



**BERGISCHE  
UNIVERSITÄT  
WUPPERTAL**

**Grundlagen der Bildungskinetik metastabiler  
Gefügestände während der Kurzzeitwärmebehandlung  
martensitischer korrosionsbeständiger Stähle**

**Dissertation  
zur Erlangung eines Doktorgrades**

in der  
Fakultät für Maschinenbau und Sicherheitstechnik  
der  
**Bergischen Universität Wuppertal**

vorgelegt von  
**Norina Schmidtseifer, M.Sc.**  
aus Schwelm

Wuppertal 2022

Dissertation eingereicht am: 06.04.2022

Tag der mündlichen Prüfung: 18.08.2022

Erster Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Sebastian Weber

Zweiter Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Arne Röttger

*„Jedes gelöste Problem ist einfach.“*

Thomas Alva Edison (1847 - 1931)



## Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Neue Fertigungstechnologien und Werkstoffe der Fakultät für Maschinenbau und Sicherheitstechnik der Bergischen Universität Wuppertal. Als Lehreinheit einer universitären Fakultät ist der Lehrstuhl für Neue Fertigungstechnologien und Werkstoffe dazu verpflichtet, studentische Arbeiten anzubieten und zu betreuen. Diese stellen eine Prüfungsleistung im Studienverlauf der Studierenden dar. Den Studierenden werden durch die Mitarbeiter des Lehrstuhls für Neue Fertigungstechnologien und Werkstoffe thematisch hochwertige Arbeiten angeboten, welche sowohl fachlich als auch didaktisch mit einem hohen Aufwand betreut werden. Aus diesem Grund besteht lediglich die Möglichkeit, einen Teilaspekt der von den wissenschaftlichen Mitarbeitern zu bearbeitenden Forschungsprojekte in Form von studentischen Arbeiten auszuschreiben und gemeinsam mit den Studierenden zu bearbeiten. Die Konzeption der Thematik, der wissenschaftlichen Grundlage und des Forschungsziels einer studentischen Arbeit obliegt darüber hinaus dem wissenschaftlichen Mitarbeiter und ist keine Eigenleistung der Studierenden. Ebenfalls ist der wissenschaftliche Mitarbeiter maßgeblich an der Planung, Durchführung und Auswertung von Untersuchungen sowie bei der schriftlichen Ausgestaltung der Arbeit involviert. Die Verschriftlichung der studentischen Arbeiten beinhaltet wesentliche Beiträge des wissenschaftlichen Mitarbeiters, da sie in der Regel mehrfach gelesen und sowohl inhaltlich als auch formal korrigiert wird. Den Studierenden ist zudem stets bewusst, dass die Ergebnisse in wissenschaftlichen Veröffentlichungen, wie beispielsweise Dissertationen, verwendet werden. Der Beitrag und die Leistung des wissenschaftlichen Mitarbeiters zu einer studentischen Arbeit umfasst große Bereiche dieser Arbeit (über 50 %). Durch die hochschulweite Veröffentlichung der studentischen Arbeit gilt der Studierende allerdings als Urheber seiner Arbeit, was zur Folge hat, dass der zuständige wissenschaftliche Mitarbeiter unter Umständen seine selbst erbrachten Ergebnisse nicht frei verwenden und veröffentlichen kann. Dies schließt das Verfassen einer Dissertationsschrift ein.

Zu dem Zeitpunkt der Verschriftlichung dieser Arbeit sind die rechtlichen Rahmenbedingungen des Urheberrechtes über die Ergebnisse studentischer Arbeiten nicht eindeutig formuliert. Es wird allerdings darauf bestanden, dass der wissenschaftliche Mitarbeiter ein Anrecht darauf hat, die Ergebnisse der von ihm betreuten studentischen Arbeiten im Rahmen seiner Dissertation zu verwenden.

Nachfolgend werden alle studentischen Arbeiten genannt, deren Ergebnisse teilweise Einzug in diese Dissertationsschrift gefunden haben:

- Masterarbeit, L. Wiczorek: „Simulation und Charakterisierung von Anlasskarbiden in legierten Vergütungsstählen nach einer Langzeitwärmebehandlung“
- Bachelorarbeit, C. Püls: „Automatisierte Berechnung charakteristischer Umwandlungstemperaturen legierter Vergütungsstähle in Abhängigkeit der lokalen chemischen Zusammensetzung“
- Bachelorarbeit, M. Biegun: „Einfluss der Austenitisierungsdauer auf die Martensitstarttemperatur und daraus folgenden Eigenschaftsänderungen eines nichtrostenden martensitischen Stahls“
- Ingenieurprojekt, M. Pyzov: „Einfluss der Wärmebehandlung auf die Ausscheidungen in martensitischen Chromstählen“
- Simulations- und Ingenieurprojekt, L. Wiczorek: „Untersuchung und Simulation des Ausscheidungsverhaltens von Karbiden in legierten Vergütungsstählen“

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist neben meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Neue Fertigungstechnologien und Werkstoffe der Bergischen Universität Wuppertal entstanden. Zunächst bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Sebastian Weber, der es mir ermöglicht hat, in diesem komplexen Thema meine Dissertation zu verfassen. Die stetige Unterstützung hat mir fachlich sowie persönlich sehr weitergeholfen. Die oft detaillierten und intensiven Gespräche haben den Erfolg der Arbeit erst ermöglicht. Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Arne Röttger für die kurzfristige Übernahme der Begutachtung meiner Dissertation. Nach Übernahme des Lehrstuhls für Neue Fertigungstechnologien und Werkstoffe unterstützte er mich beim Abschluss dieser Arbeit. Für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Gust. Durch die gute Organisation konnte ich mich komplett auf die Disputation konzentrieren. Als viertes Mitglied der Prüfungskommission hat Frau Prof. Dr.-Ing. Friederike Deuerler den Beisitz übernommen. Dafür und für die vielen persönlichen Gespräche im Verlauf dieser Arbeit danke ich ihr.

Zusätzlich bedanke ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls für Neue Fertigungstechnologien und Werkstoffe. Durch die immer gute Zusammenarbeit auf fachlicher und persönlicher Ebene haben sie einen großen Anteil am Gelingen dieser Dissertation. In einem so tollen Team zu arbeiten, macht es mir unmöglich einzelne Kolleginnen oder Kollegen besonders hervorzuheben. Daher möchte ich mich vor allem für die teilweise bis spät in den Abend dauernden Diskussionen mit oft kreativen Lösungsvorschlägen bedanken. Auch den zahlreichen studentischen Arbeitern sowie den studentischen und wissenschaftlichen Hilfskräften sei an dieser Stelle mein Dank ausgesprochen.

Zum Abschluss bedanke ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden. Meine Eltern haben mich immer bedingungslos unterstützt. Auch mein Bruder stand mir immer mit Rat und Tat zur Seite. Meinem Mann danke ich für kontinuierliche Motivation, die mich auch in schwierigen Zeiten dazu ermutigt hat, diese Arbeit erfolgreich abzuschließen.



---

## Kurzfassung

Werkzeugstähle werden eingesetzt, wenn besondere Anforderungen an die Eigenschaften des Materials gestellt werden. In vielen Fällen sind eine hohe Härte und eine gute Korrosionsbeständigkeit von großer Bedeutung. Sollen die Werkstoffe für Messer, Medizinprodukte, Scheren oder Rasierklingen eingesetzt werden, kommen häufig martensitische nichtrostende Stähle zum Einsatz. Diese Stähle sind gut bekannt und seit langem Bestandteil von unzähligen Forschungsfragen. Auch die konventionelle Wärmebehandlung dieser Stahlgüten ist sehr gut erforscht und wird in vielen Industriezweigen täglich eingesetzt.

Für das lokale Härten zum Beispiel der Schneide einer Zange kommen sogenannte Randschichtbehandlungen zum Einsatz. Hierbei wird nur der Bereich der Schneide erhitzt, wobei es sich um kleine Werkstoffvolumen handelt. Ähnlich verhält es sich, wenn das Härten von sehr dünnen Produkten betrachtet wird. In der Fertigung von Rasierklingen wird der gesamte Körper der Klinge durchgehärtet. Durch die geringen Dicken von weniger als 0,1 mm wird jedoch auch hier nur wenig Material erwärmt.

Bei all diesen Wärmebehandlungsverfahren wird eine so geringe Menge an Werkstoff gehärtet, dass nur kurze Zeiten für die gesamte Wärmebehandlung notwendig sind. Mit diesen sog. Kurzzeitwärmebehandlungen ist es möglich, bei zum Beispiel einer Rasierklinge, den gesamten Prozess der Wärmebehandlung, bestehend aus Härten, Tiefkühlen und Anlassen, innerhalb von nur einer Minute durchzuführen. Diese Prozesszeiten stehen in starkem Kontrast zu konventionellen Wärmebehandlungen, bei denen chargierte Produkte häufig mehrere Stunden im Härteofen verweilen müssen. Zwangsläufig drängt sich die Frage auf, ob die ablaufenden Vorgänge, die während einer Kurzzeitwärmebehandlung stattfinden, mit denen einer konventionellen Wärmebehandlung vergleichbar sind.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, das Verhalten von metastabilen Gefügeständen während der Kurzzeitwärmebehandlung martensitischer nichtrostender Stähle zu untersuchen und zu ermitteln ob und wenn ja welche Unterschiede zu den Vorgängen in konventionellen Wärmebehandlungen über mehrere Stunden bestehen. Gegenstand der durchgeführten Untersuchungen in dieser Arbeit war ein Stahl der Güte X20Cr13. Erste Untersuchungen der drei verschiedenen Chargen des X20Cr13 wiesen auf unterschiedliche vorangegangene thermomechanische Behandlungen hin, was die gezielte Einstellung eines definierten Ausgangszustandes zwingend erforderlich machte. Durch ein Lösungsglühen

mit anschließendem Langzeitanlassen konnte ein definierter Ausgangszustand eingestellt werden, der nachweislich ausschließlich  $M_{23}C_6$ -Karbide enthielt. Der hierfür durchgeführte Prozess diente gleichzeitig zum Aufbau eines Simulationsmodells unter Verwendung der kommerziellen Software MatCalc.

Ausgehend vom definierten Ausgangszustand wurden verschiedene Kurzzeitwärmebehandlungen mit Hilfe eines Abschreckdilatometers durchgeführt. Durch den Einsatz von großen Heiz- und Kühlraten konnte erreicht werden, dass die Einflüsse beim Aufheizen und Abschrecken minimiert wurden und nur die Vorgänge in Abhängigkeit der Austenitisierungszeit untersucht werden konnten.

Als Vergleichsgrößen zwischen Experiment und Simulation wurden die Lage der Martensitstarttemperatur und die enthaltenen Phasenmengen an  $M_{23}C_6$ -Karbiden gewählt. Erst durch die Weiterentwicklung der Ableitungsmethode hin zu Analyse der zweiten Ableitung, konnte eine Auswertemethode gefunden werden, die im betrachteten System zu validen Ergebnissen führt.

Eine Einschränkung des genutzten Simulationsmodells ist eine fehlende Ortauflösung. Zusätzliche Simulationen mit der Software Dictra ermöglichten dennoch die lokale Untersuchung der Grenzfläche zwischen Karbid und Matrix. Hierbei zeigte sich, dass in unmittelbarer Nähe zum sich auflösenden  $M_{23}C_6$ -Karbid ein Bereich besteht, der als Ferritsaum beschrieben werden kann. Das  $M_{23}C_6$ -Karbid löst sich hingegen ohne vorherige Phasenumwandlungen oder in-situ-Umwandlungen in der umliegenden Matrix unter LE-NP-Gleichgewichtsbedingungen auf.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen ist es möglich, die Vorgänge der metastabilen Gefügestände besser zu verstehen und mit zu beachtenden Randbedingungen simulativ abzubilden.

## Abstract

Tool steels are used when special requirements are placed on the properties of the material. In many cases, high hardness and good corrosion resistance are of great importance. If the materials are used for knives, medical products, scissors or razor blades, martensitic stainless steels are often used. These steels are well known and have been part of countless research questions for a long time. Conventional heat treatment of these steel grades is also very well researched and used on a daily basis in many industries. For local hardening for example the cutting edge of a pair of pliers, so-called surface treatments are used. Here, only the area of the cutting edge is heated, with small volumes of material being involved. The situation is similar when considering the hardening of very thin products. In the manufacture of razor blades, the entire body of the blade hardened. However, due to the small thicknesses of less than 0.1 mm, only a small amount of material is heated here as well.

In all these heat treatment processes, such a small amount of material is hardened that only short times are required for the entire heat treatment. With these so-called short-time heat treatments, it is possible, for example in the case of a razor blade, to carry out the entire heat treatment process, consisting of hardening, deep cryogenic treatment and tempering, within just one minute. These process times are in contrast to conventional heat treatments, in which charged products often have to remain in the hardening furnace for several hours. Inevitably, the question arises as to whether the processes taking place during a short-term heat treatment are comparable with those of a conventional heat treatment.

The aim of the present work was to investigate the behaviour of metastable microstructures during the short-term heat treatment of martensitic stainless steels and to determine whether there are any differences, and if so which, compared to the processes in conventional heat treatments over several hours. The subject of the investigations carried out in this work was a steel of grade X20Cr13. Initial investigations of three different batches of X20Cr13 indicated different preceding thermomechanical treatments, which made the specific setting of a defined initial condition imperative. Solution annealing followed by long-term tempering enabled a defined initial condition to be set, which was shown to contain only  $M_{23}C_6$  carbides. The process carried out for this purpose simultaneously served to set up a simulation model using the commercial software MatCalc.

Starting from the defined initial condition, various short-term heat treatments were carried out with the aid of a quench dilatometer. By using large heating and cooling rates, it was possible to minimize the influences during heating and quenching and to investigate only the processes as a function of austenitization time.

The position of the martensite starting temperature and the contained phase quantities of  $M_{23}C_6$  carbides were chosen as comparative variables between experiment and simulation. Only by further development of the derivation method to analysis of the second derivation, an evaluation method could be found, which leads to valid results in the considered system.

A limitation of the used simulation model is a missing local resolution. Additional simulations with the software Dictra allowed the local investigation of the interface between carbide and matrix. Here it was shown that in the immediate vicinity of the dissolving  $M_{23}C_6$  carbide there is a region that can be described as a ferrite fringe. In contrast, the  $M_{23}C_6$  carbide dissolves in the surrounding matrix under LE-NP equilibrium conditions without prior phase transformations or in situ transformations.

With the knowledge gained, it is possible to better understand the processes of the metastable microstructural states and to simulate them with boundary conditions to be considered.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Nomenklatur</b>	<b>XIII</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation . . . . .	1
1.2 Martensitische korrosionsbeständige Stähle . . . . .	2
1.3 Technische Wärmebehandlungen . . . . .	3
1.4 Ziel und Weg . . . . .	5
<b>2 Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1 Phasenumwandlungen im festen Zustand . . . . .	7
2.2 Martensitische Umwandlung . . . . .	10
2.2.1 Kristallografische und thermodynamische Beschreibung . . . . .	10
2.2.2 Technologische Betrachtung . . . . .	13
2.3 Karbidbildung . . . . .	15
2.3.1 Karbidausscheidung . . . . .	17
2.3.2 Karbidauflösung . . . . .	20
2.3.3 Karbide im System Fe-C-Cr . . . . .	20
2.4 Computergestützte thermodynamische Simulation . . . . .	22
2.4.1 Thermodynamische Gleichgewichte . . . . .	23
2.4.2 Thermodynamische Ungleichgewichte . . . . .	24
2.5 Korrosion . . . . .	30
2.5.1 Elektrochemische Korrosion . . . . .	30
2.5.2 Passivität . . . . .	31
<b>3 Methoden</b>	<b>35</b>
3.1 Verwendeter Werkstoff . . . . .	35
3.2 Metallografische Methoden . . . . .	35
3.2.1 Schliffpräparation . . . . .	35
3.2.2 Korrosion . . . . .	36

3.2.3	Elektrolytische Karbidisolation . . . . .	37
3.2.4	Härteprüfung . . . . .	38
3.3	Experimentelle Wärmebehandlung . . . . .	38
3.3.1	Ausgangszustand . . . . .	39
3.3.2	Kurzzeitwärmebehandlung . . . . .	39
3.3.3	Experimentelle Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen . . . . .	40
3.4	Charakterisierung . . . . .	42
3.4.1	Funkenspektrometrie . . . . .	42
3.4.2	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenanalyse . . . . .	42
3.4.3	Röntgenbeugung am Kristallgitter . . . . .	43
3.4.4	Auger-Elektronen-Spektroskopie . . . . .	44
3.4.5	Digitale Bildanalyse . . . . .	44
3.5	Computergestützte Simulation mit MatCalc . . . . .	45
3.5.1	Phasenmengen . . . . .	45
3.5.2	Definierter Ausgangszustand . . . . .	45
3.5.3	Kurzzeitwärmebehandlung bei hohen Temperaturen (Härten) . . . . .	46
3.5.4	Kurzzeitwärmebehandlung bei niedrigen Temperaturen (Anlassen) . . . . .	47
3.6	Computergestützte Simulation mit ThermoCalc und Dictra . . . . .	47
3.6.1	Phasendiagramme und Phasenmengen . . . . .	47
3.6.2	Grenzflächen zwischen Matrix und Ausscheidung . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>49</b>
4.1	Verwendeter Werkstoff . . . . .	49
4.2	Experimentelle Wärmebehandlung . . . . .	50
4.2.1	Definierter Ausgangszustand . . . . .	50
4.2.2	Experimentelle Kurzzeitwärmebehandlung . . . . .	52
4.3	Simulative Wärmebehandlung . . . . .	55
4.3.1	Definierter Ausgangszustand . . . . .	55
4.3.2	Kurzzeitwärmebehandlung . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>59</b>
5.1	Einfluss der Analysemethode bei Dilatometerversuchen auf die Lage der Martensitstarttemperatur . . . . .	60
5.2	Gegenüberstellung von Experiment und Simulation . . . . .	63
5.2.1	Simulation der Karbidausscheidung während des Langzeitanlassens . . . . .	63
5.2.2	Simulation der Kurzzeitwärmebehandlung . . . . .	67

---

5.3	Karbidauflösung in kurzen Zeiten . . . . .	73
5.4	Simulation von metastabilen Mehrphasenzuständen . . . . .	82
5.5	Technische Anwendungsmöglichkeiten . . . . .	84
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>87</b>
<b>7</b>	<b>Ausblick</b>	<b>89</b>
	<b>Tabellen</b>	<b>91</b>
	<b>Abbildungen</b>	<b>99</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>142</b>



# Nomenklatur

## Symbole

$A_{c1}$	Beginn der Austenitumwandlung (Aufheizphase)	$^{\circ}\text{C}$
$A_{c3}$	Ende der Austenitumwandlung (Aufheizphase)	$^{\circ}\text{C}$
$a$	atomarer Abstand	pm
$a_{\text{Fe}}$	Gitterparameter Ferrit	nm
$a_{\alpha}$	Gitterparameter Ferrit (Offset-Methode)	nm
$a_{\gamma}$	Gitterparameter Austenit (Offset-Methode)	nm
$\alpha$	Korrekturfaktor (Krümmung)	-
$\beta$	Korrekturfaktor (Diffusionszone)	-
$\beta^*$	Atomanlagerungsrate	$\text{s}^{-1}$
$\text{Cr}_{Re}$	Resistenzgrenze für Cr in der Matrix	Ma.-%
$c$	Konzentration	-
$D$	Diffusionskonstante	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_d$	arithm. Mittel der Diagonalen des Härteeindrucks	mm
$D_0$	stoffabhängiger Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$d$	Durchmesser	$\mu\text{m}$
$d_{\min}, d_{\max}$	Minimaler bzw. maximaler Durchmesser eines Karbids	$\mu\text{m}$
$E$	Elastizitätsmodul	Pa
$E^0$	anteilige Mischungsenthalpie der Ausscheidung	J
$\bar{\epsilon}$	Dehnungstensor	-
$\epsilon_0$	Offset der Parallelverschiebung	nm
$F$	Kraft	N
$\mathcal{F}$	Freies Energiefunktional	J
$f$	Phasenanteil	-
$f_v$	Phasenvolumengehalt	Vol.-%
$\phi$	Ordnungsparameter	-
$G$	Gibbs-Energie	J

