umformung auf.
- Die verformungsinduzierte Ausscheidung erzielt vergleichbare mechanische Eigenschaften zu dem konventionellen rein thermischen Herstellungsprozess. Durch die Kosten- und Zeiteffizienz wurde ein neuer, effektiverer und wirtschaftlicherer Herstellungsprozess entwickelt. Die gezielte und schnell auftretende Ausscheidung während einer thermomechanischen Behandlung könnte innerhalb einer finalen Umformung die zwei konventionellen Auslagerungsschritte ersetzen, die mehrere Stunden in Anspruch nehmen.
- Die im Labormaßstab erreichten Ergebnisse konnten nicht erfolgreich in den Pilotmaßstab übertragen werden. Die Herausforderung weiterer Arbeiten besteht darin, die entsprechenden Prozessparameter anzupassen und die unerwünschte Oxidation zu vermeiden.
- Die optimierte chemische Zusammensetzung der untersuchten Stähle führte entsprechend der gesetzten Ziele zu einer erfolgreichen verformungsinduzierten Ausscheidung der verfestigenden Laves-Phase. Das Legierungskonzept mit einem erhöhten Niobgehalt von 1,0 Gew.-% sowie einem Wolframgehalt von 2,6 bis 3,6 Gew.-% erwies sich als zielführend.
- Angesichts der derzeitig ungeeigneten thermodynamischen Datenbanken für die untersuchte Stahlklasse, d.h. eine Ausscheidung einer mehrkomponentigen Laves-Phase aus einer ferritischen Matrix, entsprach die Ausscheidungssimulation nicht dem bei den experimentellen Versuchen beobachteten Ausscheidungsverhalten.
- Eine Erhöhung des Wolframgehaltes von 2,6 auf 3,6 Gew.-% resultierte in einer signifikanten Förderung und Stabilisierung der Laves-Phase-Ausscheidung. Diese Erhöhung von 1 Gew.-% Wolfram bewirkte eine um 10 nm höhere mittlere Ausscheidungsgröße. Dabei wurde ein 1 % höherer Phasenanteil festgestellt. Trotz der Anzahlerhöhung der feinen Partikel und der daraus resultierenden höheren Ausscheidungsverfestigung, sowie der höheren Mischkristallverfestigung wurden keine signifikant besseren mechanischen Kennwerte in der hochwolframhaltigen Legierung (3,6 Gew.-% Wolfram) erreicht.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] The Niederaussem Coal Innovation Centre. [Online 27.02.2020], *RWE Power*, 2008
URL: <http://www.rwe.com/web/cms/mediablob/en/234504/data/2378/5/rwe-power-ag/innovations/coal-innovation-centre/Brochure-The-Niederaussem-Coal-Innovation-Centre.pdf-8>
- [2] Entwicklung des durchschnittlichen Brutto-Wirkungsgrades fossiler Kraftwerke. [Online 27.02.2020], *Umweltbundesamt*, 2020, URL: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/energie/konventionelle-kraftwerke-erneuerbare-energien#textpart-5>
- [3] MILES, U.; HORENBURG, P.: Strom aus Gas und Kohle. *BINE basisEnergie 17, Informationsdienst*, 2011, 1-6
- [4] VISWANATHAN, R.; BAKKER, W.: Materials for Ultrasupercritical Coal Power Plants – Boiler Materials: Part1. *J. Materials Engineering and Performance*, 2001, 10(1), 81-95
- [5] ZUREK, J.; DEBRUYCKER, E.; HUYSMANS, S.; QUADAKKERS, W. J.: Steam Oxidation of 9 – 12 % Cr Steels: Critical Evaluation and Implications for Practical Application. [Conference Proceedings], *9th Liège Conference on Materials for Advanced Power Engineering*, 2010, 1182-1190
- [6] DANIELSEN, H. K.; HALD, J.: Behaviour of Z Phase in 9-12%Cr Steels. *Energy Materials 1*, 2006, 1(1), 49-57
- [7] KOTECKI, D. J.; SIEWERT, T.A.: WRC-1992 Constitution Diagram for Stainless Steel Weld Metals: A Modification of the WRC-1988 Diagram. *Welding Journal*, 1992, 72(5), 171-178
- [8] TODA, Y.; TOHYAMA, H.; KUSHIMA, H.; KIMURA, K.; ABE, F.: Influence of Chemical Composition and Heat Treatment Condition on Impact Toughness of 15Cr Ferritic Creep Resistant Steel. *JSME International Journal*, 2005, Series A, 48(3), 125-131
- [9] KUHN, B.; JIMENEZ, C. A.; NIEWOLAK, L.; HÜTTEL, T.; BECK, T.; HATTENDORF, H.; SINGHEISER, L.; QUADAKKERS, W. J.: Effects of Laves Phase Strengthening on the Mechanical Properties of High Cr Ferritic Steels for Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Application. *Material Science and Engineering A*, 2011, 528, 5888-5899
- [10] KUHN, B.; TALIK, M.; NIEWOLAK, L.; ZUREK, J.; HATTENDORF, H.; ENNIS, P. J.; QUADAKKERS, W. J.; BECK, T.; SINGHEISER, L.: Development of high chromium ferritic steels strengthened by intermetallic phases. *Material Science and Engineering A*, 2014, 594, 125-131
- [11] KUHN, B.; TALIK, M.; LOPEZ BARRILAO, J.; SINGHEISER, L.; YAMAMOTO, Y.: Development Status of High Performance Ferritic (HiperFer) Steels. [Conference Paper], *8th International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants*, 2016, Algarve, Portugal 10-14 October
- [12] MAIER, H. J.; NIENDORF, T.; BÜRGEL, R.: Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik 5. Auflage Springer-Verlag, 2015, ISBN 978-3-658-10590-7
- [13] KOCKS, H. J.; ZIMMERMANN, S.; HÖHLER, S.: Stahlrohre für Kraftwerksanwendungen. [Schriftenreihe - Institut für Rohrleitungsbau Oldenburg], *Vulkan-Verlag*, 2008, Band 32, ISBN 978-3-8027-5328-2
- [14] DIN EN 10216-2: Nahtlose Stahlrohre für Druckbeanspruchungen - Technische Lieferbedingungen - Teil 2: Rohre aus unlegierten und legierten Stählen mit festgelegten Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen. Beuth, 2014
- [15] ROOS, E.; MAILE, K.: Werkstoffkunde für Ingenieure. 2. Auflage Springer-Verlag, 2005, ISBN 978-3-540-26774-4
- [16] GOTTSTEIN, G.: Physikalische Grundlagen der Materialkunde. 3. Auflage Springer-Verlag, 2007, ISBN 978-3-540-71104-9
- [17] BLECK, W.: Spezielle Werkstoffkunde der Stähle für Studium und Praxis - Teil 1. 3. Auflage RWTH Aachen, 2017
- [18] STRICKER, M.: Die Übertragung von mikrostrukturellen Eigenschaften aus der diskreten Versetzungsdynamik in Kontinuumsbeschreibungen. [Dissertation], *Karlsruher Institut für Technologie*, 2017, Band 66, ISBN 978-3-7315-0658-4
- [19] RÖSLER, J.; HARDERS, H.; BÄKER, M.: Mechanisches Verhalten der Werkstoffe. 5. Auflage Springer-Verlag, 2016, ISBN 978-3-658-13794-6
- [20] LIU, C.T.; ZHU, J.H.; BRADY, M.P.; McKAMEY, C.G.; PIKE, L.M.: Physical metallurgy and mechanical properties of transition-metal Laves phase alloys. *Intermetallics*, 2000, 8(9-11), 1119-1129
- [21] STEIN, F.; PALM, M.; SAUTHOFF, G.: Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability. *Intermetallics*, 2004, 12(7-9), 713-720
- [22] SAUTHOFF, G.: Intermetallics. *VCH Verlagsgesellschaft*, 1995, ISBN 3-527-29320-5