$G^*$	Keimbildungsarbeit	J
$G_K$	Gibbs-Energie eines kugeligen Keims	J
$g_v$	Volumenenergie	J
$\gamma$	Grenzflächenenergie	J
$\gamma_0$	Grenzflächenenergie für scharfe, ebene Grenzfläche	J
H	Enthalpie	J
$H_{AB}$	Bindungsenthalpie zwischen benachbarten A- und B-Atomen	J
$H_m$	Mischungsenthalpie	J
i	Stromdichte	$A \cdot m^{-2}$
$i_K$	Korrosionsstromdichte	$A \cdot m^{-2}$
$i_p$	Passivstromdichte	$A \cdot m^{-2}$
$i_{pass}$	Passivierungsstromdichte	$A \cdot m^{-2}$
$i_S$	Summenstromdichte	$A \cdot m^{-2}$
$i_1$	Stromdichte der anodischen Metallauflösung	$A \cdot m^{-2}$
$i_2$	Stromdichte der kathodischen Wasserstoffabscheidung	$A \cdot m^{-2}$
J	Nukleationsrate (für Mehrkomponentensysteme)	$s^{-1}$
j	Diffusionsstromdichte	$cm^{-2} \cdot s^{-1}$
k	Boltzmann-Konstante = $1,38064852 \times 10^{-23}$	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
$\lambda_T$	Partikelabstand	nm
M	Molmasse	u
$M_S$	Martensitstart-Temperatur	$^{\circ}C$
$M_{SI}, M_{SII}$	Martensitstart-Temperatur bei Splitting-Phänomen	$^{\circ}C$
$M_f$	Martensitfinish-Temperatur	$^{\circ}C$
$\mu_p$	chemisches Potential	$J \cdot mol^{-1}$
N	Avogadro-Konstante = $6,02214086 \times 10^{23}$	$mol^{-1}$
$N_A, N_B$	Anzahl an A- bzw. B-Atomen	-
$\dot{N}$	kritische Keimbildungsrate	$mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$N_0$	max. Anzahl potentieller Nukleationsstellen	-
n	Anzahl beteiligter Atome	-
$n_s$	Anzahl Atome / Flächeneinheit der Grenzfläche	-
$\nu$	Poissonzahl	-
$\Omega$	Atomvolumen	$nm^3$
$\omega_m$	Anordnungsvielfalt	-
p	Druck	bar
Q	Aktivierungsenergie	$J \cdot mol^{-1}$

R	Allgemeine Gaskonstante = 8,314	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$r^*$	kritischer Keimradius	nm
$r_0$	mittlerer Ausscheidungsradius (Ausgangsradius)	nm
$r_t$	mittlerer Ausscheidungsradius (nach Zeit t)	nm
S	Entropie	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
$S_\nu$	Schwingungsentropie	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
$S_k$	Konfigurationsentropie	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
$S_m$	Mischungsentropie	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
$\sigma$	Standardabweichung	wie Bezugsgröße
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$ , K
$T_{\text{anl}}$	Anlasstemperatur	$^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{aus}}$	Austenitisierungstemperatur der Kurzzeitwärmebehandlungen	$^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{ausI}}$	Austenitisierungstemperatur beim Lösungsglühen	$^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{sol}}$	Solvustemperatur	$^{\circ}\text{C}$
t	Zeit	s, min
$t_{\text{anl}}$	Anlassdauer	h
$t_{\text{aus}}$	Austenitisierungszeit der Kurzzeitwärmebehandlungen	s, min
$t_{\text{ausI}}$	Austenitisierungszeit beim Lösungsglühen	min
$t_{\text{sol}}$	Solvustemperatur	$^{\circ}\text{C}$
$\tau$	Inkubationszeit	s
U	Innere Energie	J
$\Delta U$	Potentialdifferenz	V
$U_A$	Aktivierungspotential	V
$U_{\text{An}}$	Potential der Anode	V
$U_D$	Durchbruchpotential	V
$U_K$	Potential der Kathode	V
$U_k$	Potential bei Korrosion	V
$U_P$	Passivierungspotential	V
$U_{\text{pass1}}$	Passivierungspotential der karbidfernen Matrix	V
$U_{\text{pass2}}$	Passivierungspotential der karbidnahen Matrix	V
$U_{\text{pass3}}$	Passivierungspotential der chromreichen Karbide	V
$U_R$	Ruhepotential	V
V	Volumen	$\text{m}^3$
$V_{M_S}$	Volumenanteil (Martensit)	-
$v_{\text{auf}}$	Aufheizgeschwindigkeit	$\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$

$v_{ab}$	Abkühlgeschwindigkeit	$\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$
$\bar{W}_{chem}$	Chemische Energiedichte	$\text{J}\cdot\text{m}^3$
$\bar{W}_{elast}$	Elastische Energiedichte	$\text{J}\cdot\text{m}^3$
$W_{intf}$	Grenzflächenenergiedichte	$\text{J}\cdot\text{m}^3$
$w_i^\gamma$	Gewichtsanteil des Elements i in der Phase $\gamma$	-
$x_i^\alpha$	Molanteil des Elements i in der Phase $\alpha$	-
Z	Zeldovich-Faktor	-
z	Anzahl nächster Nachbaratome	-
$z_1$	Anzahl der Nachbaratome	-
$z^*$	Anzahl gebrochener Bindungen pro Atom	-

## Abkürzungen

AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
APT	Atomsonden-Tomographie (engl.: Atom Probe Tomography)
CALPHAD	Berechnung von Phasendiagrammen (engl.: CALculation of PHase Diagrams)
CEF	Formalismus der zusammengesetzten Energie (engl.: Compound Energy Formalism)
DIN	Deutsches Institut für Normung
EBSD	Elektronenrückstreubeugung (engl.: Electron Backscatter Diffraction)
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse (engl.: Energy-Dispersive X-ray Analysis)
GBB	generalisierte gebrochene-Bindung (engl.: Generalized Broken-Bond)
HV	Vickershärte
kfz	Kubisch-flächenzentriert
krz	Kubisch-raumzentriert
L1-L3	Einzelmessungen von Stromdichtepotentialkurven
LE-NP	Local Equilibrium with Negligible Partitioning
LE-P	Partitioning, Local Equilibrium
LiMi	Auflichtmikroskop
MW	Mittelwert
Ma.-%	Masseprozent
NNBB	Nächste-Nachbarn gebrochene-Bindung (engl.: Nearest-Neighbor Broken-Bond)
OES	Optische Emissionsspektrometrie
PDM	Eigenschaftsverteilungsschaubilder (engl.: Property Distribution Maps)
PDF	Pulverdiffraktometrie-Datei (engl.: Powder Diffraction File)

---

PE	Paraequilibrium
RA	Restaustenit
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
SPK	Stromdichte-Potential-Kurve
(HR-)TEM	(Hochauflösende(s)) Transmissionselektronenmikroskop(ie)
trz	Tetragonal-verzerrt-raumzentriert
Vol.-%	Volumenprozent
XRD	Röntgendiffraktion (engl.: X-ray diffraction)
ZTA	Zeit-Temperatur-Austenitisierung



# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Werkzeugstähle werden eingesetzt, wenn besondere Anforderungen an die Eigenschaften des Materials gestellt werden. In vielen Fällen sind eine hohe Härte und eine gute Korrosionsbeständigkeit von großer Bedeutung. Allein durch auftretende Korrosion und die damit verbundenen Folgeschäden werden in der Bundesrepublik Deutschland jährlich Kosten in Höhe von ca. 4 % des Bruttosozialprodukts verursacht [1]. Hierin sind neben den Kosten, die direkt durch Korrosion verursacht werden, auch sekundäre Kosten mit inbegriffen, die beispielsweise durch Produktionsverlust, Effizienz-Verlust, Verunreinigung von Produkten oder erhöhte Materialkosten entstehen können [2].

Sollen die Werkstoffe für Messer, Medizinprodukte, Scheren oder Rasierklingen eingesetzt werden, kommen häufig martensitische nichtrostende Stähle zum Einsatz [3]. Diese Stähle sind gut bekannt und seit langem Bestandteil von unzähligen Forschungsfragen. Auch die konventionelle Wärmebehandlung dieser Stahlgüten ist sehr gut erforscht und wird in vielen Industriezweigen täglich eingesetzt. Das Unternehmen Knipex aus Wuppertal fertigt zum Beispiel 45.000 Zangen pro Tag [4]. Dabei ist die Wärmebehandlung entweder der gesamten Zange oder aber auch nur der Schneide bzw. Backen ein wichtiger Fertigungsschritt. Für das lokale Härten zum Beispiel der Schneide einer Zange kommen sogenannte Randschichtbehandlungen zum Einsatz. Hierbei wird nur der Bereich der Schneide erhitzt, wobei es sich um kleine Werkstoffvolumen handelt. Ähnlich verhält es sich, wenn das Härten von sehr dünnen Produkten betrachtet wird. In der Fertigung von Rasierklingen wird der gesamte Körper der Klinge durchgehärtet. Durch die geringen Materialstärken von  $\leq 0,1$  mm [5] wird jedoch auch hier nur wenig Material erwärmt.

Bei all diesen Wärmebehandlungsverfahren wird eine so geringe Menge an Werkstoff gehärtet, dass nur kurze Zeiten für die gesamte Wärmebehandlung notwendig sind. Mit diesen sogenannten Kurzzeitwärmebehandlungen ist es möglich, bei zum Beispiel einer Rasierklinge, den gesamten Wärmebehandlungsprozess, bestehend aus Härten, Tiefkühlen und Anlassen, innerhalb von nur einer Minute durchzuführen. Diese Prozesszeiten stehen in starkem Kontrast zu konventionellen Wärmebehandlungen, bei denen chargierte Produkte häufig mehrere Stunden im Härteofen verweilen müssen. Zwangsläufig drängt sich die Frage auf, ob die ablaufenden Vorgänge, die während einer Kurzzeitwärmebehandlung

stattfinden, mit denen einer konventionellen Wärmebehandlung vergleichbar sind. Da auch die Kurzzeitwärmebehandlungen täglich mehrfach in vielen Unternehmen und Prozessen eingesetzt werden, ist ihr Nutzen sehr wohl bekannt, ohne jedoch die mikrostrukturellen Vorgänge, vor allem in hochlegierten, mehrphasigen Güten, exakt zu kennen.

Neben dem fehlenden Wissen der Vorgänge und Abläufe auf mikrostruktureller Ebene, schöpfen die produzierenden Unternehmen das Potential der ressourcenschonenden Optimierung ihrer Prozesse nicht aus. Zwar existieren verschiedene teilweise auch kommerzielle Simulationsprogramme, die Wärmebehandlungen simulieren können, aber auch dort fehlt es an der Sicherheit, dass auch die Abläufe in sehr kurzen Zeiten ( $\leq 1$  min) statistisch sicher abgebildet werden können. Gelangt man in die Situation, Kurzzeitwärmebehandlungen besser zu verstehen und durch computergestützte Simulationen darstellen zu können, so ergeben sich neue Felder der Prozessoptimierung hinsichtlich der Ressourceneffizienz. Vielleicht können Prozesse in der gleichen Zeit mit weniger Energiezufuhr durchgeführt werden? Vielleicht ergeben sich durch ablaufende Vorgänge andere nutzbare Temperaturfenster bei der Wärmebehandlung, die bei gleichem Härteergebnis zum Beispiel eine bessere Korrosionsbeständigkeit liefern? Oder aber, vielleicht besteht auch für niedriger oder anders legierte Werkstoffe auf einmal ein mögliches Anwendungsfeld, das zuvor nicht denkbar war? Lassen sich damit auch Ressourcen im Sinne von Legierungselementen einsparen?

Die vorangegangenen Fragen machen deutlich, wie groß das Interesse an den ablaufenden Vorgängen und auch die Notwendigkeit des Wissens in Bezug zu Kurzzeitwärmebehandlungen martensitischer nichtrostender Stähle ist. In den vergangenen Jahren wurden die enthaltenen Ausscheidungen und die damit einhergehenden Gefügeentwicklungen in martensitischen Stählen während einer Wärmebehandlung oder eines Anlassprozesses mithilfe verschiedener Methoden untersucht [6–8]. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung an und über die Grenzfläche zwischen Ausscheidungen und Matrix hinweg ist eine Möglichkeit, die Bedingungen der Grenzflächenwanderung während der Keimbildung und des Wachstums der Ausscheidungen zu untersuchen [9, 10]. Die Untersuchung der Ausscheidungen im Martensit erfolgt in vielen Fällen jedoch auf qualitativer oder halbquantitativer Basis und nur wenige quantitative Studien wurden durchgeführt [10–12]. Zudem legt keine der zuvor genannten Veröffentlichungen [6–12] den Fokus auf die mikrostrukturellen Vorgänge während einer Kurzzeitwärmebehandlung.

## 1.2 Martensitische korrosionsbeständige Stähle

Die Stahlgruppe der martensitischen korrosionsbeständigen Stähle zeichnet sich durch einen max. Kohlenstoffgehalt von 1,2 Ma.-% und einen Chromgehalt von mehr als 10,5 Ma.-% aus [13]. Kohlenstoff wird für die Martensitbildung benötigt. Chrom kann die metallische Matrix passivieren und damit vor

korrosiven Angriffen schützen. Allerdings muss Chrom in der Matrix gelöst sein und sollte nicht in Karbiden abgebunden sein, um die Korrosionsbeständigkeit zu gewährleisten. Die DIN EN 10088 gibt als unteren Grenzwert für den Chromgehalt 10,5 Ma.-% an [14]. In der Fachliteratur wird häufig auch 12 Ma.-% Chrom als untere Grenze angegeben [13, 15], weil in den meisten Fällen Karbide im Gefüge vorliegen, durch die ein Teil des Chroms abgebunden wird und nicht in der Matrix verfügbar ist. Durch die Angabe eines höheren Grenzwertes werden diese Einschränkungen berücksichtigt. Karbide können in Stählen aber auch für eine höhere Härte verantwortlich sein. Daraus erwächst zwangsläufig ein Zielkonflikt in der chemischen Zusammensetzung des Werkstoffs. Es muss eine ausgewogene Chemie gewählt werden, die, mit angepasster Wärmebehandlung, die gewünschten mechanischen Eigenschaften wie Härte und Zähigkeit bei bestehender Korrosionsbeständigkeit liefern kann. Durch eine Wärmebehandlung können die Karbide aufgelöst, Chrom in der Matrix gelöst und so die Korrosionsbeständigkeit verbessert werden [13, 15, 16]. Auf diese Weise wird auch Kohlenstoff an die Matrix abgegeben, wodurch die Härte gesteigert wird.

Die Stahlgüte X20Cr13 (1.4021) stellt eine Grundgüte der martensitischen nichtrostenden Stähle dar [15]. Mit geringen Gehalten an Stickstoff aus der Umgebungsluft während des Erschmelzens und Nickel durch Schrottzugaben werden geringe Anteile an  $\delta$ -Ferrit unterdrückt [15], sodass für Stähle dieser Güte bis zu einer Temperatur von etwa 1150 °C bis 1250 °C ausschließlich die Phasen  $\alpha$ -Eisen (Ferrit) und  $\gamma$ -Eisen (Austenit) sowie Karbide vom Typ  $M_{23}C_6$  thermodynamisch stabil auftreten. Diese Stähle sind für eine Wärmebehandlung aus dem einphasigen Austenit-Gebiet gut geeignet. Sind alle Ausscheidungen aufgelöst, erreichen sie eine relativ hohe Härte ( $\approx 600$  HV10). Bestehen weiterhin Ausscheidungen im Gefüge, ist sowohl der Kohlenstoff- als auch der Chromgehalt in der metallischen Matrix reduziert. Direkte Folgen sind eine geringere Härte und eine schlechtere Korrosionsbeständigkeit [3, 15].

## 1.3 Technische Wärmebehandlungen

Der Großteil der Stähle genügt im Zustand der Anlieferung häufig nicht den geforderten Anforderungen, vor allem mit Blick auf die Härte und Korrosionsbeständigkeit. Daher werden Stähle einer Wärmebehandlung unterzogen, um die gewünschten Eigenschaften gezielt einzustellen. Die konventionelle technische Wärmebehandlung gliedert sich dabei in verschiedene Schritte.

### Austenitisieren und Abschrecken

Das vorrangige Ziel beim Härten ist die Steigerung der Härte durch das Einstellen einer martensitischen Matrix [15]. Hierfür wird der Werkstoff bzw. das Bauteil auf Austenitisierungstemperatur erhitzt. Diese liegt meist nur wenig oberhalb der  $A_{c3}$  Temperatur. Es muss beachtet werden, dass

die Aufheizgeschwindigkeit einen Einfluss auf die Lage der Umwandlungstemperaturen zeigt. Bei steigender Aufheizgeschwindigkeit werden Umwandlungstemperaturen zu höheren Temperaturen verschoben. Die Austenitisierungstemperatur wird gehalten, bis die gesamte Matrix in Austenit umgewandelt ist und bestehende Karbide ganz oder teilweise aufgelöst wurden. Die Wahl der Austenitisierungstemperatur und -zeit ist dabei von großer Bedeutung, da falsch (häufig zu groß) gewählte Parameter negativen Einfluss auf die späteren mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs haben. So können Grobkornbildung und starker Verzug die Folge sein [3, 13, 15]. Eine zu geringe Austenitisierungstemperatur kann zu einer geringeren Härte führen.

An das Austenitisieren schließt sich direkt das Abschrecken an. Hierbei muss die Abkühlrate groß genug gewählt werden, damit ungewollte Diffusionsvorgänge, die zu Phasenumwandlungen und Karbidausscheidungen führen, verhindert werden. Durch diffusionslose Umwandlung wird während des Abschreckens Martensit gebildet [3, 15]. Zeitgleich sollte die Abschreckgeschwindigkeit so groß wie möglich gewählt werden. So kann die potentielle Gefahr einer Rissbildung reduziert werden. Der Beginn der martensitischen Umwandlung wird als Martensitstarttemperatur ( $M_S$ ) definiert. Wichtig ist beim Abschrecken eine Unterschreitung dieser  $M_S$ -Temperatur und eine möglichst große Temperaturdifferenz zu dieser einzustellen, damit ein hoher Anteil der Matrix als Martensit vorliegt.

In manchen Fällen, zum Beispiel bei großen Mengen an Legierungsgehalten, kann  $M_S$  sehr nah an oder auch unterhalb der Raumtemperatur liegen. In diesen Fällen wird dem Abschrecken ein Tiefkühlen angeschlossen. Damit wird eine größere Unterkühlung unter  $M_S$  sichergestellt, als es ein Abschrecken auf Raumtemperatur ermöglicht. Auf diese Weise können Gehalte an Restaustenit umgewandelt werden. Da die Martensitbildung nicht diffusionsgesteuert ist, bedarf es hierbei keiner Haltezeit.

### **Anlassen**

Durch das vorangegangene Härten (= Austenitisieren und Abschrecken) sind große Spannungen im Werkstoff entstanden, die den Werkstoff sehr spröde machen. Für den späteren Einsatz sollte eine gewisse Zähigkeit wieder hergestellt werden [13, 15]. Durch das Anlassen bei Temperaturen unterhalb von  $A_{c1}$  werden Härte und Streckgrenze herabgesenkt und gleichzeitig steigen Bruchdehnung und Kerbschlagarbeit an [13]. Allerdings kann das Anlassen auch zu einer Umwandlung des noch bestehenden Restaustenits führen. Generell ergibt sich auch hierbei ein Zielkonflikt, der immer mit Bezug auf die geforderten Eigenschaften beachtet werden muss. Durch das erneute Erwärmen nach dem Härten besteht aber auch die Möglichkeit, dass es zu einer erneuten Karbidausscheidung oder dem Wachstum bestehender Karbide kommt, was wiederum die Korrosionsbeständigkeit beeinflusst.

## 1.4 Ziel und Weg

Das vorrangige Ziel dieser Arbeit ist die Beantwortung der Frage, welche mikrostrukturellen Vorgänge während einer Kurzzeitwärmebehandlung von martensitischen korrosionsbeständigen Stählen stattfinden und ob diese mit bestehenden Simulationsmodellen abgebildet werden können. Exemplarisch wird dafür die Güte X20Cr13 detailliert untersucht. Verschiedene Proben dieses Stahls werden Kurzzeitwärmebehandlungen unter Zuhilfenahme eines Abschreckdilatometers unterzogen. Die Austenitisierungszeiten werden hierbei variiert, beginnend mit einer Haltedauer von 0 Sekunden bis zur maximalen Austenitisierungsdauer von einer Stunde. Diese langen Austenitisierungszeiten entsprechen nicht mehr den Randbedingungen einer Kurzzeitwärmebehandlung, dienen aber dem Verständnis der Vorgänge und der Abgrenzung zu herkömmlichen Wärmebehandlungen. Als Austenitisierungstemperatur wird 1000 °C gewählt, da hier alle enthaltenen Ausscheidungen metastabil vorliegen. Nach jeder Austenitisierung werden die Proben mit einer so großen Abkühlrate abgeschreckt, dass es zu kaum einer mit den hier verwendeten Methoden messbaren Veränderung der Ausscheidungen kommt. Damit ist es möglich, bei Raumtemperatur Aussagen über den Zustand der Ausscheidungen bei hohen Temperaturen zu treffen. Charakterisiert werden die bestehenden Ausscheidungen nach ihrer Größe, Form und Verteilung. Hierfür kommt die digitale Bildanalyse zum Einsatz. Als weiterer vergleichender Parameter wird die Martensitstarttemperatur ermittelt. Auch damit können mittelbare Aussagen über die Vorgänge bei hohen Temperaturen getroffen werden.