- [23] Von KEITZ, A.; SAUTHOFF, G.: Laves phases for high temperatures – Part II: Stability and mechanical properties. *Intermetallics*, 2002, 10(5), 497-510
- [24] VOSS, S.: Mechanische Eigenschaften von Laves-Phase in Abhängigkeit von Kristallstruktur und Zusammensetzung am Beispiel der Systeme Fe-Nb(-Al) und Co-Nb. [Dissertation], *RWTH Aachen University*, 2012, ISBN 978-3844006766
- [25] FRIAUF, J.B.: The Crystal Structure of Magnesium Di-Zincide. *Phys. Rev.*, 1927, 29(34), 34-40
- [26] FRIAUF, J.B.: The Crystal Structures of Two Intermetallic Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, 49(12), 3107-3114

- [27] LAVES, F.; WITTE, H.: Die Kristallstruktur der $MgNi_2$ und seine Beziehung zu den Typen $MgCu_2$ und $MgZn_2$. *Metallwirtschaft Metallwissenschaft Metalltechnik*, 1935, 14, 645-649
- [28] TOOMBS, A.C.: Structural and bonding characteristics of Ga-containing polar intermetallics. [Dissertation], *Iowa State University*, 2018
- [29] THOMA, D.J.: Intermetallics: Laves Phases., 2nd Edition *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2001, 4205-4213
- [30] WESTLAKE, D.: Site occupancies and stoichiometries in hybrids of intermetallic compounds: Geometric considerations. *J. of Less Common Metals*, 1983, 90(2), 251-273
- [31] INOUE, K.T.; KURODA, T.; TACHINAWA, K.: Some improvements in Laves phase high-field superconductors. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1979, 15(1), 1448-1455
- [32] NABIRAN, N.; KLEIN, S.; WEBER, S.; THEISEN, W.: Evolution of the Laves Phase in Ferritic Heat-resistant Steels during Long-term Annealing and its Influence on the High-temperature Strength. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2015, Vol. 46A, 102-109
- [33] AGHAJANI, A.; RICHTER, F.; SOMSEN, C.; FRIES, S. G.; STEINBACH, I.; EGGELER, G.: On the Formation and Growth of Mo-rich Laves Phase Particles during Long-Term Creep of a 12% Chromium Tempered Martensite Ferritic Steel. *Scripta Materialia*, 2009, Vol. 61, 1068-1071
- [34] KUHN, B.; TALÍK, M.; LI, C.; ZUREK, J.; QUADAKKERS, W. J.; BECK, T.; SINGHEISER, L.: Development of Creep- and Corrosion-Resistance Steels for Future Steam Power Plants. [Conference Paper], *International VDI Conference on "Alloys in Power Plant Technology"*, 2012, Berlin, Germany 12-13 June
- [35] DIN 17240: 1976-07: Warmfeste und hochwarmfeste Werkstoffe für Schrauben und Muttern; Gütevorschriften. Beuth, Berlin, 1976
- [36] DI GIANFRANCESCO, A.; TIBERI VIPRAIO, S.; VENDITTI, D.: Long Term Microstructural Evolution of 9-12%Cr Steel Grades for Steam Power Generation Plants. *Procedia Engineering*, 2013, 55, 27-35
- [37] MARUYAMA, K.; SAWADA, K.; KOIKE, J.: Strengthening Mechanisms of Creep Resistant Tempered Martensitic Steel. *ISIJ International*, 2001, 41(6), 641-653
- [38] YAN, W.; WANG, W.; SHAN, Y.; YANG, K.: Microstructural stability of 9-12%Cr ferrite/martensite heat-resistant steels. *Frontiers of Materials Science*, 2013, 7, 1-27
- [39] DI GIANFRANCESCO, A.: Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants. 1st Edition *Woodhead Publishing*, 2016, ISBN 978-0-08-100552-1
- [40] ABE, F.; TANEIKE, M.; SAWADA, K.: Alloy design of creep resistant 9Cr steel using a dispersion of nano-sized carbonitrides. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 2007, 84, 3-12
- [41] ZIELIŃSKI, A.; DOBRZAŃSKI, J.; PURZYŃSKA, G.; GOLĄŃSKI, G.: Changes in Properties and Microstructure of High-Chromium 9-12%Cr Steels due to Long-Term Exposure at Elevated Temperature. *Arch. Metall. Mater*, 2016, 61, 957-964
- [42] MADDI, L.; DESHMUKH, G.; BALLAL, A.; PESHWE, D. R.; PARETKAR, R. K.; LAHA, K.; MATHEW, M. D.: Effect of Laves phase on the creep rupture properties of P92 steel. *Mat. Sci. and Eng. A*, 2016, 668, 215-223
- [43] PANAIT, G. C.; BENDICK, W. FUCHSMANN, A.; GOURGUES-LORENZON, A.; BESSON, J.: Study of the microstructure of the Grade 91 steel after more than 100.000h of creep exposure at 600 °C. *International Journal of Pressure and Vessels*, 2010, 87, 326-335
- [44] SAWADA, K.; TANEIKE, M.; KIMURA, K.; ABE, F.: In situ observation of recovery of lath structure in 9% chromium creep resistant steel. *Materials Science and Technology*, 2003, 19, 739-742
- [45] CZYRSKA-FILEMONOWICZ, A.; ZIELIŃSKA-LIPIEC, A.; ENNIS, P. J.: Modified 9% Cr steels for advanced power generation: microstructure and properties. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2006, 19(2), 43-48
- [46] KOSTKA, A.; TAK, K. G.; HELLMIG, R. J.; EGGELER, G.: On the contribution of carbides and micrograin boundaries to the creep strength of tempered martensite ferritic steels. *Acta Materialia*, 2007, 55(2), 539-550
- [47] YAN, W.; WANG, W.; SHAN, Y.; SHA, W.: 9-12Cr Heat-Resistant Steels. 1. *Auflage Springer-Verlag*, 2015, ISBN 978-3-319-14839-7
- [48] CUI, H.; SUN, F.; CHEN, K.; ZHANG, L.; WAN, R.; SHAN, A.; WU, J.: Precipitation behavior of Laves phase in 10%Cr steel X12CrMoWVNbN10-1-1 during short-term creep exposure. *Mat. Sci. and Eng. A*, 2010, 527, 7505-7509
- [49] GOLĄŃSKI, G.; ZIELIŃSKA-LIPIEC, A.; ZIELIŃSKI, A.; SROKA, M.: Effect of Long-Term Service on Microstructure and Mechanical Properties of Martensitic 9% Cr Steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2017, 26(3), 1101-1107
- [50] HU, P.; YAN, W.; SHA, W.; WANG, W.; GUO, Z.; SHAN, Y.; YANG, K.: Study on Laves phase in an advanced heat-resistant steel. *Frontiers of Materials Science in China*, 2009, 3(4), 434-441
- [51] PRAT, O.; GARCÍA, J.; ROJAS, D.; SAUTHOFF, G.; INDEN, G.: The role of Laves phase on microstructure evolution and creep strength of novel 9%Cr heat resistant steels. *Intermetallics*, 2013, 32, 362-372

- [52] HOSOI, Y.; WADE, N.; KUNIMITSU, S.; URITA, T.: Precipitation behavior of laves phase and its effect on toughness of 9Cr-2Mo Ferritic-martensitic steel. *Journal of Nuclear Materials*, 1986, 141-143 (Part 1), 461-467
- [53] ISIK, M.I.; KOSTKA, A.; EGgeler, G.: On the Nucleation of Laves Phase Particles during High-temperature Exposure and Creep of Tempered Martensite Ferritic Steels. *Acta Materialia*, 2014, 81, 230-240
- [54] PRAT, O.; GARCÍA, J.; ROJAS, D.; CARRASCO, C.; INDEN, G.: Investigations on the growth kinetics of Laves phase precipitates in 12% Cr creep-resistant steels: Experimental and DICTRA calculations. *Acta Materialia*, 2010, 58, 6142-6153