Parallel zu den experimentell durchgeführten Kurzzeitwärmebehandlungen werden die gleichen Versuche mit Hilfe der Software MatCalc computergestützt simuliert. Hierbei liegt der Fokus ebenfalls auf den enthaltenen Ausscheidungen und den Veränderungen dieser bei hohen Temperaturen. Die Software nutzt thermodynamische Berechnungsansätze, um das Verhalten von Legierungssystemen in metastabilen Zuständen zu berechnen.

Durch die Gegenüberstellung der Ergebnisse beider Teilbereiche (Experiment und Simulation) können zwei Hauptfragen beantwortet werden:

- Wie verändern sich chromhaltige Ausscheidungen, wenn sie nur für kurze Zeit hohen Temperaturen ausgesetzt sind?
- Sind bestehende Simulationsmodelle in der Lage, diese Vorgänge abzubilden?

Abschließend ist es durch die Beantwortung der zuvor genannten Fragen möglich, den Einsatz von Simulationsprogrammen in der industriellen Praxis zu bewerten. Hier stehen dann die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Legierungssysteme und Möglichkeiten der Ressourceneffizienz im Vordergrund.



## 2 Grundlagen

### 2.1 Phasenumwandlungen im festen Zustand

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik gilt, dass die Entropie im Inneren eines Systems bei freiwillig ablaufenden Prozessen immer größer wird [17]. Mit dieser Aussage können Reaktionen und deren Verläufe begründet werden. Vereinfacht dargestellt, ist die Größe der freien Enthalpie  $G$ , auch Gibbs-Energie genannt, ausschlaggebend für die Ausbildung einer bestimmten Gefügestruktur und somit die Bildung einer Phase in einem betrachteten Fe-C-X-System (hier steht X für verschiedene substituiert gelöste Legierungselemente wie z.B. Chrom, Nickel oder Molybdän) [18, 19]. Nach [20] wird die Gibbs-Energie definiert als

$$G = U + pV - T \cdot S \quad (2.1)$$

Hierbei ist  $U$  die innere Energie,  $V$  das Volumen bei einem Druck  $p$ ,  $T$  die Temperatur und  $S$  die Entropie. Wenn gilt  $p=\text{konstant}$ , wird die Formel vereinfacht zu

$$G = H - T \cdot S \quad (2.2)$$

wobei  $H$  die Enthalpie ist. Ein betrachtetes System gewinnt an Stabilität, je kleiner  $G$  ist. Anders formuliert, ein System ist immer bestrebt, die Gibbs-Energie zu minimieren. Gerade dieses Bestreben ist die Triebkraft für eine Phasenumwandlung. In Abbildung 1 ist der schematische Verlauf der Gibbs-Energie von zwei Kristallen als Funktion der Temperatur gezeigt. Die Gibbs-Energie von Kristall A ist  $G_A$ , die Gibbs-Energie von Kristall B ist  $G_B$ . Mit dem Wissen um das Bestreben eines Systems zur Minimierung der Gibbs-Energie wird klar, dass Kristall B bei höheren Temperaturen den stabileren Zustand für dieses System darstellt. Wird die Temperatur abgesenkt, so reduziert sich die Differenz der dargestellten Energieverläufe bis bei einer Temperatur von  $T = T_0$  gilt  $G_A = G_B$ . Bei dieser Temperatur herrscht ein Gleichgewicht der Gibbs-Energien und beide Phasen (Kristalle) sind thermodynamisch gleich stabil. Mit weiter abnehmender Temperatur ist jedoch  $G_A$  geringer und es kann zu einer Umwandlung von Kristall B in A kommen. Bezogen auf eine Phasenumwandlung im thermodynamischen Gleichgewicht für ein Reinstoffsystem (keine Diffusion) stellt  $T_0$  in einem Phasendiagramm damit eine Phasengrenze dar.

Bei Betrachtung der einzelnen Terme in Gleichung 2.2 wird deutlich, dass das Produkt  $-T \cdot S$  für eine geringe Gibbs-Energie von großer Bedeutung ist. Werden Reinelemente betrachtet, so wird die Entropie  $S$  allein durch die Temperaturbewegung der Atome verursacht [19]. Für binäre, ternäre oder höherwertige Legierungssysteme besteht  $S$  aus zwei verschiedenen Beiträgen, der Schwingungsentropie  $S_\nu$  und der Konfigurationsentropie  $S_k$ , wobei die zuletzt genannte die weitaus wichtigere Größe in Legierungen ist. Sie kennzeichnet die Anordnungsvielfalt der verschiedenen Atomsorten und wird für Legierungen auch als Mischungsentropie  $S_m$  bezeichnet [20].

Ausgehend von einer Anordnungsvielfalt  $\omega_m$  und einer Anzahl  $N_A$  A-Atome und  $N_B$  B-Atome, die auf  $N$  Gitterplätzen verteilt sind, ergibt sich die Mischungsentropie  $S_m$  nach Boltzmann zu

$$S_m = k \cdot \ln \omega_m \quad (2.3)$$

mit der Boltzmann-Konstanten  $k$ . Die Anordnungsvielfalt ist

$$\omega_m = \frac{N!}{N_A \cdot N_B} \quad (2.4)$$

Mit der Stirling-Formel

$$\ln x! \approx x \cdot \ln x - x \quad (2.5)$$

und den Annahmen  $N_A = N_{1-c}$  und  $N_B = N_c$  ergibt sich aus Gleichung 2.3

$$S_m = -N \cdot k \cdot (c \cdot \ln c + (1-c) \cdot \ln (1-c)) \quad (2.6)$$

Unter Beachtung, dass die zuvor genannte Schwingungsentropie in etwa der Größenordnung der Boltzmann-Konstante entspricht und diese wiederum nicht von der Anordnung abhängt, gilt vereinfacht  $S \approx S_m$  [19].

Vergleichbar dazu wird im betrachteten Modell die Enthalpie  $H$  des Systems auf die Bindungsenthalpien  $H_{AA}$ ,  $H_{BB}$  und  $H_{AB}$  zwischen benachbarten A- und B-Atomen reduziert. Daher wird die Gesamtbildungsenthalpie auch als Mischungsenthalpie  $H_m$  bezeichnet [20] und es gilt

$$H_m = N_{AA} \cdot H_{AA} + N_{BB} \cdot H_{BB} + N_{AB} \cdot H_{AB} \quad (2.7)$$

Die Gesamtzahl der Bindungen wird dargestellt durch  $N_{ij}$ . Gibt  $N$  die Gesamtzahl aller Atome und  $z$  die Anzahl der nächsten Nachbarn an, dann gilt für eine Konzentration  $c$  an A-Atomen  $N_{AA} = \frac{1}{2} \cdot N \cdot z \cdot c^2$ . Mit gleichen Annahmen für  $N_{BB}$  und  $N_{AB}$  ergibt sich die Gleichung 2.7 nach [19] zu

$$H_m = \frac{1}{2} N \cdot z \cdot [(1-c) \cdot H_{AA} + c \cdot H_{BB} + 2 \cdot c \cdot (1-c) \cdot H_0] \quad (2.8)$$

$H_0$  stellt die Vertauschungsenergie dar und es gilt  $H_0 = H_{AB} - \frac{1}{2} \cdot (H_{AA} + H_{BB})$ . Den gezeigten mathematischen Zusammenhängen folgend kann die freie Mischungsenthalpie nach 2.2 beschrieben werden mit

$$G_m = H_m - T \cdot S_m \quad (2.9)$$

Zusammen mit den Gleichungen 2.6 und 2.8 wird  $G_m$  zu

$$G_m = \frac{1}{2} \cdot N \cdot z \cdot [(1 - c) \cdot H_{AA} + c \cdot H_{BB} + 2 \cdot c \cdot (1 - c) \cdot H_0] \\ + N \cdot k \cdot T \cdot [c \cdot \ln c + (1 - c) \cdot \ln (1 - c)] \quad (2.10)$$

Das Gleichgewicht (Equilibrium) ist gerade die Zusammensetzung bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck, die die Gibbs-Energie des Systems minimiert. Liegen zwei Phasen in einem System vor, so liegen die Grenzen des stabilen Zweiphasengebiets gerade bei den Minima der verschiedenen Gibbs-Energieverläufe der betrachteten Phasen, vorausgesetzt es gilt  $T, p = \text{konstant}$  [20]. In Abbildung 2 ist dieser Zusammenhang schematisch dargestellt. Gezeigt sind zwei individuelle Gibbs-Energieverläufe der zwei Phasen  $\alpha$  und  $\beta$ , die ein Gesamtsystem bilden. Durch Anlegen einer Sekante an die beiden Minima der Gibbs-Energieverläufe, können die Konzentrationsgrenzen von Komponente  $B$  in  $A$  ermittelt werden. Bis zu einer Konzentration von  $c_B^\alpha$  ist es der Kristall  $\alpha$ , der die Gesamthalpie des Systems minimiert. Durch eine Erhöhung der Konzentration von Komponente  $B$  kann die Gibbs-Energie des Systems nur durch die Bildung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kristallen herabgesetzt werden. Nach weiterer Zugabe von Komponente  $B$  bis zu einer Konzentration von  $c_B^\beta$  ist schließlich die Ausbildung von Kristall  $\beta$  die thermodynamisch günstigste Konfiguration [20].

Vereinfacht betrachtet liegt auch ein Gleichgewicht an der Grenzfläche zwischen einer Ausscheidung und der umgebenden Matrix vor [21]. Gilt dieses Gleichgewicht für interstitiell und substituiert gelöste Elemente an einer Grenzfläche in gleichem Maße, wird dieses auch als *Orthoequilibrium* bezeichnet [22]. In technischen Anwendungen ist das (Ortho-)Equilibrium nicht erreichbar, da die vom System benötigten Zeiten für die Umwandlungen zu groß sind [23]. In diesen Fällen werden verschiedene Arten von gleichgewichtsfernen Zuständen unterschieden. Bezogen auf die zeitliche Reihenfolge beim Einstellen dieser Zustände, beispielsweise beim Auflösen einer Ausscheidung, ist zunächst das *Paraequilibrium* (PE) definierend. Hierbei liegt für interstitiell gelöste Elemente (Bsp.: C) ein lokales Gleichgewicht vor, substituiert gelöste Elemente (Bsp.: Cr) sind nicht diffundiert [24–26]. Dieser erste Zustand besteht nur für sehr kurze Zeiten und es folgt ein weiterer gleichgewichtsferner Zustand, der als *local equilibrium with negligible partitioning* (LE-NP) bezeichnet wird [25, 26]. Hier gilt weiterhin, dass interstitiell gelöste Elemente im lokalen Gleichgewicht vorliegen. Für substituiert gelöste Elemente kann in diesem Stadium eine erste Konzentrationsänderung gemessen werden. In unmittelbarer Nähe der betrachteten Grenzfläche wird ein sog. *Spike* ausgebildet [24]. Ein Spike beschreibt einen Bereich direkt neben der Grenzfläche, der erhöhte Konzentrationen eines substituierten Legierungselements aufweist [24, 26]. Sowohl PE als auch LE-NP sind Zustände, die durch interstitiell gelöste Elemente dominiert werden [24]. Als letzter Schritt in der Einstellung eines gleichgewichtsnahen Zustandes ist das *partitioning, local equilibrium* (LE-P) definiert [25, 26]. Herrschen LE-P-Bedingungen, liegen alle Elemente im lokalen Gleichgewicht vor [24–26]. LE-P wird daher

auch als (Ortho-)Equilibrium bezeichnet [22]. In Abbildung 3 sind die drei verschiedenen Zustände schematisch dargestellt. Gerade für die Untersuchung der Ausscheidung und Auflösung von Karbiden in einer metallischen Matrix sind die verschiedenen Gleichgewichtszustände von großer Bedeutung.

## 2.2 Martensitische Umwandlung

Die martensitische Umwandlung ist weltweit und interdisziplinär von großer Bedeutung, da neben Metallen und deren Legierungen (z.B. [9, 15, 26–28]) auch keramische Werkstoffe [28] martensitisch umwandeln können. Unterschieden wird außerdem zwischen einer thermoelastischen und einer nicht-thermoelastischen martensitischen Umwandlung, wobei erstere hauptsächlich in Formgedächtnislegierungen auftreten [29]. Im Folgenden wird ausschließlich auf die martensitische Umwandlung in nicht-trostenden Stählen eingegangen. Es wird zwischen der werkstoffwissenschaftlichen (kristallografisch und thermodynamisch) und der technologischen Betrachtung unterschieden. Damit kann im weiteren Verlauf ein Bezug zwischen den strukturellen Vorgängen und der industriellen Bedeutung hergestellt werden.

### 2.2.1 Kristallografische und thermodynamische Beschreibung

Beteiligt an der martensitischen Umwandlung sind zwei Gittertypen des Eisens: das kubisch-flächenzentrierte (kfz) Gitter des  $\gamma$ -Eisens (Austenit) und das kubisch-raumzentrierte (krz) Gitter des  $\alpha$ -Eisens (Ferrit). Austenit ist bei höheren Temperaturen die thermodynamisch stabilere Phase [15] und bildet damit die Eduktphase. Nach schneller Abkühlung wird Austenit diffusionslos in Martensit (Produktphase) umgewandelt. Wenn Abkühlung nur kurze Zeit in Anspruch nimmt, wird eine diffusionsgesteuerte Umwandlung in Ferrit, welches die thermodynamisch stabile Phase im Gleichgewicht darstellt, unterdrückt [13, 30]. Für die martensitische Umwandlung wird eine Triebkraft benötigt, die mindestens  $\Delta G_{M_S}^{\gamma \rightarrow \alpha}$  entspricht [31]. In Abbildung 4 ist die Lage dieser notwendigen Energiedifferenz schematisch dargestellt. Die Herleitung folgt den in Kapitel 2.1 dargestellten Abhängigkeiten. Die für das Aufbringen der Triebkraft benötigte Unterkühlung ergibt sich nach [30] aus folgendem Zusammenhang.

$$\Delta T = T_0 - M_S \quad (2.11)$$

Da eine irreversible Reibarbeit im Inneren der Kristallstrukturen und auch die elastische Verzerungsenergie stets überwunden werden müssen, ist die soeben beschriebene Triebkraft auch in einem vollständig spannungsfreien Zustand ohne weitere äußere Einwirkungen aufzubringen [32].

Mit dem Erreichen von  $M_S$  beginnt die kristallografische Umordnung der Atome in den Gitter-

strukturen. Die Umwandlung zeigt dabei eine sehr große Geschwindigkeit ( $\approx$  Schallgeschwindigkeit im Festkörper), sodass der im kfz-Gitter gelöst vorliegende Kohlenstoff auch nach der Umwandlung noch in den gleichen Oktaederlücken, dann im krz-Gitter, zwangsgelöst ist [33]. Hierdurch kommt es zu einer tetragonalen Verzerrung der krz-Einheitszelle. Zuerst wurde dieses Vorgehen durch *Bain* beobachtet und beschrieben [34]. Es kommt zu einer Scherung des kfz-Kristalls, welche in etwa parallel zur  $\{111\}_\gamma$ -Ebene (Habitusebene [35]) stattfindet. Zeitgleich wird die c-Achse (Höhe) gestaucht und die a-Achsen (Länge) in beide Richtungen des kfz-Gitters gedehnt [20, 31, 36]. In Abbildung 5 ist die Lage einer martensitischen Elementarzelle vor der Bain-Dehnung innerhalb von zwei austenitischen Elementarzellen erkennbar. An der Grenzfläche zwischen Austenit und Martensit kommt es durch die Dehnungen zu einer Grenzflächeninkohärenz. Um diese zu beseitigen, muss zusätzlich eine Gitterrotation um  $45^\circ$  stattfinden [31]. Während der gesamten Zeit der Umwandlung bleibt die Habitusebene selbst von den Rotationen und Dehnungen unbeeinflusst. Hierdurch entstehen hohe Spannungen an den Grenzflächen zwischen dem neu entstandenen Martensit und dem noch nicht umgewandelten kfz-Gitter [31]. Als direkte Folge der entstandenen Spannungen werden Versetzungen oder kristallografische Zwillinge ausgebildet, um die Spannungen abzubauen [37]. Die benötigten Energien für die Bildung von Versetzungen oder Zwillingen unterscheiden sich voneinander, dementsprechend hängt es vom Grad der Verspannung ab, welche der genannten Möglichkeiten zum Spannungsabbau genutzt wird [37]. Großen Einfluss auf den Grad der Verspannung haben in der Matrix enthaltene Legierungselemente, allen voran der gelöste Kohlenstoff.

Sind geringe Mengen C, bis zu 0,2 Ma-%, enthalten kann es sein, dass die Verzerrung des Kristallgitters nicht ausreicht, um dieses in ein tetragonal verzerrtes raumzentriertes Gitter (trz) zu überführen [38]. In diesem Fall liegt der neu entstandene Martensit weiterhin in der kubisch-raumzentrierten Struktur vor [39, 40]. Ein krz-Martensit zeigt daher überwiegend Versetzungen zum Abbau innerer Spannungen [37, 41]. Damit einhergehend ändert sich auch die Morphologie des Martensits. Bei geringen C-Gehalten ( $< 0,6$  Ma-%) wird ausschließlich nadelförmiger Latten- bzw. Lanzettmartensit (auch Massivmartensit genannt) gebildet. Dieser besteht aus fast parallelen lattenähnlichen Subkörnern, die annähernd in einer Paketstruktur geordnet sind [37, 42]. Die Dicken der verschiedenen Latten variieren zwischen weniger als  $0,1 \mu\text{m}$  und bis zu mehreren Mikrometern. Statistische Auswertungen zeigen, dass eine Häufung der Lattendicke zwischen  $0,1 \mu\text{m}$  und  $0,2 \mu\text{m}$  besteht [43]. Auch die Länge der Latten variiert innerhalb eines Kornes, die maximale Größe ist jedoch durch die Korngröße des Austenits beschränkt. So kann eine Martensitlatte höchstens so lang sein wie der größte Durchmesser des Austenitkorns [44]. Die Gitterparameter der hierbei neu entstandenen Martensitstrukturen sind dabei direkt abhängig vom enthaltenen C-Gehalt. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Höhe  $c_{\alpha'}$  immer weiter zu, wohingegen die Länge  $a_{\alpha'}$  geringfügig reduziert wird [39]. Der direkte Zusammenhang ist in Abbildung 6 dargestellt. In Stählen mit einem Kohlenstoffgehalt zwischen 0,6 Ma-%

und 1,0 Ma-% stellt sich eine Form des Mischmartensits ein. Dieser besteht aus den beschriebenen Latten und zudem bilden sich zeitgleich, aufgrund des höheren C-Gehalts, linsenförmige Martensitplatten aus [15, 37, 45]. Diese zeigen keine Parallelität sondern sind immer in einem wiederkehrenden Winkel zueinander positioniert [37]. Im Inneren des Plattenmartensits ist die Anzahl an Zwillingen zu Lasten der Versetzungen erhöht. Ab einem Kohlenstoffgehalt von  $> 1$  Ma.-% sind hauptsächlich Martensitplatten die dominierende Morphologie. Mit weiter steigendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Zahl an kristallografischen Zwillingen zu, bis ab einem Gehalt von  $> 1,4$  Ma.-% C das gesamte Gefüge als verzwilligte Platten vorliegt [37].

Wird die Martensitbildung untersucht, ist auch die Nukleation erster wachstumsfähiger Keime von großer Bedeutung. Wichtig ist hierbei die Unterscheidung zwischen dem Nukleationsmechanismus der martensitischen Umwandlung und der Ausscheidung von zum Beispiel Karbiden. Auf letzteres wird in einem folgenden Kapitel (siehe Kapitel 2.3) näher eingegangen. Im Allgemeinen sind drei Triebkräfte an der Entstehung der typischen Martensitmorphologie beteiligt. Zunächst wird eine Temperaturdifferenz benötigt, welche die bereits beschriebene Unterkühlung und damit  $\Delta G_{MS}^{\gamma \rightarrow \alpha}$  erzeugt [31, 46]. Dem gegenüber stehen die Grenzflächenenergie und die elastische Energie, die in vielen Fällen der Umwandlung entgegenwirken [27, 46]. Abhängig vom Spannungszustand kann die treibende elastische Kraft die Umwandlung von Austenit in Martensit auch begünstigen, allerdings ist dafür eine extern angelegte Spannung notwendig [46]. Liegen lokal Orte mit erhöhter Grenzflächenenergie vor, können diese vereinfacht für eine Nukleation genutzt werden. Daher beeinflussen auch Korngrenzen oder freie Oberflächen die Nukleation indirekt über ihre Energiebeiträge [27, 46, 47]. Sobald ein Keim die notwendige kritische Größe für weiteres Wachstum erreicht hat, breitet sich die Umwandlungsfront autokatalytisch weiter aus [48, 49].

Zusammengefasst ergibt sich für die gesamte freie Energie und damit die benötigte Triebkraft für die Umwandlung von Austenit in Martensit nach [46] ein freies Energiefunktional  $\mathcal{F}$  (Gl. 2.12), welches alle zuvor genannten Parameter beinhaltet.

$$\mathcal{F}(\phi, \nabla\phi, \bar{\epsilon}) = \int_V W_{intf}(\phi, \nabla\phi) + \bar{W}_{elast}(\phi, \bar{\epsilon}) + \bar{W}_{chem}(\phi) dV \quad (2.12)$$

Hierbei wird  $\phi$  als sogenannter Ordnungsparameter bezeichnet, der die betrachtete Energie lokal an einer realen Position angibt. Dabei gilt  $\phi = \phi(x, t)$ , wobei  $x$  der Ortsvektor und  $t$  die Zeit ist. Die einzelnen Energiebeiträge bilden eine Summe, die über das betrachtete Volumen integriert wird. Die Grenzflächenenergiedichte wird durch  $W_{intf}(\phi, \nabla\phi)$  beschrieben.  $\bar{W}_{elast}(\phi, \bar{\epsilon})$  steht für die elastische Energiedichte, der Strich über dem Formelzeichen gibt hierbei an, dass  $\bar{W}$  resultierend aus  $\bar{\epsilon}$  von verschiedenen Größen abhängig (intern oder extern) sein kann. Den letzten Beitrag liefert  $\bar{W}_{chem}(\phi)$  mit der chemischen Energiedichte [46].

Bei einer vereinfachten Betrachtung kann global von einem isotropen elastischen Verhalten ausgegangen werden. Dann kann  $\bar{W}_{elast}$  ersetzt werden durch einen Steifigkeitstensor, der als Funktion des Elastizitätsmoduls  $E$  und der Poissonzahl  $\nu$  berechnet wird [50]. Die Beschreibung der Grenzflächenenergie  $\bar{W}_{intf}$  resultierend aus der orts aufgelösten Grenzflächenenergie stellt in der mathematischen Beschreibung der energetischen Zustände eines mehrphasigen Werkstoffes eine große Herausforderung dar. Eine genauere Definition der Grenzflächenenergie folgt im Zusammenhang mit der Darstellung der computergestützten thermodynamischen Berechnungen im Ungleichgewicht in einem späteren Kapitel. Die chemische Energiedichte  $\bar{W}_{chem}$  kann auch formuliert werden als

$$\bar{W}_{chem}(\phi, \bar{c}, T) = \sum_A \phi_A \cdot W_{chem}^A(c^A, T) \quad (2.13)$$

wenn vorausgesetzt wird, dass eine zeitlich unveränderte Konzentration vorliegt, also keine Diffusion stattfindet [46]. Dabei stellt  $W_{chem}^A$  eine phasenabhängige Größe der Phase  $A$  dar, die von der lokalen Konzentration  $c^A$  und der Temperatur  $T$  abhängt. Da gerade die Konzentration lokal sehr unterschiedlich sein kann, gilt auch hier

$$\bar{c} = \sum_A \phi_A \cdot c^A. \quad (2.14)$$

Auf eine weitere mathematische Herleitung wird an dieser Stelle verzichtet, da dies den Umfang dieser Arbeit bei weitem übersteigen würde. Es existieren zahlreiche Veröffentlichungen, die genau diese Zusammenhänge aufzeigen (z.B. [46, 51, 52]).

### 2.2.2 Technologische Betrachtung

Beim Härten als Fertigungsschritt ist vor allem die Bildung, Stabilisierung und Vermeidung von Restaustenit von großer Bedeutung. Bleibt nach dem Härten und Abschrecken ein nicht umgewandelter Teil des Austenits bestehen, wird dieser als Restaustenit (RA) bezeichnet [37]. Wird die Martensitstarttemperatur unterschritten, setzt die Umwandlung von Austenit zu Martensit ein. Die Umwandlung ist abgeschlossen, wenn die Martensitfinishtemperatur  $M_f$  erreicht ist [53, 54]. Mathematisch betrachtet folgt die Volumenzunahme des umgewandelten Phasenanteils einer Exponentialfunktion [52]. Dementsprechend ist eine komplette Umwandlung theoretisch nicht möglich und in metastabilen Fe-C-Systemen wird immer ein Anteil Restaustenit zurückbleiben [20]. Es wird daher vereinfacht davon ausgegangen, dass  $M_f$  erreicht ist, wenn 95 Vol.-% des Austenits umgewandelt sind [52].

Je nach bestehendem Legierungssystem und zuvor durchgeführter Wärmebehandlung besteht die Möglichkeit, dass ein Abschrecken auf Raumtemperatur nicht ausreicht, um  $M_f$  zu erreichen. Liegt  $M_f$  unterhalb der Raumtemperatur, verbleibt damit Restaustenit in der Matrix [37, 54, 55]. Restaustenit birgt zwei Nachteile, wenn dieser nach einer abgeschlossenen Wärmebehandlung noch bestehen bleibt. Zum einen weist Restaustenit eine geringere Härte als Martensit auf, daher sind höhere Gehalte an

RA (> 10 Vol.-%) in den meisten Fällen nicht erwünscht [13, 15, 53]. Zum anderen besteht die Gefahr, dass es zu einer verspäteten Umwandlung im Betrieb des Bauteils kommt. Damit steigt die Gefahr der Rissbildung, des Verzugs und damit verbunden der Ausfallwahrscheinlichkeit eines Bauteils oder einer Baugruppe. Für eine gesamte Umwandlung in Martensit noch während des Wärmebehandlungsprozesses werden martensitische nichtrostende Stähle häufig direkt nach dem Abschrecken tief- oder tiefstgeköhlt. Hierzu kommen sogenannte Cryobehandlungen in Trockeneis ( $\text{CO}_{2,s}$ ) mit ca.  $-78\text{ °C}$  oder in flüssigem Stickstoff ( $\text{LN}_2$ ) mit  $-196\text{ °C}$  zum Einsatz [15, 55]. Bei der martensitischen Umwandlung treten an der Grenzfläche zwischen Martensit und Austenit Druckspannungen auf, die aus der Volumenzunahme des Martensits resultieren. Diese Spannungen sorgen für eine mechanische Stabilisierung des Austenits [56]. Mit zunehmendem Volumen an umgewandeltem Martensit kann so der gesamte Gehalt an Restaustenit stabilisiert werden, damit wird eine Umwandlung auch durch eine spätere Cryobehandlung deutlich erschwert oder verhindert [57]. Aus diesem Grund sollte eine geplante Tief- oder Tiefstköhlbehandlung zeitnah auf das Abschrecken von Austenitisierungstemperatur folgen.

Die bisher genannten Einschränkungen, die durch das Zurückbleiben von Restaustenit bestehen, sind folglich direkt abhängig von der Lage der Martensitfinishtemperatur. Es gibt bisher nur wenig Untersuchungen, die die genaue Lage von  $M_f$  betrachten. Nur vereinzelt werden Zusammenhänge zwischen  $M_S$  und  $M_f$  dargestellt. In Abbildung 7 ist die Lage beider Temperaturen in Abhängigkeit des gelösten Kohlenstoffs nach [58] gezeigt. Mit zunehmendem C-Gehalt wird das Temperaturintervall zwischen  $M_S$  und  $M_f$  größer. Da die Martensitfinishtemperatur nicht genau definiert werden kann, wird in der industriellen Praxis, aber auch zum Beispiel bei der Legierungsentwicklung, der Fokus häufig auf die Lage der Martensitstarttemperatur gelegt. Neben verschiedenen thermodynamischen Ansätzen, wie zum Beispiel im vorherigen Kapitel beschrieben oder auch in den Arbeiten von *Ghosh* und *Olson* [59, 60] genannt, sind zusätzlich verschiedene empirische Formeln für die Ermittlung von  $M_S$  bekannt [61–63]. Die Formeln wurden durch andere Autoren immer weiterentwickelt oder um den Einfluss von verschiedenen Legierungselementen ergänzt [64–66]. Alle empirischen Ansätze zeigen stets eine direkte Abhängigkeit für das jeweils betrachtete Legierungssystem. Daher besitzen einzelne Formeln auch immer nur für bestimmte Werkstoffe Gültigkeit und die Auswahl einer empirischen Formel muss sorgfältig erfolgen. Vorangegangene Arbeiten haben gezeigt, dass für den hier betrachteten martensitischen nichtrostenden Chromstahl der Güte X20Cr13 der Ansatz von *Ishida* die besten Näherungswerte liefert. Nach *Ishida* kann die Martensitstarttemperatur durch den folgenden Zusammenhang empirisch ermittelt werden [63]:

$$M_S(\text{°C, Ma. - \%}) = 545 - 330 \cdot C + 2 \cdot Al + 7 \cdot Co - 14 \cdot Cr - 13 \cdot Cu \\ - 23 \cdot Mn - 5 \cdot Mo - 4 \cdot Nb - 13 \cdot Ni - 7 \cdot Si + 3 \cdot Ti + 4 \cdot V + 0 \cdot W \quad (2.15)$$

Die einzelnen Legierungselemente fließen dabei mit dem jeweiligen Gehalt (in Ma.-%) ein, der im Austenit in gelöster Form vorliegt. Liegen bei Austenitisierungstemperatur noch Ausscheidungen vor,

so haben die hier gebundenen Elemente keinen Einfluss auf  $M_S$ . Ausgehend von der Martensitstarttemperatur von reinem Eisen (545 °C [67]), wird die zu berechnende  $M_S$  durch den Einfluss der verschiedenen Elemente herabgesenkt oder erhöht [63]. Für die vorliegende Arbeit wurde die Gleichung von *Ishida* vereinfacht, sodass nur die betrachteten Legierungselemente enthalten sind. Damit ergibt sich Gleichung 2.15 zu

$$M_S(^{\circ}C, Ma. - \%) = 545 - 330 \cdot C - 14 \cdot Cr - 23 \cdot Mn - 13 \cdot Ni - 7 \cdot Si \quad (2.16)$$

Diese vereinfachte Formel wird im Folgenden dieser Arbeit ausschließlich für die empirische Ermittlung der Martensitstarttemperatur angewendet.

## 2.3 Karbidbildung

Sowohl die Ausscheidung als auch die Auflösung von Karbiden folgen den gleichen thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten, wie sie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben sind, mit dem Ziel der Minimierung der Gibbs-Energie. Der größte Unterschied zur zuvor erläuterten martensitischen Umwandlung liegt darin, dass Karbidbildung immer diffusionsgesteuert abläuft. Diffusion ist ein Prozess, der auf einer thermischen Aktivierung beruht, und gerade nicht von einer einwirkenden Kraft von außen beeinflusst wird [20]. Ein bestehender Konzentrationsunterschied führt nach *Fick* zu einem Teilchenstrom, der den Konzentrationsunterschied ausgleicht und dabei dem Konzentrationsgradienten proportional gegenüber steht [20, 30]. Das erste *Fick*'sche Gesetz (s. Gl. 2.17 und Gl. 2.18) definiert die Diffusionsstromdichte  $j$  [ $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ], also die Anzahl an Teilchen, die in einer bestimmten Zeit durch eine Einheitsfläche fließen, als

$$j = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (2.17)$$

in einer eindimensionalen Betrachtung. Hierbei ist  $D$  die Diffusionskonstante, auch als Diffusionskoeffizient bezeichnet, und  $\frac{dc}{dx}$  stellt den Konzentrationsgradienten in x-Richtung dar [20, 30]. Für eine mehrdimensionale Betrachtung wird der Konzentrationsgradient als Vektor  $\nabla c = (\frac{dc}{dx}, \frac{dc}{dy}, \frac{dc}{dz})$  dargestellt und damit wird das erste *Fick*'sche Gesetz zu [20]

$$j = -D \cdot \text{grad } c = -D \cdot \nabla c \quad (2.18)$$

In vielen Fällen ist das Ziel, Konzentrationsunterschiede auszugleichen und damit die Gesamtenthalpie bzw. die Gibbs-Energie des Systems zu reduzieren [13]. Die Minimierung der Gibbs-Energie kann in manchen Fällen auch durch das Ausscheiden einer zweiten Phase erfolgen, dann kann strenggenommen nicht von einem Konzentrationsausgleich ausgegangen werden. Der in den Gleichungen 2.17 und 2.18 vorkommende Diffusionskoeffizient  $D$  bestimmt bei gegebenem zeitlich invarianten Konzentrations-

gradienten die Geschwindigkeit des Diffusionsprozesses. Er ist definiert als

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (2.19)$$

wobei  $D_0$  eine stoffabhängige, konstante Größe darstellt.  $Q$  ist die Aktivierungsenergie, die zum Platzwechsel eines Atoms benötigt wird.  $R$  ist die allgemeine Gaskonstante und  $T$  steht für die absolute Temperatur [19, 20]. Mit steigender Temperatur geht somit ein Anstieg des Diffusionskoeffizienten und der Diffusionsgeschwindigkeit einher [20]. Gründe hierfür sind die bei steigender Temperatur zunehmende Leerstellendichte und die Expansion des Gitters [15].

Ist die tatsächliche Konzentrationsveränderung in Abhängigkeit von Ort und Zeit und nicht nur ein Teilchenstrom von Interesse, wird das zweite *Fick'sche* Gesetz angewendet [20, 68]. Das zweite *Fick'sche* Gesetz ergibt sich nach einer Erweiterung des ersten *Fick'schen* Gesetzes (s. Gl. 2.17 und Gl. 2.18) um die Kontinuitätsgleichung und lautet dann als Formulierung im Eindimensionalen [20]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left( D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2.20)$$

Für die Betrachtung im Mehrdimensionalen wird das zweite *Fick'sche* Gesetz zu [20]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(D \cdot \nabla c) \quad (2.21)$$

mit  $\frac{\partial c}{\partial t}$  ist die zeitliche Veränderung der Konzentration dargestellt. Die Ortsabhängigkeit wird durch  $\frac{\partial c}{\partial x}$  im Eindimensionalen bzw.  $\nabla c$  im Mehrdimensionalen beschrieben. Für Betrachtungen von Sonderfällen oder auch zur Vereinfachung von Simulationen kann davon ausgegangen werden, dass die Diffusionskonstante ortsunabhängig ist. Wenn gilt  $D \neq D(x)$  wird Gleichung 2.20 zu [20]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.22)$$

Im Mehrdimensionalen muss bei einer solchen Betrachtung gelten  $D \neq D(x, y, z)$ . Damit vereinfacht sich Gleichung 2.21 nach [20] zu

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \nabla(\nabla c) = D \cdot \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \cdot c \quad (2.23)$$

Wichtig ist immer die Kausalität von Vereinfachungen, gerade mit Bezug auf reale Bauteile und Experimente, zu beachten. Für überschlägige Abschätzungen zurückgelegter Wegstrecken von einzelnen Atomen oder auch computergestützte Berechnungen ist es sinnvoll, die lokalen Parameter wie zum Beispiel den Diffusionskoeffizienten  $D$  weitgehend einzuschränken. Für einen direkten Vergleich zu realen Messgrößen müssen diese Einschränkungen jedoch berücksichtigt werden. In einem realen Werkstoff wird lokal, abhängig von der dortigen Legierungszusammensetzung, zum Beispiel die Wärmeleitfähigkeit verändert sein. Damit bestehen unter Umständen Temperaturgradienten, die wiederum der zuvor genannten Vereinfachung entgegenstehen.

Im Folgenden werden zwei besondere diffusionsgesteuerte Prozesse näher erläutert. Die Karbidausscheidung und die Karbidauflösung sind Spezialfälle von Phasenumwandlungen im festen Zustand, da die Ausscheidungen im Vergleich zur Ausgangsmatrix andere chemische Zusammensetzungen, kristallografische Strukturen und Bindungsarten aufweisen. Da beide Prozesse für die vorliegende Arbeit von großer Bedeutung sind, werden sie hier herausgestellt.

### 2.3.1 Karbidausscheidung

Die Triebkraft zur Ausscheidung von Karbiden ist auch in diesem Fall die Minimierung der Gibbs-Energie und damit die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts. In manchen Sonderfällen, beispielsweise in Duplex-Stählen bzw. generell bei hohen Chromgehalten, werden Ausscheidungsmechanismen durch spontane (spinodale) Entmischung beschrieben [69–71]. Die in dieser Arbeit untersuchten  $(\text{Fe,Cr})_x\text{C}_y$  Ausscheidungen entstehen jedoch stets durch Keimbildung und -wachstum [3, 72], daher wird auf die spinodale Entmischung nicht weiter eingegangen. Der gesamte Karbidausscheidungsprozess durch Keimbildung und -wachstum kann in drei Stadien gegliedert werden [72, 73]:

1. Keimbildung
2. Keimwachstum
3. Keimvergrößerung

Durch thermische und chemische Fluktuation kann es sehr lokal zu der Bedingung kommen, dass die Ausscheidung einer weiteren Phase, im hier betrachteten Fall die Ausscheidung eines Karbids, das Gesamtsystem in einen Zustand niedrigerer Gibbs-Energie überführt. Diese Fluktuationen sind in weiten Teilen statistischer Natur und daher als zufällig zu betrachten [3]. Entsteht ein möglicher Keim, ist dieser zunächst nur aus wenigen Atomen aufgebaut. Ob der Keim stabil ist und in die nächste Phase, das Keimwachstum, übergehen kann, hängt erneut direkt von den auftretenden Energiebeträgen ab. Um eine thermodynamische Gesamtstabilität zu erreichen, soll die Gibbs-Energie minimiert werden. Durch eine zusätzlich eingebrachte Oberfläche, nämlich die des Keims, würde die Gibbs-Energie jedoch einen Anstieg erfahren, weil für die Ausbildung dieser Oberfläche die spezifische Grenzflächenenergie  $\gamma$  aufgebracht werden muss [3, 20, 72]. Dem entgegen steht die Volumenenergie  $-\Delta g_v(T)$ , die einen positiven Beitrag zur Energieminimierung liefert. Zusammengefasst ergibt sich die Änderung der Gibbs-Energie durch die Bildung eines kugelförmigen Keims  $\Delta G_K$  nach [3, 20] zu

$$\Delta G_K = -\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \Delta g_v + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma \quad (2.24)$$

Solange gilt  $\Delta G_K \geq 0$ , sind die gebildeten Keime instabil und zerfallen wieder. In Abbildung 8 sind die Verläufe der Gibbs-Energie  $\Delta G_K$  und die zuvor genannten Einzelbeiträge eines kugelförmigen

Keims in Abhängigkeit vom Radius schematisch dargestellt. Hier ist die Gegenläufigkeit der Beträge von  $-\Delta g_v$  und  $\gamma$  gut erkennbar. Ab einem Keimradius von  $r^*$  überwiegt der Gewinn der negativen Volumenenergie und die Gesamtenergie des Systems wird minimiert [3, 20, 72]. Da  $r^*$  gerade das Maximum von  $\Delta G_K$  definiert, kann der kritische Keimradius durch Differenzierung von Gleichung 2.24 ermittelt werden. Das ergibt

$$r^* = \frac{2 \cdot \gamma}{\Delta g_v} \quad (2.25)$$

Durch die direkte Abhängigkeit der Volumenenergie  $-\Delta g_v(T)$  von der Temperatur zeigt sich auch hier die zwingend benötigte Unterkühlung. Eine Keimbildung ohne diese Unterkühlung ist nicht möglich [3]. Mit dem gegebenen kritischen Keimradius ist es dann möglich, die exakte Größe der benötigten Energie zu bestimmen. Die so bestimmte Energie wird auch als Keimbildungsarbeit  $\Delta G^*$  bezeichnet und ergibt sich mit Gl. 2.25 und Gl. 2.24 zu

$$\Delta G^* = \Delta G_K(r^*) = \frac{16}{3} \cdot \pi \cdot \frac{\gamma^3}{(\Delta g_v)^2} \quad (2.26)$$

Bei sehr kleiner Unterkühlung muss der kritische Keimradius sehr groß werden, um die benötigte Keimbildungsarbeit verrichten zu können. Je größer diese benötigte Keimbildungsarbeit ist, desto unwahrscheinlicher ist es, dass der entstandene Keim einen stabilen Zustand annehmen kann [3, 72].