- [55] ZHU, S.; YANG, M.; SONG, X. L.; ZHANG, Z.; WANG, L. B.; TANG, S.; XIANG, Z. D.: A few observations on Laves phase precipitation in relation to its effects on creep rupture strength of ferritic steels based on Fe-9Cr (wt%) alloys at 650 °C. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 619, 47-56
- [56] GUSTAFSON, A.; AGREN, J.: Possible Effect of Co on Coarsening of M23C6 Carbide and Orowan Stress in a 9% Cr Steel. *ISIJ International*, 2001, 41, 356-360
- [57] ROJAS, D.; GARCÍA, J.; PRAT, O.; CARRASCO, C.; SAUTHOFF, G.; KAYSER PYZALLA, A. R.: Design and characterization of microstructure evolution during creep of 12% Cr heat resistant steels. *Materials Science and Engineering A*, 2010, 527, 3864-3876
- [58] DANIELSEN, H. K.; HALD, J.: Influence of Z Phase on Long-term Creep Stability of Martensitic 9 to 12%Cr Steels. *VGB PowerTech*, 2009, 5, 68-73
- [59] LIU, X. Y.; FUJITA, T.: Effect of Chromium Content on Creep Rupture Properties of a High Chromium Ferritic Heat Resisting Steel. *ISIJ International*, 1989, 29, 680-686
- [60] KIMURA, K.; SEKI, K.; TODA, Y.; ABE, F.: Development of High Strength 15Cr Ferritic Creep Resistant Steel with Addition of Tungsten and Cobalt. *ISIJ International*, 2001, 41, 121-125
- [61] SHIBUYA, M.; TODA, Y.; SAWADA, K.; KUSHIMA, H.; KIMURA, K.: Effect of precipitation behavior on creep strength of 15%Cr ferritic steels at high temperature between 923 and 1023 K. *Mat. Sci. Eng. A*, 2014, 592, 1-5
- [62] TODA, Y.; SEKI, K.; KIMURA, K.; ABE, F.: Effects of W and Co on long-Term Creep Strength of Precipitation Strengthened 15Cr Heat Resistant Steel. *ISIJ International*, 2003, 43(1), 112-118
- [63] NIETO HIERRO, L.; ROHR, V.; ENNIS, P. J.; SCHÜTZE, M.; QUADAKKERS, W. J.: Steam oxidation and its potential effects on creep strength of power station materials. *Materials and Corrosion*, 2005, 56(12), 890-896
- [64] FROITZMANN, J.; MEIER, G. H.; NIEWOLAK, L.; ENNIS, P.J.; HATTENDORF, H.; QUADAKKERS, W. J.: Development of High Strength Ferritic Steels for Interconnect Application in SOFCs. *Journal of Power Sources*, 2008, 178, 163-173
- [65] KUHN, B.; TALÍK, M.; FISCHER, T.; FAN, X.; YAMAMOTO, Y.; LOPEZ BARRILAO, J.: Science and Technology of High Performance Ferritic (HiperFer) Stainless Steels. *Metals*, 2020, 10(4), 463
- [66] KUHN, B.; TALIK, M.; LOPEZ BARRILAO, J.; CHEN, W.; NING, J.: Microstructure Evolution and Creep Strength of High Performance Ferritic (HiperFer) Steels. [Conference Paper], *3rd International ECCC Conference on Creep & Fracture in High Temperature Components, Design & Life Assessment*, 2014, Rome, Italy 5-4 May
- [67] KUHN, B.; FISCHER, T.; FAN, X.; TALÍK, M.; AARAB, F.; YAMAMOTO, Y.: HiperFer - Weiterentwicklung- und Anwendungspotenziale. [Conference Paper], 43. *FVWHT*, 2020, Online 27 November
- [68] LOPEZ BARRILAO, J.; KUHN, B.; WESSEL, E.: Identification, size classification and evolution of Laves phase precipitates in high-chromium, fully ferritic steels. *Micron*, 2017, 101, 221-231
- [69] WRIGHT, R. N.: Toughness of Ferritic Stainless Steels. *PA: ASTM International*, 1980, 2-33
- [70] WAGNER, R.; CZEMPIK, E.: Konservierung von Kesselanlagen und Turbinen mit dem grenzflächenaktiven Stoff Octadecylamin. *VGB PowerTech*, 2014, 3, 48-51
- [71] BLECK, W.: Werkstoffkunde Stahl für Studium und Praxis. 6. Auflage *RWTH Aachen*, 2016