In realen Werkstoffen wird zwischen homogener und heterogener Keimbildung unterschieden. Die homogene Keimbildung folgt streng den soeben dargestellten Gesetzmäßigkeiten, damit ist die Stabilisierung eines Keims ausschließlich über ein  $\Delta T$  möglich [19]. Die heterogene Keimbildung nutzt gegebene Fehlstellen, wie zum Beispiel Korngrenzen, Versetzungen, Stapelfehler u.a., als Orte erhöhter Energie aus [3, 72]. Hier können bereits deutlich kleinere Keime stabilisiert werden. Als direkte Folge aus Gleichung 2.26 ist auch die benötigte Keimbildungsarbeit  $\Delta G^*$  geringer. Auch sehr kleine Keime brauchen aber immer eine zwingende Unterkühlung, da immer eine neue Oberfläche aufgebaut werden muss [3]. Die Relation aus dem möglichen  $r^*$  und der zugehörigen aufzuwendenden  $\Delta G^*$  in Abhängigkeit der Größe der Unterkühlung hat [3] wie folgt zusammengefasst:

Geringe Unterkühlung  $\rightarrow$  wenige Keime,  $r^* \uparrow$

Starke Unterkühlung  $\rightarrow$  viele Keime,  $r^* \downarrow$

In Abhängigkeit der Keimbildungsarbeit und der Bedingung, dass homogene Keimbildung stets geringere Keimbildungsraten als heterogene Keimbildung aufweist, kann die minimale Keimbildungsrate, die auch als kritische Keimbildungsrate  $\dot{N}$  bezeichnet wird, für ein System berechnet werden nach der Arrhenius-Funktion mit [20, 72]

$$\dot{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{R \cdot T}\right) \quad (2.27)$$

Sind in einem Werkstoff Keime aufgebaut worden, für die gilt  $r \geq r^*$ , so beginnen diese zu wachsen. Der Ausscheidungsprozess befindet sich damit im zweiten Stadium des Karbidausscheidungsprozesses, dem Keimwachstum [19, 72, 73]. Neben der lokalen Minimierung der Gibbs-Energie durch eine Ausscheidung ist das Gesamtsystem weiterhin auch übergeordnet bestrebt die Gibbs-Energie zu minimieren. Soll dies durch die Ausscheidung eines bestimmten Volumengehalts einer weiteren Phase oder Ausscheidung geschehen, so wachsen stabile Keime weiter an, bis die benötigte Phasenmenge erreicht ist. Alle Wachstumsprozesse werden dabei durch Diffusion realisiert. Demnach nehmen in diesem Stadium der Keimradius und auch der Phasenvolumengehalt zu, wobei zeitgleich der Partikelabstand zwischen den verschiedenen Keimen verringert wird [72, 73]. Wenn auf diese Weise der zum thermodynamischen Gleichgewicht benötigte Anteil an Ausscheidungen eines bestimmten Typs ausgeschieden worden ist, schließt sich das dritte Keimausscheidungsstadium an, die Keimvergrößerung [72].

Auch wenn das Gleichgewichtsvolumen an Ausscheidungen bereits eingestellt ist, so gibt es dennoch Potential die Gibbs-Energie weiter zu reduzieren. Daher kommt das Partikelwachstum nicht zum Stillstand [3, 20, 72]. Durch die große Anzahl von Ausscheidungen bestehen im Gefüge viele Grenzflächen und damit eine summierte sehr große Grenzflächenenergie. Diese Energieinvestition kann nur durch eine Reduktion der Grenzflächen abgebaut werden [3, 15]. Das energetisch günstigste Verhältnis von Grenzflächen- zu Volumenenergie in einem Gefüge stellt daher theoretisch eine einzelne Ausscheidung mit maximalem Radius dar [20, 72]. Die Triebkraft für das weitere Vergrößern der Ausscheidungen stellt ein Konzentrationsgradient dar. Dieser ergibt sich aus einer Differenz im chemischen Potential  $\mu_p$  der Ausscheidungen [3, 20]. Als eine Annäherung kann die Gibbs-Thomson-Gleichung [74, 75] in vereinfachter Form nach [20] dienen

$$\Delta\mu_p = 2 \cdot \gamma \cdot \Omega \cdot \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.28)$$

Hier ist  $\Omega$  das Atomvolumen des betrachteten Elements. Der durch diese Potentialdifferenz  $\Delta\mu_p$  eingestellte Konzentrationsgradient bewirkt einen Diffusionsstrom in Richtung des größeren Partikels. In Abbildung 9 ist der Konzentrationsgradient zwischen zwei unterschiedlich großen Ausscheidungen schematisch dargestellt. Die direkte Entwicklung zweier betrachteter Partikel durch diffusionskontrollierte Teilchenvergrößerung wurde zunächst für Fluide durch [76, 77] ermittelt. Die Gültigkeit wurde auch für viele metallische Legierungen bestätigt [72]. Demnach gilt folgender Zusammenhang für die Entwicklung vom mittleren Ausgangsradius einer Ausscheidung  $r_0$  zum mittleren Ausscheidungsradius  $r_t$  nach der betrachteten Zeit  $t$  [3, 72]

$$r_t^3 - r_0^3 = k \cdot t \quad (2.29)$$

wobei  $k$  als temperaturabhängige Vergrößerungs- oder Reifungskonstante bezeichnet wird. Diese Konstante setzt sich aus dem Produkt der Grenzflächenenergie  $\gamma$ , der maximalen Matrixlöslichkeit im

Gleichgewicht des an der Ausscheidung beteiligten Legierungselements  $c_b$  und dem zugehörigen Diffusionskoeffizienten  $D_b$  zusammen [3, 72]. Mit der Annahme  $r_t \gg r_0$  kann Gleichung 2.29 auch formuliert werden als

$$r_t \approx (k \cdot t)^{\frac{1}{3}} \quad (2.30)$$

Diese Formulierung wird häufig eingesetzt und auch als  $t^{\frac{1}{3}}$ -Gesetz bezeichnet [3, 20, 72]. Die beschriebenen Vorgänge aus Wachstum von größeren Ausscheidungen zu Lasten von kleinen Ausscheidungen, die sich dabei auflösen, werden als Ostwald-Reifung definiert [3, 15, 20, 72] und bestimmen damit das letzte Stadium des Karbidausscheidungsprozesses [72, 73]. In Abbildung 10 sind die drei verschiedenen Stufen von Keimbildung, -wachstum und -vergrößerung zusammengefasst grafisch dargestellt. Die Verläufe des Radius  $r_t$ , des Phasenvolumengehalts  $f_V$  und des Partikelabstands  $\lambda_T$  sind nach [72] in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen. Auch hier ist das  $t^{\frac{1}{3}}$ -Gesetz durch die Unterteilung der Abszisse berücksichtigt.

Eine genaue Betrachtung der Karbidausscheidung, wie sie in der Software MatCalc implementiert ist, folgt an späterer Stelle in Kapitel 2.4.2.

### 2.3.2 Karbidauflösung

In der Literatur sind die Vorgänge bei der Auflösung von Ausscheidungen insbesondere von Karbiden nicht sehr prominent vertreten. Es bestehen eine Vielzahl von Veröffentlichungen, die die mittelbaren Folgen von Karbidauflösung während einer Wärmebehandlung untersuchen, zum Beispiel [78–80]. Die exakten Vorgänge im Werkstoff und vor allem an der Phasengrenze von einem Karbid zur umliegenden Matrix werden jedoch in keiner Untersuchung in den Fokus gestellt. Einzig die Auflösungsgeschwindigkeiten und damit der bestehende Phasenvolumengehalt in Abhängigkeit der Zeit bei gegebener Temperatur wird dokumentiert. Übereinstimmende Annahme ist allerdings, dass auch bei der Auflösung von Karbiden bei erhöhter Temperatur die Minimierung der Gibbs-Energie das vorherrschende Ziel darstellt [3, 20] und auch hier mindestens das zweite *Fick*'sche Gesetz nach Gleichung 2.22 bzw. Gleichung 2.23 Gültigkeit besitzt [3, 78, 79, 81]. Es wird vereinfacht davon ausgegangen, dass bei Temperaturen, bei denen ein Karbid nicht thermodynamisch stabil bestehen kann, dieses als Quelle für Legierungselemente angesehen werden kann, die den Gesetzmäßigkeiten von *Fick* folgend der Matrix bereitgestellt werden. Die Diffusionslänge steht damit in direktem Bezug zur Temperatur und der Zeit [19, 20].

### 2.3.3 Karbide im System Fe-C-Cr

Es gibt unzählige Arten von Ausscheidungen, die je nach Legierungssystem stabil oder metastabil vorliegen und sich gegenseitig beeinflussen können. Im Folgenden werden ausschließlich die Karbide

vorgestellt, die in einem Fe-C-Cr System, wie es in dieser Arbeit untersucht wird, bevorzugt auftreten. Je nach Verhältnis von Kohlenstoff zu Chrom kann es in der Eisenbasismatrix zur Ausscheidung von im wesentlichen drei verschiedenen Karbidtypen kommen:  $M_3C$ ,  $M_7C_3$  und  $M_{23}C_6$ , wobei das „M“ in jedem Fall für Fe und/oder Cr steht [82–86]. Zunächst werden die einzelnen Karbidtypen differenziert vorgestellt.

Karbide des Typs  $M_3C$  sind in Stählen mit etwa 13 Ma.-% Chrom thermodynamisch nicht stabil, bilden aber in vielen Fällen die Vorstufe für thermodynamisch stabile Karbide, weil der Bildungsmechanismus in den meisten Fällen einem Paraequilibrium entspricht [87, 88]. Damit ist die Ausscheidung maßgeblich von der Diffusivität des Kohlenstoffs abhängig. Steht kein weiteres substituiert gelöstes Legierungselement zur Verfügung, wird  $M_3C$  als  $Fe_3C$  (Zementit) ausgeschieden. Mit steigendem Chromgehalt der Legierung werden immer größere Mengen an Fe-Atomen im Karbid durch Cr-Atome ersetzt. Die Löslichkeit für Chrom aber auch Mangan im  $M_3C$ -Karbid ist hoch [89]. Viele andere substituiert gelöste Legierungselemente zeigen eine deutlich geringere Löslichkeit. Die Anreicherung von beispielsweise Cr im Karbid wird vereinfacht, je kleiner die Ausscheidungen sind und je größer die Übersättigung der Matrix an Cr ist [90]. Die Struktur ist eine orthorhombische Elementarzelle, die im einfachsten Fall (Zementit) zwölf Fe-Atome und vier Kohlenstoffatome enthält [91]. Sind nur Eisenatome im  $M_3C$ -Karbid gelöst, zeigt dieses Gitterparameter von  $a=0,50837$  nm,  $b=0,67$  nm und  $c=0,45$  nm [91]. Maximal können 3,49 Ma.-% Chrom gelöst werden, wobei sich die Gitterparameter der Einheitszelle dann als Funktion des Chromgehalts  $x_{Cr}$  nach [92] wie folgt ändern

$$\Delta a [\text{\AA}] = -0,002328289 x_{Cr} \cdot (Ma. - \%)^{-1}$$

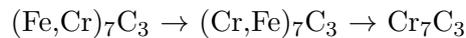
$$\Delta b [\text{\AA}] = -0,001445087 x_{Cr} \cdot (Ma. - \%)^{-1}$$

$$\Delta c [\text{\AA}] = -0,000874126 x_{Cr} \cdot (Ma. - \%)^{-1}$$

Ist die Übersättigung der Matrix sehr viel größer als die maximale Löslichkeit unter Gleichgewichtsbedingungen, ist in vielen Fällen die nächste Karbidstufe die mit der thermodynamisch günstigeren Lage für das Gesamtsystem.

Durch separate Keimbildung oder aber auch durch eine in-situ Umbildung der  $M_3C$ -Karbide entstehen dann Karbide vom Typ  $M_7C_3$  [15]. Die Elementarzelle dieser Karbide zeigt ebenfalls eine orthorhombische Kristallstruktur [93] mit den Gitterparametern  $a=b=0,45$  nm und  $c=1,4$  nm [88]. Auch Eisen und Mangan können im Karbid gelöst werden, jedoch bildet Chrom stets den Hauptbestandteil [88, 94]. Alle Chromkarbide zeigen einen gemischten Bindungscharakter aus metallischen, kovalenten und ionischen Bindungen, wobei  $M_7C_3$  den stärksten metallischen Charakter aufweist [95].

Außerdem steigt die thermodynamische Stabilität des Karbids mit größeren Mengen gebundenem Chrom [96]. Beide Eigenschaften führen nach [96] zur Umwandlungssequenz



unter der Voraussetzung, dass das  $\text{M}_7\text{C}_3$ -Karbid die thermodynamisch stabilste Ausscheidungsphase in der betrachteten Legierung darstellt.

Bei Stählen mit Chromgehalten zwischen 9 Ma.-% und 12 Ma.-% ist hingegen das Karbid vom Typ  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  in der Regel die thermodynamisch stabilste Struktur von Ausscheidungen [88]. Dieser Karbidtyp zeigt eine kubische Kristallstruktur, wobei für den Gitterparameter  $a=b=c=1,1$  nm gilt [97]. Durch den großen Anteil an Chrom in dieser Struktur entstehen  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbide häufig durch eine in-situ-Transformation von  $\text{M}_7\text{C}_3$ -Karbiden schon direkt in der Ausscheidungsphase [88, 93]. Der erste Schritt hierbei ist die Diffusion von Chrom aus der umliegenden Matrix zum  $\text{M}_7\text{C}_3$ -Karbid [93], was einer Aufwärtsdiffusion entgegen dem Konzentrationsgefälle entspricht. Mit zunehmendem Cr-Gehalt ist ein Wachstum der Gitterparameter des  $\text{M}_7\text{C}_3$ -Karbids messbar [93]. Liegt lokal eine ausreichende Menge an Chrom vor, so wandelt die orthorhombische Struktur in die kubische Struktur des  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbids um [98–101]. Da durch Diffusion zunächst an der Grenzfläche des Karbids zur umliegenden Matrix ein erhöhter Cr-Gehalt vorliegt, findet die Umwandlung von Außen nach Innen statt. *Wieczerzak et al.* haben gezeigt, dass diese Umwandlung in bester Näherung mit einem Schalenmodell beschrieben werden kann. Abb. 11 zeigt dieses Schalenmodell für die in-situ-Umwandlung eines  $\text{M}_7\text{C}_3$ -Karbids in ein  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbid. Hier nimmt nach längeren Zeiten der Cr-Gehalt zu Lasten des Fe-Gehalts zu und auch der Durchmesser des Karbids nimmt zu. Nach der Umwandlung besteht ein  $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ -Karbid, wobei mit weiter fortschreitender Zeit und ausreichend hohen Temperaturen, damit Diffusion von Chrom möglich ist, immer mehr Fe-Atome durch Cr-Atome substituiert werden. Es konnte gezeigt werden, dass damit auch der Gitterparameter des  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbids weiter zunimmt, was auf den steigenden Chromgehalt zurückgeführt wurde [102, 103].

## 2.4 Computergestützte thermodynamische Simulation

Die thermodynamischen Zusammenhänge, wie sie in Kapitel 2.1 erläutert sind, bilden ebenfalls die Grundlage für computergestützte Simulationen. Hierbei muss zwingend zwischen den beiden thermodynamischen Zuständen *Gleichgewicht* und *Ungleichgewicht* unterschieden werden. Den einfacheren Fall bezogen auf die Berechnung und damit auf die computergestützte Umsetzung stellt das Gleichgewicht dar. Dieses bildet zudem auch den Ausgangspunkt für die Berechnungen von Ungleichgewichten. Im Folgenden werden beide thermodynamischen Zustände voneinander getrennt näher erläutert, wobei

zur Betrachtung der Gleichgewichtsberechnung auch kurz die Historie erwähnt wird. Bezogen auf die Berechnung von Ungleichgewichten wird ein besonderer Fokus auf die computergestützte Umsetzung in der dieser Arbeit zugrunde liegenden Software MatCalc [104–106] gelegt.

### 2.4.1 Thermodynamische Gleichgewichte

Thermodynamische Gleichgewichtszustände können für verschiedene Legierungssysteme in Phasendiagrammen dargestellt werden. Diese Phasendiagramme bilden eine Grundlage für die Arbeiten in der Werkstoffwissenschaft, wenn zum Beispiel Fragestellungen mit Bezug zu Erstarrung, Kristallwachstum, Festkörperreaktionen, Phasenumwandlungen oder auch Oxidation und weitere beantwortet werden sollen [107]. Der erste Ansatz zur Berechnung von Phasendiagrammen liegt über ein Jahrhundert zurück [108]. Dem folgend war die Ermittlung von Phasendiagrammen lange sehr zeit- und kostenintensiv. Eine erste Methode zur computergestützten Bestimmung von Phasendiagrammen von binären und ternären Systemen stellten *Kaufman* und *Bernstein* 1970 vor [109] und legten damit unwissentlich den Grundstein für die heute am häufigsten eingesetzte Methode, die CALPHAD-Methode. CALPHAD steht für *CAL*culat*ion of PHA*se *Diagrams* und basiert wiederum auf einer Methode zur Bestimmung der Unbekannten, die von *Hillert* 1981 vorgeschlagen wurde [110]. Für einen allgemeinen Fall stehen die gesuchten Unbekannten für die Einzellösungen von lokalen Parametersätzen oder auch die Phasenmengen. Eine freie Variation der Unbekannten ist in einem gegebenen System nicht möglich, da Nebenbedingungen oder Einschränkungen bestehen. So muss beispielsweise die Massenbilanz stets erfüllt sein [110]. Alle bisher angesprochenen Ansätze verfolgen aber stets das Ziel, das Minimum der Gibbs-Energie für ein bestehendes System zu finden. Die thermodynamischen Zusammenhänge wurden bereits mit Formel 2.10 in Kapitel 2.1 dargestellt.

Werden globale Lösungsalgorithmen verwendet, besteht immer die Gefahr, dass gefundene Lösungen gerade ein lokales Minimum der Gibbs-Energiefunktion darstellen. Damit würde die Lösung zu einem metastabilen Gleichgewicht führen und nicht als globales Minimum für ein stabiles Gleichgewicht stehen [111]. In Abbildung 12 ist diese Problematik schematisch nach [107] dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Gibbs-Energiefunktion der Phase  $\beta$  zwei Minima aufweist. Abhängig von der Zusammensetzung des Gesamtsystems können damit zwei verschiedene Phasen  $\beta'$  und  $\beta''$  ausgebildet werden, die zwar beide die gleiche Kristallstruktur, aber unterschiedliche chemische Zusammensetzungen aufweisen. Mit trivialen Lösungsansätzen ist die Unterscheidung zwischen einem metastabilen und einem stabilen Gleichgewicht nicht möglich. Zudem hängt das gefundene Ergebnis und damit auch die Qualität der Berechnung stark von den gewählten Startparametern für die Minimierungsaufgabe ab [111]. Diese Problematik ist bereits seit längerem bekannt und es wurden verschiedene Ansätze entwickelt, dieses Startwertproblem zu beheben. Die zugrunde

liegende Methode ist stets vergleichbar. Sie besteht darin, ein engmaschiges Gitter zu erstellen und an jedem Gitterpunkt die Gibbs-Energie aller Phasen zu berechnen. Die auf diese Weise ermittelten Gitterpunkte und Phasen, die ein Minimum darstellen, werden als Startwerte definiert, um die Gibbs-Energie unter Verwendung der Lagrange-Funktion zu bestimmen [112–114]. Der Einsatz der Lagrange-Funktion hat verschiedene Vorteile gegenüber einem simplen Gitterminimierer. Ein sehr großer Vorteil ist, dass die Lösung der Lagrange-Methode nicht von der Größe der Maschen des zuvor definierten Gitters abhängt. Des Weiteren werden viele partielle Ableitungen direkt aus der untersuchten Funktion und nicht aus der Differenz zweier separater Berechnungen ermittelt [111], was den zu akzeptierenden Fehler deutlich reduziert.

Schlussendlich wurden verschiedene Lösungsformalismen gefunden, die jedoch alle auf der Bragg-Williams-Approximation [115, 116] beruhen und damit in erster Näherung mathematische äquivalente Ergebnisse liefern [117]. Der am häufigsten verwendete Formalismus stammt von *Hillert et al.* und wird als Compound Energy Formalism (CEF) bezeichnet [118, 119]. Dieser ist auch in der kommerziellen Software ThermoCalc implementiert und gilt in der Literatur als Standardformalismus der CALPHAD-Methode [107]. Die eingesetzten Methoden für Systeme niedriger Ordnung können damit für Systeme höherer Ordnung, also Systeme mit Mehrkomponenten-Legierungsphasen, extrapoliert werden [107, 120]. Eine wichtige Einschränkung bleibt jedoch bei allen computergestützten thermodynamischen Simulationen bestehen. Die Qualität der Berechnungen und damit der Ergebnisse ist direkt abhängig von der Qualität der eingesetzten Datenbanken [111, 121–123].

Die neueste Weiterentwicklung im Bereich der thermodynamischen Simulation stellt die Verbindung der CALPHAD- mit der Phasenfeld-Methode dar [124–126]. Hierbei besteht die Möglichkeit Nicht-Gleichgewichtssimulationen unter Berücksichtigung von Grenzflächen, lokalen Wechselwirkungen und Diffusion durchzuführen [111]. Damit ist es möglich, metastabile Systeme gezielt zu erforschen und diese nicht als falsches Ergebnis in der Gleichgewichtsbetrachtung beschreiben zu müssen.

## 2.4.2 Thermodynamische Ungleichgewichte

Für die Beschreibung der computergestützten thermodynamischen Berechnungen im Ungleichgewicht wird im Rahmen dieser Arbeit die kommerzielle Software MatCalc [104–106] herangezogen. Diese kann als Lösungspaket für Keimbildung, -wachstum und -vergrößerung in Mehrkomponenten-, Mehrphasen- und Mehrpartikelsystemen verstanden werden [127]. Basis für die Berechnungen ist auch hier die Nutzung einer CALPHAD-Datenbank, die chemische Potentiale der Phasen sowie

Diffusivitäten der verschiedenen Legierungselemente auf Basis der chemischen Zusammensetzung der Legierung und der gegebenen Temperatur liefert [18]. *Kozeschnik et al.* nahmen die numerische Umsetzung für die Software MatCalc vor [105]. Im Folgenden wird ein Überblick über die Modelle gegeben, die in MatCalc zur Berechnung von Ungleichgewichten enthalten sind.

### Klassische Nukleationstheorie erweitert für Mehr-Komponentensysteme

Die klassische Nukleationstheorie wurde vereinfacht bereits in Kapitel 2.3.1 nach [20, 72] beschrieben. Für die Implementierung in MatCalc wurde diese Formulierung um Terme und Faktoren, die mehrere Komponenten berücksichtigen, erweitert [73, 104, 128]. Um die Gefahr der Verwechslung mit der vereinfachten Keimbildungsrate  $\dot{N}$  zu umgehen, wird die für Mehrkomponentensysteme erweiterte Formulierung der Nukleationsrate mit  $J$  beschrieben.

Für die Erweiterung selbst wird zunächst der Zeldovich-Faktor  $Z$  benötigt. Dieser berücksichtigt, dass ein wachstumsfähiger Keim gerade durch sein Wachstum selbst thermisch angeregt wird und damit in einen instabilen Zustand überführt wird [129]. Zum ersten Mal formulierten *Becker und Döring* den Zeldovich-Faktor und beschrieben damit die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein stabiler Keim dennoch wieder auflöst [130]. Mittlerweile gibt es verschiedene Formulierungen und auch eine Unterscheidung zwischen homogenem und heterogenem Zeldovich-Faktor [131]. In MatCalc ist der heterogene Zeldovich-Faktor für heterogene Keimbildung implementiert [127]. Dieser wird nach [129] definiert als

$$Z = \left[ \frac{-1}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T} \left. \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial n^2} \right|_{n^*} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.31)$$

Dabei ist  $\Delta G$  der absolute Verlust an Gibbs-Energie durch die Bildung des Nukleus/Keims,  $n$  ist die Anzahl der beteiligten Atome an der Ausscheidung,  $k$  ist erneut die Boltzmann-Konstante und mit  $T$  ist die Temperatur gegeben. Die partielle Ableitung von  $\Delta G$  wird jeweils an der Stelle des kritischen Keimradius  $n^*$  betrachtet [129].

Als weiterer Faktor für die Nukleationsrate  $J$  wird  $\beta^*$  definiert.  $\beta^*$  steht für die Rate, wie schnell ein Keim mit kritischem Radius  $r^*$  wächst. Diese Größe wird auch als Atomanlagerungsrate (aus dem engl. atomic attachment rate) bezeichnet [104] und ergibt sich aus

$$\beta^* = \frac{4 \cdot \pi \cdot (r^*)^2}{a^4 \cdot \Omega} \left[ \sum_{i=1}^n \frac{(c_{ki} - c_{0i})^2}{c_{0i} \cdot D_{0i}} \right]^{-1} \quad (2.32)$$

mit  $a$  wird der atomare Abstand berücksichtigt,  $\Omega$  stellt das molare Volumen dar,  $c_{ki}$  und  $c_{0i}$  geben die jeweilige Konzentration des Elements  $i$  in der Ausscheidung (Index  $k$ ) respektive in der Matrix (Index 0) an und mit  $D_{0i}$  fließt auch der Diffusionskoeffizient des Elements  $i$  in der Matrix ein [104].

Da alle hier angestrebten Berechnungen für definierte Zeiten gelten und damit immer eine Inkuba-

tionszeit  $\tau$  mit beachtet werden muss, wird diese nach [129] beschrieben mit

$$\tau = \frac{1}{2 \cdot \beta^* \cdot Z^2} \quad (2.33)$$

Mit der maximalen Anzahl an potentiellen Nukleationsstellen  $N_0$ , der bereits in Gleichung 2.26 eingeführten Keimbildungsarbeit  $G^*$  und den zuletzt vorgestellten Größen in den Gleichungen 2.31 bis 2.33 lässt sich die Nukleationsrate  $J$  mit der notwendigen Erweiterung nach [73, 104, 128] in Abhängigkeit der Zeit  $t$  berechnen über

$$J(t) = N_0 \cdot Z \cdot \beta^* \cdot \exp\left(\frac{-G^*}{k \cdot T}\right) \exp\left(\frac{-\tau}{t}\right) \quad (2.34)$$

auch hier ist  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  ist die gegebene Temperatur.

### Wachstum und Vergrößerung

Die in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Vorgänge bezüglich Keimwachstum und Ostwald-Reifung berücksichtigen jeweils zwei Ausscheidungen, von denen eine zu Gunsten der zweiten aufgelöst wird. Für die Simulation von Vorgängen in realen Werkstoffen kommt eine entscheidende Variable hinzu, die das Berechnen des Wachstums deutlich erschwert, das Vorkommen von Korngrenzen. Nicht nur die Diffusionszonen, die einer Ausscheidung zur Verfügung stehen, um an Atomen zu gewinnen, verändern sich damit sehr stark, auch die Diffusivitäten der beteiligten Atome liegen mehrere Größenordnungen auseinander, wenn Diffusion im Korninneren oder an einer Korngrenze betrachtet wird [132]. Diese Randbedingungen wurden von den Autoren *Svoboda*, *Fischer*, *Fratzl* und *Kozeschnik* in einem Ansatz (siehe hierzu [104]) formuliert, der auch als SFFK-Modell bezeichnet wird [127]. Grundlegend unterscheiden sie zwischen zufällig verteilten Ausscheidungen in einem Korn und Ausscheidungen, die an einer Korngrenze verteilt sind. In Abbildung 13 sind die beiden verschiedenen Fälle nach [133] skizziert. Im Fall von Ausscheidungen im Korninneren bilden sich Diffusionszonen (graue Bereiche) um die jeweiligen Ausscheidungen, die in erster Näherung einem Kreis (2D) bzw. einer Kugel (3D) entsprechen [104, 127]. Die Durchmesser dieser Diffusionszonen sind dabei vom Durchmesser der Ausscheidung abhängig. Bei der Betrachtung von Ausscheidungen auf den Korngrenzen kommt neben der Diffusionszone aus dem Korninneren in Richtung der Korngrenze die Diffusion entlang der Korngrenze hinzu. Das Wachstum von Ausscheidungen an diesen Positionen wurde mehrfach experimentell untersucht [134–137] und die Untersuchungen zeigen, dass Korngrenzausscheidungen, in Abhängigkeit der Temperatur, der Phasenvolumengehalte, der Korngröße und weiteren Faktoren, nur etwa 1/3 oder sogar nur 1/5 der Zeit für Ostwald-Reifung in Anspruch nehmen, verglichen zur Vergrößerung von Ausscheidungen im Korninneren [133]. Um diese Unterschiede hinreichend genau zu berücksichtigen, werden beide Fälle differenziert betrachtet.

Auf eine exakte Herleitung der thermodynamischen Zusammenhänge wird aufgrund des Umfangs an dieser Stelle verzichtet. Für die einzelnen Zusammenhänge sei daher auf die Veröffentlichungen der Autoren des SFFK-Modells hingewiesen: [73, 104, 106, 133]. Herausgestellt werden sollen dennoch die größten Einflussfaktoren, die bei den zwei genannten Fällen der Ausscheidung unterschieden werden müssen. Da das Ziel der Minimierung der Gibbs-Energie weiterhin verfolgt wird, werden die Möglichkeiten der Reduktion dieser im Folgenden genannt.

Besteht eine Ausscheidung im Korninneren, so ergeben sich drei Möglichkeiten, die Gibbs-Energie lokal zu reduzieren [73]:

- Reduktion durch das Bewegen der Grenzfläche
- Reduktion durch Diffusion in die Ausscheidung hinein
- Reduktion durch Diffusion in die umliegende Matrix hinein

Für die Betrachtung einer Ausscheidung auf einer Korngrenze können diese Möglichkeiten nach [73] noch erweitert werden durch:

- Reduktion durch Diffusion entlang der Korngrenze
- Reduktion durch Diffusion in das Korn hinein

Eine differenzierte Betrachtung dieser beiden Fälle der Ausscheidung ist in der Software MatCalc implementiert [104, 127].

### **Grenzflächenenergie**

An verschiedenen Stellen dieser Arbeit wurde bisher die Grenzflächenenergie  $\gamma$  erwähnt. Sie nimmt Einfluss zum Beispiel auf die martensitische Umwandlung (Gl. 2.12), die Keimbildungsarbeit (Gl. 2.26) und auch das chemische Potential (Gl. 2.28). Die gesamte Betrachtung ist sehr komplex und in vielen Fällen eher unsicher [127], daher werden zunächst die möglichen Grenzflächentypen vorgestellt. Der Fokus liegt dabei auf Grenzflächen im Inneren eines festen Körpers. Oberflächen bzw. Grenzflächen zwischen festen und flüssigen/gasförmigen Phasen werden nicht weiter betrachtet.

Der Typ einer Grenzfläche wird durch die Kohärenz dieser beschrieben [15, 72, 138]. Damit steht eine Bewertung der Passgenauigkeit der verschiedenen Atomlagen zueinander zur Verfügung. In Abbildung 14 sind die verschiedenen Typen von Grenzflächen nach [72] schematisch gezeigt. Liegen an der Grenzfläche von beiden beteiligten Phasen die gleiche Anzahl an Atomen mit, in erster Näherung, den gleichen Abständen vor, so wird eine solche Grenzfläche als *perfekt kohärent* bezeichnet (Abb. 14a). Können nicht alle Ebenen exakt weitergeführt werden, treten Fehlpassungsversetzungen auf und eine

solche Grenzfläche wird als *semikohärent* definiert (Abb. 14b). Wenn hingegen keine Übereinstimmung der Gitterstruktur auftritt, so besteht eine *inkohärente* Grenzfläche, siehe auch Abb. 14c) und d). Bei einer enthaltenen Ausscheidung kann es möglich sein, dass Anteile der Grenzflächen dieser kohärent und andere Anteile inkohärent auftreten. In einem solchen Fall wird diese Ausscheidung als *teilkohärent* bezeichnet. Eine beispielhafte Darstellung einer teilkohärenten Ausscheidung, betrachtet in 2D, ist in Abbildung 14e) gezeigt. Kommt es zu einer kohärenten Ausscheidung, so besteht an der Grenzfläche nur eine chemische Unterscheidung der beiden Phasen. Daher sind die hier auftretenden Grenzflächenenergien auch in der Regel sehr gering [138]. Sehr kleine Ausscheidungen zeigen häufig eine höhere Kohärenz, weil so die benötigte Grenzflächenenergie möglichst klein gehalten werden kann. Erst mit zunehmendem Wachstum wird die Kohärenz durch Leerstellen und/oder Fehlversetzen an der Grenzfläche reduziert [139]. Eine Besonderheit stellen auch dabei Ausscheidungen an Korngrenzen dar. Hier stoßen immer Kristallstrukturen mit unterschiedlichen Gitterorientierungen aneinander. Damit sind perfekt kohärente Ausscheidungen an Korngrenzen statistisch sehr selten [139].

Die Grundlage für die heutige Berechnung der Grenzflächenenergie legten *Bragg und Williams* bereits 1934 [115]. Sie gingen davon aus, dass die Bindungsenergie eines Kristalls als die Summe der Bindungsenergien von benachbarten Atomen formuliert werden kann [140]. Diese Zusammenhänge werden auch als *nearest-neighbor broken-bond* (NNBB) Konzept bezeichnet. Dem folgend wurden verschiedene Weiterentwicklungen veröffentlicht, die zunächst verschiedene Randbedingungen ihrer Ansätze anpassten. *Nicholas* gelang es 1968 zum ersten Mal nicht nur die ersten und zweiten nächsten Nachbarn eines Atoms zu berücksichtigen, sondern eine Definition für die n-ten nächsten Nachbarn zu beschreiben [141]. Erst 2001 konnte der erste mathematische Zusammenhang für ein System aus bis zu drei Komponenten durch [142] formuliert werden. Tabelle 1 zeigt einen Überblick über die historische Entwicklung des NNBB-Konzepts.

Die in MatCalc verwendete Formulierung zur Berechnung der Grenzflächenenergie basiert auch auf diesen Weiterentwicklungen [140]. Der Ansatz nach *Sonderegger und Kozeschnik* [140] ist der erste, der es ermöglicht ein Mehrkomponentensystem zu berechnen und dabei die Einflüsse der n-ten nächsten Nachbaratome mit zu berücksichtigen. Sie bezeichnen ihren Ansatz als *generalized broken-bond* (GBB) Konzept. Aufgrund des Umfangs wird auf die Herleitung der Definition an dieser Stelle verzichtet und statt dessen auf die Veröffentlichung der Autoren [140] verwiesen. Im Folgenden werden die in MatCalc angewendeten Zusammenhänge dargestellt.

Den grundlegenden mathematischen Zusammenhang zur Berechnung der Grenzflächenenergie einer ebenen scharfen Grenzfläche definiert [140] als

$$\gamma_0 = \frac{n_s \cdot z^*}{N \cdot z_l} \cdot \Delta E^0 \quad (2.35)$$

Hierbei ist  $n_s$  die Anzahl der Atome pro Flächeneinheit auf der Grenzfläche bzw. der Oberfläche der Ausscheidung,  $z^*$  ist die Anzahl der gebrochenen Bindungen pro Atom an der Grenzfläche,  $N$  stellt die Avogadro-Konstante dar und  $z_l$  ist die Anzahl der Nachbaratome des betrachteten Atoms. Mit  $\Delta E^0$  fließt auch die Mischungsenthalpie mit ein, wobei hier beachtet werden muss, dass es die anteilige Mischungsenthalpie der Ausscheidung ist. Diese kann durch partielle Differenzierung der schon beschriebenen Mischungsenthalpie  $H_m$  aus Gleichung 2.8 ermittelt werden, wenn die Ausscheidung den Phasenanteil  $f$  aufweist [139].

$$\Delta E^0 = \frac{\partial H_m}{\partial f} \quad (2.36)$$

Da  $n_s$ ,  $z^*$  und  $z_l$  direkt von den aufeinander treffenden Kristallorientierungen abhängig sind und lokal unterschiedlich sein können, muss  $\gamma_0$  als Mittelwert interpretiert werden [139, 140].

Die unter Gleichung 2.35 angegebene Definition für  $\gamma_0$  besitzt Gültigkeit für ebene scharfe Grenzflächen [140, 143, 144]. Die Grenzfläche einer real betrachteten Ausscheidung zeigt jedoch eine Krümmung und ist nicht eben, daher wird ein Korrekturfaktor  $\alpha$  benötigt [145]. Dieser Korrekturfaktor muss als Funktion des Ausscheidungsradius formuliert werden und folgt nach [143] folgendem Zusammenhang

$$\alpha(r_1) = 1 - \frac{6}{11} \cdot \frac{r_1}{\lambda} + 0,08921 \cdot \frac{r_1^2}{\lambda^2} + 0,045 \cdot \ln \left( \frac{10}{3} \cdot \frac{\lambda}{r_1} \right) \cdot \frac{r_1^2}{\lambda^2} \quad (2.37)$$

mit  $r_1$  wird der Radius der Ausscheidung und mit  $\lambda$  der Abstand zum nächsten Nachbaratom berücksichtigt. Mit größer werdenden Radii der Ausscheidungen konvergiert  $\alpha$  gegen 1, was erneut einer ebenen Grenzfläche entsprechen würde [127, 145].

Es bestehen weitere Modelle, welche die Grenzfläche einer Ausscheidung nicht als scharfe Grenzfläche sondern als Diffusionszone betrachten [142, 146–152]. Auch dieser Fall kann in MatCalc mit einem Korrekturfaktor  $\beta$  berücksichtigt werden [145] und zeigt dann eine Abhängigkeit vom Verhältnis der Untersuchungstemperatur  $T$  zur Solvustemperatur  $T_{sol}$ . Wenn dieses Verhältnis zusammengefasst wird zu

$$K = \frac{T}{T_{sol}} \quad (2.38)$$

und es gilt  $K \geq 0,2$  [144], dann ergibt sich  $\beta$  nach [144, 145] zu

$$\begin{aligned} \beta(K) = & 8,4729 \cdot K^6 - 26,691 \cdot K^5 + 32,717 \cdot K^4 - 17,674 \cdot K^3 \\ & + 2,2673 \cdot K^2 - 0,09 \cdot K + 1,00047632 \end{aligned} \quad (2.39)$$

für den Fall das  $K \leq 0,2$  gilt  $\beta(K) = 1$  [144, 145]. Mit diesen beiden Korrekturfaktoren kann schließlich die Grenzflächenenergie nach [127, 145] bestimmt werden durch

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \alpha(r_1) \cdot \beta(K) \quad (2.40)$$

## 2.5 Korrosion

Die DIN EN ISO 8044 definiert Korrosion als eine „*physikochemische Wechselwirkung zwischen einem Metall und seiner Umgebung*“ [153]. Diese Wechselwirkung kann zu einer Veränderung der Eigenschaften des Metalls führen und damit eine erhebliche Beeinträchtigung der Funktion des Metalls, der Umgebung oder des technischen Systems bewirken. Aufgrund dessen wird Korrosion auch als ein Verschleißmechanismus bewertet [154]. Die ablaufenden Vorgänge beruhen immer auf der Oxidation des Eisenwerkstoffs unter Reduktion des Oxidationsmittels, welches wiederum in flüssigen Elektrolyten oder im festen Zustand vorliegen kann [15]. Daraus wird deutlich, dass Korrosion immer eine Systemeigenschaft und kein Werkstoffkennwert ist. Für einzelne Werkstoffe kann daher nur eine Tendenz der Korrosionsbeständigkeit angegeben werden [155]. Der Einsatz von Untersuchungsmethoden zu korrosiven Angriffen, bei der die Rahmenbedingungen nicht variiert werden, können daher als Bewertung herangezogen werden.

Unterschieden werden verschiedene Arten der Korrosion. Spannungs- und Schwingungsrisskorrosion können nur bei gleichzeitigem Auftreten von mechanischen Spannungen auftreten. Zu Korrosionsarten ohne das Anliegen einer mechanischen Spannung zählen unter anderem die gleichmäßige Flächenkorrosion, Lochkorrosion, Spaltkorrosion oder auch die selektive Korrosion [2].