- [72] DEHOFF, R.T.; RHINES, F.N.: Quantitative Microscopy. 1. Auflage *McGraw-Hill*, 1968, ISBN 978-0070162198
- [73] LUKAS, H.L.; FRIES, S. G.; SUNDMAN, B.: Computational Thermodynamics: The CALPHAD Method. *Cambridge University Press*, 2007, Cambridge
- [74] Thermo-Calc Software: Thermo-Calc – User's Guide – Version 2016b. 2016, Stockholm
- [75] SVOBODA, J.; FISCHER, F.D.; FRATZL, P.; KOZESCHNIK, E.: Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates I. – Theory, *Mater. Sci. Eng. A*, 2004, 385, 166-174
- [76] KOZESCHNIK, E.; SVOBODA, J.; FRATZL, P.; FISCHER, F.D.: Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates. II: Numerical solution and application, *Mater. Sci. Eng. A*, 2004, 385, 157-165
- [77] KOZESCHNIK, E.; SVOBODA, J.; FISCHER, F.D.: Modified evolution equations for the precipitation kinetics of complex phases in multi-component systems, *CALPHAD*, 2004, 28, 379-382
- [78] KATO, Y.; ITO, M.; KATO, Y.; FURUKIMI, O.: Effect of Si on Precipitation Behaviour of Nb-Laves Phase and Amount of Nb in Solid Solution at Elevated Temperature in High Purity 17%Cr-0,5%Nb Steels. *Material Transactions*, 2010, 51(9), 1531-1535

- [79] BUHLER, M.; GOMEZ, G. R.; PÉREZ, T.: Effect of Niob in Solid Solution on the Austenite Decomposition Kinetic of a V-Nb-Ti Microalloyed Steel. [Conference Paper], *1st International Conference Super-High Strength Steels*, 2005, Rome, Italy 2-4 November
- [80] ZUROB, H. S.; BRECHET, Y.; PURDY, G.: A Model for the Competition of Precipitation and Recrystallisation in the Deformed Austenite. *Acta Materialia*, 2001, 49, 4183-4190
- [81] DUTTA, B.; SELLERS, C. M.: Effect of Composition and Process Variables on Nb(C,N) Precipitation in Niobium Microalloyed Austenite. *Material Science and Technology*, 1987, 3, 197-206
- [82] Europäisches Patent EP 1 087 028 B1: Hochchromhaltiger, hitzebeständiger, ferritischer Stahl. *Europäisches Patentamt*, 2000
- [83] NIEWOLAK, L.; SAVENKO, A.; GRÜNER, D.; HATTENDORF, H.; BREUER, U.; QUADAKKERS, W.J.: Temperature Dependence of Laves Phase Composition in Nb, W and Si-Alloyed High Chromium Ferritic Steels for SOFC Interconnect Applications. *JPEDAV*, 2015, 36, 471-484
- [84] PÖPPERLOVÁ, J.; FAN, X.; KUHN, B.; BLECK, W.; KRUPP, U.: Impact of Tungsten on Thermomechanically Induced Precipitation of Laves Phase in High Performance Ferritic (HiperFer) Stainless Steels. *Applied Science*, 2020, 10(13), 4472
- [85] Material Data Sheet No. 4046: VDM® Crofer 22 APU, *VDM Metals GmbH*, 2010
- [86] TALÍK, M.; LOPEZ BARRILAO, J.; KUHN, B.: High Temperature Mechanical Properties of a 17wt%Cr High Performance Ferritic (HiperFer) Steel Strengthened by Intermetallic Laves Phase Particles. [Conference Paper], *9th Intern. Charles Parsons Turbine and Generator Conference*, 2015, Loughborough, United Kingdom 15-17 September
- [87] PÖPPERLOVÁ, J.; FAN, X.; KUHN, B.; KRUPP, U.: Up-Scaling of Thermomechanically Induced Laves Phase Precipitation in High Performance Ferritic (HiperFer) Stainless Steels. *Materials*, 2020, 14(7), 1635
- [88] SONDEREGGER, B.; KOZESCHNIK, E.: Interfacial energy of diffuse phase boundaries in the generalized broken-bond approach, *Metal. Mater. Trans A*, 2010, 41, 3262-3269