### 2.5.1 Elektrochemische Korrosion

Wird allgemein Korrosion betrachtet, so liegt der Fokus zumeist auf der elektrochemischen Korrosion, die auch als Nasskorrosion bezeichnet wird. Hierbei laufen zeitgleich zwei verschiedene chemische Reaktionen ab, die örtlich voneinander getrennt sein können. In jedem Fall müssen für das Ablaufen der Redox-Reaktion elektrische Ladungen ausgetauscht werden. Wird eine metallische Probe in einen flüssigen Elektrolyten eingetaucht, so entstehen auf der Oberfläche anodische und kathodische Teilbereiche. Hier laufen, getrennt voneinander, die anodische und die kathodische Teilreaktion ab. Diese sind nach [15] definiert als:

a) Anodische Teilreaktion (Oxidation):



b) Kathodische Teilreaktion (Reduktion):

in Säure  $\rightarrow$  Wasserstoffabscheidung



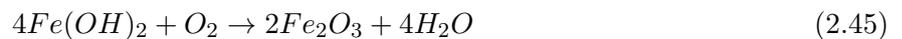
in belüftetem Wasser  $\rightarrow$  Sauerstoffreduktion



Durch den Ablauf der Reaktionen unter den Gleichungen 2.41 und 2.43 kommt es zu einer stufenweisen Ausfällung von zwei Korrosionsprodukten [156, 157]:



und



Das Reaktionsprodukt  $Fe_2O_3$  ist als rotbrauner Belag auf metallischen Oberflächen, umgangssprachlich „Rost“ genannt, bekannt.

Die Triebkraft für die oben genannten Reaktionen ist in jedem Fall eine Potentialdifferenz  $\Delta U$  (in V) zwischen der Anode ( $U_{An}$ ) und der Kathode ( $U_K$ ). Nach [154] gilt daher

$$\Delta U = U_K - U_{An} \quad (2.46)$$

Es können drei Fälle unterschieden werden. Wenn gilt  $\Delta U > 0$  so ist Korrosion möglich. Ist  $\Delta U = 0$  kommt die Reaktion zum Stillstand, da keine Triebkraft mehr vorherrschend ist. Für den Fall das gilt  $\Delta U < 0$  würde die chemische Reaktion theoretisch in umgekehrter Richtung ablaufen. Dieser Fall kommt in der Betrachtung der Korrosion nicht vor [15].

## 2.5.2 Passivität

Durch Erreichen eines passiven Zustands kann Korrosion wirksam eingeschränkt werden, daher ist die Passivität von Werkstoffen gerade industriell von höchstem technischen Interesse [158]. Dieser passive Zustand wird in den meisten Fällen durch die Ausbildung einer Oxidschicht, auch Passivschicht genannt, angestrebt, die das Metall dadurch räumlich vom Elektrolyten trennt und damit einen Korrosionsangriff reduzieren kann [2, 154]. Eisenbasismetalle mit nur geringen Gehalten an Legierungselementen bilden bereits eine passivierende Oxidschicht, die aber nur geringe Haftfestigkeiten aufweist. Mit ausreichendem Sauerstoffgehalt im Elektrolyten können die Metalle Cr, Al und Ti gut haftende Oxidschichten ausbilden und damit die Korrosionsbeständigkeit erhöhen [154, 156]. Vergleichbare Passivschichten können Reineisen oder niedriglegierte Stähle nur unter technisch nicht nutzbaren Bedingungen (bspw. pH-Wert  $> 11,5$ ) ausbilden [154].

Für eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit werden nichtrostende Stähle mit Chrom legiert. Die passivierende Eigenschaft von Chrom kommt bereits ab einem Matrixgehalt von 10,5 Ma.-%

zum Tragen [153, 159]. Ist dieser Gehalt an Chrom in der metallischen Matrix gelöst, wird auf der Oberfläche eine fest haftende, dichte Oxidschicht mit einer Dicke von 1-4 nm ausgebildet. Die Dicke der Schicht ist dabei direkt abhängig von zum Beispiel dem Umgebungsmedium, der Temperatur und dem pH-Wert [160]. Bestehen günstige Passivierungsbedingungen, ist die Schicht in der Lage, nach mechanischer Beschädigung, selbstständig wieder zu heilen. Ein solcher Vorgang wird als Repassivierung bezeichnet [2]. Das Passivierungsverhalten verschiedener Werkstoffe wird in vielen Fällen über Stromdichte-Potential-Kurven (SPK) dargestellt und bewertet.

Zur Herleitung einer solchen SPK müssen zunächst die bereits vorgestellten Teilreaktionen der anodischen Metallauflösung (vgl. Gl.2.41) und der kathodischen Wasserstoffabscheidung (vgl. Gl.2.42) näher betrachtet werden. Bei einem sich einstellenden Potential  $U_k$  ergeben die genannten Teilreaktionen die Stromdichten  $i_1$  für die anodische Metallauflösung und  $i_2$  für die kathodische Wasserstoffabscheidung. Definiert sind diese Teilstromdichten nach [161] mit:

$$i_1 = B_{Me} \cdot \exp \left[ \frac{U}{b_{Me}} \right] \quad (2.47)$$

$$i_2 = -A_H \cdot \exp \left[ -\frac{U}{a_H} \right] \quad (2.48)$$

Dabei sind  $B_{Me}$  und  $A_H$  jeweils positive Konstanten. Ebenfalls positive und direkt von der absoluten Temperatur abhängige Konstanten sind  $b_{Me}$  und  $a_H$ . Im Allgemeinen werden weitere beteiligte Beiträge vernachlässigt, sodass die Summenstromdichte  $i_S$  als Summe der Beträge  $i_1$  und  $i_2$  definiert ist [161]. Wenn gilt  $i_S=0$ , heben sich die jeweiligen Beiträge auf. Das dabei vorliegende Potential wird als Ruhepotential  $U_R$  bezeichnet und liegt in der Regel zwischen -800 mV und 200 mV [161]. Abbildung 15 zeigt den Verlauf der beiden Stromdichten  $i_1$  und  $i_2$  in Abhängigkeit des Potentials, also die Stromdichte-Potential-Kurve der anodischen Metallauflösung mit positiver Stromdichte und der kathodischen Wasserstoffabscheidung mit negativer Stromdichte nach [161]. Bei  $U_R$  sind die Beträge der Teilstromdichten gleich und liefern damit die Korrosionsstromdichte  $i_K$ . Diese Größe wird auch als Maß der Korrosionsgeschwindigkeit eines Metalls beschrieben, dass frei in einem Elektrolyten korrodiert. Mit der Voraussetzung, dass gilt  $i_K = i_1 = |i_2|$  können die Konstanten  $B_{Me}$  und  $A_H$  aus den Gleichungen 2.47 und 2.48 substituiert werden und für die Summenstromdichte ergibt sich folgender Zusammenhang nach [161]:

$$i_S = i_K \cdot \left\{ \exp \left[ \frac{U - U_R}{b_{Me}} \right] - \exp \left[ \frac{U - U_R}{a_H} \right] \right\} \quad (2.49)$$

Diese Gleichung wird auch als Butler-Volmer-Gleichung oder Durchtrittsstrom-Spannungs-Gleichung bezeichnet. Wird statt der Einzelbeträge der Logarithmus der Summenstromdichte  $\ln|i_S|$  in Abhängigkeit von  $U$  aufgetragen, so ergibt sich ein Verlauf, wie in Abbildung 16 gezeigt. Wenn  $U$  sehr große

oder sehr kleine Werte annimmt, nähert sich der Verlauf von  $\ln|i_S|$  in diesen Bereichen jeweils einer Geraden an. Auch diese Geraden sind in Abbildung 16 als gestrichelte Linien gezeigt. Diese beiden Geraden werden auch als Tafel-Geraden bezeichnet und sie schneiden sich am Ruhepotential [3, 161]. Der abzulesende Wert auf der Ordinate entspricht wieder exakt dem Logarithmus der Korrosionsstromdichte  $i_K$ . Bei der Auftragung der Tafel-Geraden beschreibt die linke Gerade die kathodische Wasserstoffabscheidung und die rechte Gerade die anodische Metallauflösung. Für die Untersuchung des Passivierungsverhaltens legierter Stähle wird die linke Seite häufig vernachlässigt und es wird der Verlauf für  $U \geq U_R$  betrachtet.

Abbildung 17 zeigt eine einfache schematische Darstellung einer solchen SPK nach [162] für ein einphasiges, passivierbares Metall in einer Säure. Ausgehend vom Ruhepotential  $U_R$  wird das anliegende Potential erhöht. Dieser erste Bereich wird auch Aktivbereich genannt. Die auf der Ordinate aufgetragene Stromdichte  $i$  steht für den dabei gemessenen Strom, bezogen auf die Probenoberfläche. Bis zum Erreichen des Passivierungspotentials  $U_P$  steigt die Stromdichte an. Das Maximum wird mit der Passivierungsstromdichte  $i_{pass}$  erreicht, was zugleich das Ende der anodischen Teilreaktion (vgl. Gl. 2.41) beschreibt. Bei einem weiteren Anstieg des Potentials wird die schon beschriebene Passivschicht ausgebildet und damit fällt die Stromdichte bis zum Erreichen der Passivstromdichte  $i_p$  wieder ab. Dieser Übergangsbereich wird bis zum Aktivierungspotential  $U_A$  definiert. Es folgt der Passivbereich, in dem die Stromdichte auf dem Niveau von  $i_p$  verbleibt, bis mit Erreichen des Durchbruchpotentials  $U_D$  das passivierende Verhalten nicht mehr ausreicht und transpassive Korrosion einsetzt [2, 159].

Die zuvor beschriebene schematische SPK wird durch das Legieren mit verschiedenen Elementen in Lage und Form beeinflusst. Abbildung 18 zeigt die schematische SPK erweitert um den Einfluss von verschiedenen Legierungselementen, die üblicherweise in nichtrostenden Güten enthalten sind [159]. Hierbei zeigen die grünen Pfeile einen positiven und die roten Pfeile einen negativen Einfluss bezüglich der Korrosionsbeständigkeit an. Es ist erkennbar, dass das Element Chrom jeden Bereich der SPK beeinflusst. Im transpassiven Bereich, wenn gilt  $U > U_D$ , zeigt Cr einen negativen Einfluss. Dieses Verhalten muss nicht als kritisch angesehen werden, da nichtrostende Stähle im Allgemeinen nicht bei vergleichbar hohen Potentialen eingesetzt werden [154, 162]. Für alle anderen Bereiche hat das Legieren mit Cr einen positiven Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit [159]. Für eine gute Beständigkeit gegen korrosive Belastungen sollten nichtrostende Stähle eine niedrige Passivierungs- und Passivstromdichte aufweisen. Außerdem ist es von Vorteil, wenn der Passivbereich einen großen Potentialbereich abdeckt, also  $U_P$  bei einem niedrigen Potential und  $U_D$  bei einem hohen Potential liegt [2].

Werden keine Reinmetalle betrachtet oder besteht der zu untersuchende Werkstoff aus ver-

schiedenen Phasen, so muss die bisher betrachtete SPK nochmals erweitert werden. Treten in einem nichtrostenden Stahl Karbide auf, so folgt die SPK vereinfacht dem Verlauf der Kurve in Abbildung 19 [163]. Es werden zusätzlich zu den schon beschriebenen Größen  $U_P$  und  $U_D$  drei weitere Potentiale in Abhängigkeit der bestimmenden Phase definiert. So stellt  $U_{pass1}$  das Passivierungspotential der karbidfernen metallischen Matrix dar. Das Passivierungspotential der karbidnahen Matrix ist mit  $U_{pass2}$  definiert und  $U_{pass3}$  beschreibt das zugehörige Potential der chromreichen Karbide [163]. Bereits die Unterscheidung zwischen Matrixphase und Ausscheidungsphase, aber vor allem die Unterscheidung zwischen karbidnaher und karbidferner metallischer Matrix, zeigt die Notwendigkeit der Homogenität des Gefüges. So ist unmittelbar ein Einfluss der Wärmebehandlung auf die Beständigkeit eines Werkstoffes gegen Korrosion erkennbar.

Die genauen Abhängigkeiten zwischen einer Wärmebehandlung und den resultierenden Veränderungen in der Korrosionsbeständigkeit wurden in der Literatur zumeist an austenitischen Stählen untersucht (z.B. [164–166]). In allen diesen Untersuchungen wird die Chromverarmungstheorie beschrieben, die auch bei martensitischen nichtrostenden Stählen so Bestand hat. Abbildung 20 zeigt die Chromverarmung schematisch an einer Chromkarbidausscheidung an einer Korngrenze nach verschiedenen Zeiten  $t_i$  wenn gilt  $T=\text{konstant}$  (nach [167]). Bei  $t=t_1$  ist es lokal in direkter Umgebung des Karbids zu einer Chromverarmung gekommen, weil Chrom aus der umliegenden Matrix zum Ausscheidungsort des Karbids diffundiert ist. Dabei fällt der Matrixchromgehalt unter die Resistenzgrenze von  $Cr_{Re}=10,5 \text{ Ma.-%}$  [153, 159]. Die passivierende Wirkung des Cr ist hier nicht mehr ausreichend gegeben. Nach  $t=t_2$  ist bereits Cr aus der karbidfernen Matrix in Richtung des Karbids diffundiert, um hier die lokal geringere Konzentration auszugleichen. Erst bei  $t=t_3$  weist die karbidnahe Matrix erneut einen Cr-Gehalt größer als  $Cr_{Re}$  auf. Da alle Ausscheidungs- und Vergrößerungsprozesse für Cr-Karbide auf diese Art ablaufen und auch immer in direkter Abhängigkeit der Temperatur und damit der Wärmebehandlung stehen, ist ein Einfluss der Wärmebehandlung auf die Korrosionsbeständigkeit immer gegeben.

## 3 Methoden

### 3.1 Verwendeter Werkstoff

Ausgangsmaterial für die Probenfertigung waren gezogene Rundstäbe (Drähte) mit einem Durchmesser von 4 mm. Nach dem Ablängen auf eine Länge von 10 mm ist in jede Probe axial eine Bohrung mit einem Durchmesser von 2 mm eingebracht worden. Damit entsprachen die Proben der benötigten Geometrie für Versuche mit dem Abschreckdilatometer. Eine Zeichnung der Probengeometrie mit den geforderten Toleranzen ist in Abbildung 21 gezeigt.

Grundlage für den Aufbau des Simulationsmodells stellte ein Stahl der Güte X20Cr13 (1.4021) dar. Dieser martensitische Chromstahl bildet Sonderkarbide vom Typ  $M_7C_3$  und  $M_{23}C_6$  und eignet sich daher gut für die Simulation der Bildungskinetik sowie Auflösung dieser Karbide. Die nominelle chemische Zusammensetzung nach DIN EN 10088-3 [168] ist in Tabelle 2 gezeigt. Insgesamt lagen von der Güte X20Cr13 drei unterschiedliche Chargen vor. Eine Charge wurde genutzt, um einen definierten Ausgangszustand einzustellen, der gleichzeitig ein erstes Simulationsmodell darstellt. Mit einer weiteren Charge wurde dieses Simulationsmodell erweitert, sodass auch Kurzzeitwärmebehandlungen abzubilden sind. Die dritte Charge ermöglichte die Verifikation des Modells und damit eine detaillierte Bewertung.

### 3.2 Metallografische Methoden

#### 3.2.1 Schliffpräparation

Alle Proben, die für Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie, digitaler Bildanalyse, energiedispersiver Röntgenanalyse sowie Elektronen-Rückstreu-Beugungs-Messungen, Auger-Elektronen-Spektroskopie und Härteprüfungen vorgesehen waren, wurden auf die gleiche Weise präpariert. Die zylindrischen Proben wurden auf der Mantelfläche liegend in elektrisch leitendes Epoxydharz eingebettet. Die Simulationsergebnisse für die Vorgänge während einer Kurzzeitwärmebehandlung bei niedrigen Temperaturen (Anlassen) zeigten mit Blick auf ein Warmeinbetten keine signifikanten Änderungen des Gefüges oder der Ausscheidungen, die mit den hier angewendeten Methoden zu erfassen

sind. Daher erfolgte das Einbetten bei einer Temperatur von 180 °C unter einem Druck von 80 bar für 720 Sekunden.

Als erster Schritt der mechanischen Präparation wurden die eingebetteten Proben mit Diamantschleifscheiben mit einer Körnung von 18 µm plangeschliffen. Anschließend folgten Polierschritte mit verschiedenen Poliertüchern und Diamantschmiermittel, wobei die Größe der abrasiven Diamanten schrittweise von 6 µm über 3 µm auf 1 µm reduziert wurde.

Zur Entwicklung der einzelnen Gefügebestandteile für die Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie und digitaler Bildanalyse wurden Ätzbehandlungen bei Raumtemperatur an den Proben des X20Cr13 mit V2A-Beize durchgeführt. Die Lösung ist zusammengesetzt aus 100 ml Salzsäure (HCl), 10 ml Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), 1 ml Sparbeize (nach Dr. Vogels) und 100 ml destilliertem Wasser (H<sub>2</sub>O).

### 3.2.2 Korrosion

Zunächst wurden Stromdichtepotentialkurven aufgezeichnet. Der Versuchsaufbau sowie die verwendeten Proben sind in Abbildung 22 gezeigt. Als Arbeitselektrode wurde die Probe genutzt. Die Gegenelektrode stellte ein Platinblech (Größe: ca. 2 mm<sup>2</sup>, Stärke: 0,5 mm) dar. Eine 0,5 molare Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) wurde als Elektrolyt eingesetzt. Zur Potentialbestimmung wurde eine Bezugslektrode aus Kalomel (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) genutzt. Diese Kalomel-Elektrode ist zum Schutz vor beispielsweise Verunreinigungen in einem Zwischengefäß mit dem selben Elektrolyten gelagert und über eine Salzbrücke sowie der Haber-Luggin-Kapillare der Probenoberfläche zugänglich. Die verwendeten Proben wurden auf der Mantelfläche durch Punktschweißen mit einem Stahldraht verbunden, welcher anschließend mit einer isolierenden Ummantlung versehen wurde. Als nächstes folgte ein Kalteinbetten der Probe in Epoxidharz. Für eine ebene Prüfoberfläche wurden die Proben manuell mit SiC-Schleifpapier (240 und 1000 mesh) geschliffen und anschließend mit feiner werdenden Diamantsuspensionen (6 µm, 3 µm und 1 µm) poliert. Bestehende Öffnungen/Spalte zwischen Probe und Einbettmasse wurden mit Lack versiegelt. Die so entstandene Prüffläche wurde mittels digitaler Bildanalyse vermessen. Als erster Schritt des Versuches wurde der verwendete Elektrolyt für mindestens 30 Minuten mit Stickstoff gespült, um den Sauerstoffgehalt zu reduzieren. Hierbei betrug die Durchflussrate 2 l/min. Für die Regelung und Kontrolle des Potentials und der Stromstärke kam ein Potentiostat vom Typ PGSTAT204 der Firma Metrohm Autolab mit der zugehörigen Softwareversion Nova 2.1.2 zum Einsatz.

Die Versuchsdurchführung unterteilt sich in drei Teilschritte, die nacheinander durch die Software automatisiert gestartet wurden. Zuerst wurde die Oberfläche kathodisiert, um mögliche

Verunreinigungen wie zum Beispiel Oxidschichten oder Ähnliches zu entfernen und gleiche Ausgangsbedingungen einzustellen. Hierfür wurde für eine Minute ein Potential von -1 V [169] angelegt. Anschließend folgte die Ermittlung des Ruhepotentials  $U_R$ . Mit einem Potential von 10 mV unterhalb dieses Ruhepotentials begann daraufhin die Aufzeichnung der Stromdichtepotentialkurve. Hierbei wurde eine Änderungsrate von 10 mV/min eingesetzt.

Wie in Kapitel 2.5.2 erläutert, wurde erwartet, dass die Matrix und die Karbide bzw. karbidnahe Matrixbereiche unterschiedliche Passivierungsstromdichten  $i_{pas}$  aufweisen, daher wurden einzelne Versuche nach dem Erreichen des ersten Maximums der Stromdichtepotentialkurve ( $\hat{=} U_{pas1}$ ) abgebrochen. Für jede unterschiedliche Austenitisierungszeit wurden mindestens drei Versuche durchgeführt. Nach Abschluss der Versuche wurden die Proben aus dem Epoxydharz getrennt und für die Betrachtung der Oberfläche im Rasterelektronenmikroskop auf ein elektrisch leitendes Kohlenstoffpad geklebt.