- [89] KOZESCHNIK, E.: Thermodynamic and kinetic simulations with MatCalc. [Lecture notes], *TU Wien*, 2018
- [90] FAN, X.; KUHN, B.; PÖPPERLOVÁ, J.; BLECK, W.; KRUPP, U.: Thermomechanically Induced Precipitation in High Performance Ferritic (HiperFer) Stainless Steels. *Applied Science*, 2020, 10(16), 5713
- [91] ARDELL, A. J.: On the coarsening of grain boundary precipitates. *Acta Metall*, 1972, 20, 601-609
- [92] LOPEZ BARRILAO, J.: Microstructure Evolution of Laves Phase Strengthened Ferritic Steels for High Temperature Application. [Dissertation], *RWTH Aachen University - FZ Jülich*, 2016
- [93] TALÍK, M.: Influence of Initial Thermomechanical Treatment on High Temperature Properties of Laves Phase Strengthened Ferritic Steels. [Dissertation], *RWTH Aachen University - FZ Jülich*, 2016
- [94] ZUROB, H.S.; HUTCHINSON, C.R.; BRECHET, Y.; PURDY, G.: Modelling recrystallization of microalloyed austenite: Effect of coupling recovery, precipitation and recrystallization. *Acta Materialia*, 2002, 50, 3075-3092
- [95] RUTTER, J.W.; AUST, K.T.: Kinetics of grain boundary migration in high-purity lead containing very small additions of silver and of gold. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1960, 218(4), 682-688
- [96] XIANG, S.; LIU, G.; LI, Y.; LI, C.; WANG, A.: Thermodynamic Research on Precipitation in low Carbon Nb-Microalloyed Steels Produced by Compact Strip Production. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2007, 23(2), 267-272
- [97] PIETRZYK, M.: Through-process modelling of microstructure evolution in hot forming of steels. *J. Mater. Process. Technol.*, 2002, Vol. 125-126, 53-62
- [98] DUTTA, B.; PALMIERE, E. J.; SELLERS, C. M.: Modelling the kinetics of strain induced precipitation in Nb microalloyed steels. *Acta Materialia*, 2001, 49(5), 785-794
- [99] SHANG, J.; ZHAO, D.; WANG, C.: The preferred-site tendency of alloying element Nb in Fe γ phase and its effect on grain boundary cohesion. *Sci. China Ser. E-Technol. Sci.*, 2002, 45, 90-96
- [100] LOPEZ BARRILAO, J.; KUHN, B.; WESSEL, E.; TALÍK, M.: Microstructure of intermetallic particle strengthened high-chromium fully ferritic steels. *Material Science and Technology*, 2016, 33, 1056-1064
- [101] VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE: Werkstoffkunde Stahl. Band 1: Grundlagen. *Springer-Verlag / Verlag Stahleisen*, 1984, ISBN: 978-3-642-82091-5
- [102] MANGEN, W.; NEMBACH, E.: The effect of grain size on the yield strength of the γ' -hardened superalloy NIMONIC PE16. *Acta Metallurgica*, 1989, 37(5), 1451-1463
- [103] KROL, T.; BAITHER, D.; NEMBACH, E.: The formation of precipitate free zones along grain boundaries in a superalloy and the ensuing effects on its plastic deformation. *Acta Materialia*, 2004, 52(7), 2095-2108
- [104] KAWABATA, T.; IZUMI, O.: Ductile fracture in the interior of precipitate free zone in an Al-6.0%Zn-2.6%Mg alloy. *Acta Metallurgica*, 1976, 24(9), 817-825
- [105] KROL, T.; BAITHER, D.; NEMBACH, E.: Quantification of the detrimental effects of precipitate free zones on the yield strength of a superalloy. *Scripta Materialia*, 2003, 48(8), 1189-1194