### 3.2.3 Elektrolytische Karbidisolation

Für eine detaillierte Untersuchung der Karbide wurden diese aus der metallischen Matrix extrahiert und als Karbidisolate aufbereitet. Die Extraktion erfolgte unter Zuhilfenahme des im vorherigen Kapitel beschriebenen Korrosionsprüfstands. Die Proben wurden mit SiC-Schleifpapier (1000 mesh) manuell von innen und außen geschliffen, damit eine blanke oxidfreie Oberfläche zur Verfügung stand. An mehreren Proben wurden mittels Punktschweißen Stahldrähte kontaktiert, die ebenfalls mit einer isolierenden Ummantelung versehen und mit Epoxidharz versiegelt wurden. Die noch offenliegenden Enden der verschiedenen Stahldrähte wurden zusammen zu einem Drahtgeflecht verdrillt und dann gemeinsam so in der Korrosionszelle installiert, sodass alle Proben gleichermaßen vom Elektrolyt umgeben waren. Als Elektrolyt kamen 500 ml einer 0,5 molaren Schwefelsäure zum Einsatz. Für die Extraktion wurden die Salzbrücke inklusive der Kalomel-Elektrode sowie die Haber-Luggin-Kapillare entfernt. Zu Beginn der Extraktion wurden auch diese Proben für eine Minute bei einem Potential von -1 V kathodisiert. Das nun benötigte Potential zur Auflösung der metallischen Matrix ergibt sich aus der höchsten anodischen Stromdichte, entspricht damit  $U_{pass1}$ , und konnte in den zuvor beschriebenen Versuchen zur Ermittlung der Stromdichtepotentialkurven definiert werden. Nach Anlegen des Auflösungspotentials über eine Dauer von etwa 50 - 55 h, war die gesamte metallische Matrix gelöst und es lag eine Karbid-Elektrolyt-Suspension vor, in der alle Karbide auf den Grund der Zelle gesunken waren. Zur Gewinnung der Karbide aus dem Elektrolyt wurde ein Büchner-Trichter mit einer Wasserstrahlpumpe sowie einem Membranfilter (Porengröße 200 nm) eingesetzt. Nach einer Reinigung des Filters in Ethanol mit Hilfe von Ultraschall blieb eine Karbid-Ethanol-Suspension zurück. Diese Karbide mussten im Anschluss chemisch gereinigt werden, um anhaftende Kohlenstoffrückstände zu

entfernen. Hierzu wurde die Karbid-Ethanol-Suspension zunächst in 50 ml einer 0,5 molaren Schwefelsäure auf etwa 80 °C erhitzt. Durch die Zugabe von 0,2 g Kaliumpermanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) reagierte der verbliebene Kohlenstoff unter der Bildung von  $\text{MnO}_2$  und  $\text{K}^-$  zu  $\text{CO}_2$ . Das an den Karbiden nun anhaftende  $\text{MnO}_2$  konnte durch die weitere Hinzugabe von 2 ml Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) von diesen getrennt werden. Nach dieser chemischen Reinigung wurde die Lösung erneut mit dem Einsatz des Büchner-Trichters und desselben Filters gefiltert. Nach einer erneuten Reinigung des Filters in Ethanol wurde die nun bestehende Karbid-Ethanol-Suspension in einem Umluftofen des Typs KU 15/06/A der Firma THERMOCONCEPT für 60 Minuten bei einer Temperatur von 100 °C getrocknet. Zurück blieb danach ein getrocknetes und gereinigtes Isolat aus Karbiden. Durchgeführt wurde diese Extraktion mit anschließender Analyse für 8 Proben (Gesamtgewicht ca. 32 g) der Charge C des X20Cr13 (1.4021).

### 3.2.4 Härteprüfung

Für die Bestimmung der Ansprunghärte nach dem Abschrecken wurde an Proben im eingebetteten und metallografisch präparierten Zustand die Härteprüfung nach Vickers gemäß DIN EN ISO 6507-1 [170] durchgeführt. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur und mit Hilfe eines vollautomatischen Härteprüfgerätes vom Typ Carat 930 der Firma ATM. Ermittelt wurden die jeweiligen Härtewerte der Makrohärte mit einer Kraft von 98,07 N (HV10). Die Lasteinwirkzeit betrug bei jeder Messung 10 Sekunden.

Nach DIN EN ISO 6507-1 wird die Härte nach Vickers mit Gleichung 3.1 aus der Kraft  $F$  in Newton ermittelt.

$$\text{HV} = 0,102 \cdot \frac{2 \cdot F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{D_d^2} = 0,1891 \cdot \frac{F}{D_d^2} \quad (3.1)$$

Dabei ist  $D_d$  der arithmetische Mittelwert der gemessenen Diagonalen des Härteeindrucks, der in der Probe verbleibt. Ursprünglich wurde die Kraft in dieser Berechnung in Kilopond berücksichtigt. Um die Kraft in Newton einsetzen zu können, wird die Konstante 0,102 für die Umrechnung von Newton in Kilopond eingeführt. Der Öffnungswinkel der Diamantpyramide beträgt 136 ° und muss somit für die Berechnung der Fläche ebenfalls beachtet werden [170].

## 3.3 Experimentelle Wärmebehandlung

Im Folgenden werden alle Schritte der Wärmebehandlung vorgestellt, die im Labormaßstab durchgeführt wurden. Diese werden unter *experimenteller Wärmebehandlung* zusammengefasst und im weiteren Verlauf dieser Arbeit Ergebnissen aus computergestützt simulierten Wärmebehandlungen gegenübergestellt.

### 3.3.1 Ausgangszustand

Für die exakte Charakterisierung von Karbiden und insbesondere der auftretenden Veränderungen während einer Kurzzeitwärmebehandlung muss zunächst der Anlieferungszustand bekannt sein. Um sicherstellen zu können, dass die Grundlage aller Versuche vergleichbar ist, wurde ein Ausgangszustand definiert. Zur Einstellung dieses Ausgangszustandes für alle Proben wurden diese zunächst durch ein Lösungsglühen in einen ausscheidungsfreien Zustand überführt. Das Austenitisieren für  $t_{ausI}=60$  Minuten bei einer Austenitisierungstemperatur von  $T_{ausI}=1100$  °C mit anschließendem Abschrecken in ruhendem Öl erfolgte in einem Vakuumrohrföfen vom Typ HERAEUS ROF 775 bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar. Auch wenn eine komplette Umwandlung in Martensit erwartet wurde, wurde eine Tiefkühlung in flüssigem Stickstoff für 60 Minuten an das Lösungsglühen angeschlossen, um sicherzustellen, dass kein Restaustenit im Gefüge verbleibt.

Im Anschluss folgte ein Langzeitanlassprozess. Für eine Anlassdauer von  $t_{anl}=240$  Stunden bei  $T_{anl}=750$  °C verblieben die Proben in einem Muffelöfen vom Typ LINN HIGH THERM LM-312.27. Nach dem Anlassen sind die Proben in ruhendem Öl abgeschreckt worden. Ziel dieses Anlassens ist die Ausscheidung von Karbiden und deren sukzessives Wachstum. Während aller Wärmebehandlungen wurden die Proben mit Wärmebehandlungsfolie gegen übermäßige Oxidation geschützt. Der hergestellte Ausgangszustand ist damit definiert als eine angelassene martensitische Matrix, die weitestgehend einem ferritischen Gitter mit ausgeschiedenen Karbiden entspricht.

### 3.3.2 Kurzzeitwärmebehandlung

Die (Kurzzeit-)Wärmebehandlungen wurden in einem Abschreckdilatometer vom Typ DIL805 der Firma TA Instruments durchgeführt. Der schematische Aufbau einer Probenkammer mit eingebauter Probe ist in Abbildung 23 gezeigt. Zu Beginn des Versuchs wurde nach Evakuierung auf  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar ein Heliumpartialdruck von 0,8 bar eingestellt. Die Aufheizgeschwindigkeit  $v_{auf}$  betrug in jedem Versuch  $250 \text{ Ks}^{-1}$ . Mit dieser Aufheizrate wurden die Proben bis zu einer Austenitisierungstemperatur von  $T_{aus}=1000$  °C erwärmt. Die Austenitisierungsdauer  $t_{aus}$  war in allen Versuchen die einzige Größe, die variiert wurde. Die Proben verblieben bei  $T_{aus}$  für 0 s, 5 s, 10 s und 30 s sowie 1 min, 5 min, 30 min und 60 min. An das Austenitisieren schloss sich das Abschrecken mit gasförmigem Stickstoff an. Hierbei wurde mit einem konstanten Gasstrom die Probenkammer geflutet und zeitgleich wurde ein Gasstrom durch die Bohrung der Probe geleitet. Mit diesem Vorgehen konnten hohe Abschreckleistungen erreicht werden. Als Mindestrate für die Abschreckung wurde  $v_{ab}$  mit  $-125,25 \text{ Ks}^{-1}$  definiert. Mit dieser Rate werden Umwandlungen in andere Gefügebestandteile als Martensit im Abkühlprozess unterdrückt. Um zudem sicherzustellen, dass es zu keinen Ausscheidungsprozessen während des Abschreckens kommt, wurde mit maximaler Abschreckleistung und ohne weiteres Heizen des Dilato-

meters gearbeitet. Das hat zur Folge, dass die realen Abkühlgeschwindigkeiten höher waren als die Mindestanforderung.

### 3.3.3 Experimentelle Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen

#### Austenitstart

Vor allem für eine spätere computergestützte Modellierung der Kurzzeitwärmebehandlung ist die Kenntnis der Phasenumwandlungstemperaturen, insbesondere der Umwandlung von Ferrit zu Austenit während des Aufheizens, von großer Bedeutung. Für eine möglichst exakte Abbildung der Vorgänge in der Simulation wurde daher die Starttemperatur dieser Umwandlung mit Hilfe der Tangentenmethode nach ASTM A1033-18 [171] ermittelt. Hierbei wird die im Dilatometer gemessene Längenänderung der Probe über die Temperatur aufgetragen und anschließend eine Tangente an das Signal der Längenänderung im Bereich des Ferrits, also im unteren Temperaturbereich, angelegt. Der Punkt, an dem das Messsignal diese Tangente das erste Mal verlässt, wird an der x-Achse als  $A_{c1}$  abgelesen. Für die Ermittlung wurden mindestens drei Versuche ausgewertet und anschließend das arithmetische Mittel gebildet. Da der Aufbau des Simulationsmodells auf Basis der Charge A durchgeführt wurde, beschränkt sich die Ermittlung von Austenitstart ebenfalls auf die Versuche der Charge A.

#### Martensitstart

Die wichtigste Größe, die mit den (Kurzzeit-)Wärmebehandlungen ermittelt worden ist, ist die Martensitstarttemperatur. Hierfür wurden drei verschiedene aus der Literatur bekannte Methoden verwendet. Als einfachste Methode wurde die Tangentenmethode [171] angewendet, wie sie bereits im Abschnitt zuvor beschrieben wurde. In diesem Fall wurde die Tangente im Bereich höherer Temperaturen, also an die Längenänderung des Austenits, angelegt. Der an der Abweichung abzulesende Temperaturwert stellt hier  $M_s$  dar.

Eine weitere Methode, die das Signal der Längenänderung untersucht, wurde von *Yang und Bhadeshia* entwickelt [172]. Diese sogenannte Offset-Methode basiert auf der zuvor beschriebenen Tangente, ist jedoch durch eine zweite Offset-Linie ergänzt, die um einen definierten Betrag  $\epsilon_O$  (Offset) parallel zur angelegten Tangente in Richtung positiver Y-Achse verschoben ist. In Abhängigkeit der verschiedenen Dehnungen der Kristallgitter, die durch die Legierungselemente hervorgerufen werden, ermittelten *Yang und Bhadeshia* den Betrag, welcher der Expansion von einem Prozent Martensit im Austenit bezogen auf die Längenänderung entspricht. Für die Ermittlung dieses Betrags sind zunächst die Gitterparameter der Kristallgitter vom Austenit sowie vom Ferrit notwendig. Gleichung

3.2 liefert den Gitterparameter für Ferrit  $a_\alpha$  bei Raumtemperatur [173].

$$\begin{aligned} a_\alpha = & 0,28664 + [(a_{Fe} - 0,0279 \cdot x_C^\alpha)^2 \cdot (a_{Fe} + 0,2496 \cdot x_C^\alpha) - a_{Fe}^3] / (3 \cdot a_{Fe}^2) \\ & - 0,003 \cdot x_{Si}^\alpha + 0,006 \cdot x_{Mn}^\alpha + 0,007 \cdot x_{Ni}^\alpha + 0,031 \cdot x_{Mo}^\alpha \\ & + 0,005 \cdot x_{Cr}^\alpha + 0,0096 \cdot x_V^\alpha \end{aligned} \quad (3.2)$$

Hier repräsentiert  $x_i^\alpha$  den Molanteil des Elements  $i$  in der Phase  $\alpha$ . Der Gitterparameter von reinem Eisen ist mit  $a_{Fe}=0,28664$  nm angenommen [174]. Der Parameter für Austenit bei Raumtemperatur  $a_\gamma$  ist mit Gleichung 3.3 gegeben [175].

$$a_\gamma = 0,3573 + \sum_{i=1}^n c_i \cdot w_i^\gamma \quad (3.3)$$

wobei  $w_i^\gamma$  die Gewichtsanteile des Elements  $i$  in der Phase  $\gamma$  darstellen und es gilt

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n c_i \cdot w_i^\gamma = & 3,3 \cdot 10^{-1} \cdot w_C^\gamma + 9,5 \cdot 10^{-3} \cdot w_{Mn}^\gamma - 2 \cdot 10^{-3} \cdot w_{Ni}^\gamma \\ & + 6 \cdot 10^{-3} \cdot w_{Cr}^\gamma + 3,1 \cdot 10^{-2} \cdot w_{Mo}^\gamma + 1,8 \cdot 10^{-2} \cdot w_V^\gamma \end{aligned} \quad (3.4)$$

Nach [172] ergibt sich mit diesen Gitterparametern und einem spezifischen Volumenanteil  $V_{Ms}$  an Martensit, der entstanden ist, der benötigte Betrag für die Parallelverschiebung  $\epsilon_O$  aus.

$$\epsilon_O = \sqrt[3]{a_\gamma^{-3} \cdot [2 \cdot V_{Ms} \cdot a_\alpha^3 + (1 - V_{Ms}) \cdot a_\gamma^3]} - 1 \quad (3.5)$$

Mit diesem Betrag  $\epsilon_O$  wird nun die Offset-Linie als Parallelverschiebung zur angelegten Tangente konstruiert. Der entstehende Schnittpunkt zwischen dem Messsignal der Längenänderung der Probe und der Offset-Linie wird auf der x-Achse als Martensitstarttemperatur abgelesen. Sowohl die weiter oben dargestellte Tangentenmethode als auch die Offset-Methode sind in Abbildung 24 schematisch an Messwerten der Längenänderung einer Kurzzeitwärmebehandlung aus dieser Arbeit gezeigt.

Eine weitere verbreitete Variante der  $M_s$ -Ermittlung ist die Analyse der ersten Ableitung der Längenänderung nach der Temperatur [176, 177]. Auch diese Auswertemethode ist eine grafische Analyse einer Kurve. Es wird die Ableitung der Längenänderung  $d\Delta l/dT$  über die Temperatur aufgetragen. Im Bereich des Austenits, also bei hohen Temperaturen, ist diese Ableitung in erster Näherung eine horizontale Gerade. Es wird in diesem Bereich des Graphen eine horizontale Tangente angelegt. Analog zur Tangentenmethode nach [171] wird der erste Punkt, in dem die Ableitung diese Horizontale verlässt, auf der x-Achse als  $M_s$  abgelesen (vgl. [176, 177]).

Da in manchen Fällen Messergebnisse mit hohen Standardabweichungen dokumentiert wurden, wurde in dieser Arbeit eine weitere Methode zur Ermittlung von  $M_s$  auf Basis der zuletzt genannten entwickelt. Hierbei wird jedoch nicht die erste sondern die zweite Ableitung der Längenänderung nach der Zeit  $d^2\Delta l/dT^2$  untersucht. Mathematisch betrachtet reagiert die zweite Ableitung einer

Funktion nicht so sensitiv wie die erste, damit können Messfehler und Messungenauigkeiten aufgrund des Messaufbaus aus der Betrachtung ausgeschlossen werden. Eine Darstellung beider Methoden (1. und 2. Ableitung) ist in Abbildung 25 beispielhaft an Messwerten der Längenänderung einer Kurzzeitwärmebehandlung aus dieser Arbeit gezeigt.

Für eine statistische Sicherheit der Ergebnisse wurden pro Austenitisierungszeit mindestens drei Versuche durchgeführt und mit jeder vorgestellten Methode analysiert.

## **3.4 Charakterisierung**

### **3.4.1 Funkenspektrometrie**

Mit Hilfe der optischen Funkenemissionsspektrometrie wurde die chemische Zusammensetzung des Probenmaterials des X20Cr13 (1.4021) bestimmt. Zum Einsatz kam ein Funkenspektrometer vom Typ 3460B der Firma ARL. Die Analysen wurden unter Argon-Schutzatmosphäre durchgeführt. Jede Probe wurde vor der Messung zunächst mit SiC-Schleifpapier (80 mesh) geschliffen und die Schleifrückstände wurden anschließend mit Druckstickstoff entfernt. Für die statistische Bestimmung der jeweiligen arithmetischen Mittelwerte wurden pro Probe mindestens fünf Messungen durchgeführt und analysiert. Angegeben werden im Weiteren nur die Mittelwerte sowie die zugehörige Standardabweichung in Massen-%.

### **3.4.2 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenanalyse**

Für alle bildgebenden Gefügeuntersuchungen wurde ausschließlich ein Rasterelektronenmikroskop (REM) eingesetzt. Die benötigten hohen Vergrößerungen von 5.000 bis 20.000 waren mit einem konventionellen Lichtmikroskop nicht erreichbar. Genutzt wurde ein REM vom Typ Vega3 SBH der Firma Tescan im Sekundärelektronenkontrast. Für die Aufnahme von Bildern wurde die Beschleunigungsspannung zwischen 10 kV und 20 kV variiert. Der Arbeitsabstand blieb stets bei 10 mm. Für die Strahlintensität wurden Werte zwischen 7 und 9 eingestellt, damit lag der Strahldurchmesser zwischen 25 nm und 50 nm bei der höchsten Vergrößerung. Auf diese Weise konnte sichergestellt werden, dass auch sehr kleine Veränderungen im Gefüge wie zum Beispiel Karbide gut abgebildet werden können und es nicht zu einer Verzerrung der Größenverhältnisse kommt. Für die digitale Bildanalyse der Karbide wurden von jeder Probe mindestens fünf Bilder an unterschiedlichen Positionen mit denselben Einstellungen aufgenommen.

Im REM ist zudem ein Detektor für eine energiedispersive Röntgenanalyse (EDX, von engl. Energy-Dispersive X-ray analysis) vorhanden. Der zu nutzende Detektor ist hier ein Bruker Xflash 5030 EDX-Detektor (SDD) mit QUANTAX EDX-System zur Elementanalyse. Mit der zugehörigen Software

Esprit 2.1 konnte mit Hilfe der detektierten charakteristischen Röntgenstrahlung eine quantitative chemische Zusammensetzung der Probe ermittelt werden. Dazu wurde die Beschleunigungsspannung auf 20 kV und der Arbeitsabstand auf 15 mm gesetzt. Mit einer Messdauer von 100 s wurden Punktanalysen mit einer Spotsize von 67 nm durchgeführt. Durch den Einsatz einer ZAF-Korrektur konnten die Einflüsse der Ordnungszahl (Z), Absorption (A) und Fluoreszenz (F) bereinigt werden. Auch hier wurden für die statistische Auswertung mindestens drei Messungen pro Probe durchgeführt.

Eine wichtige Einflussgröße auf die Aussagekraft einer EDX-Messung ergibt sich durch die Anregungsbirne, die sich zwangsläufig unterhalb der Probenoberfläche ausbildet. Damit die Ergebnisse vor dem Hintergrund der Größe dieser Anregungsbirne betrachtet werden können, wurde mit Hilfe der Software Casino (Version v2.48(2.4.8.2)) eine Simulation durchgeführt. Durch diese MonteCarlo-Simulation kann die Bewegung von Sekundär- und Rückstreuелеktronen in metallischen Festkörpern simuliert werden. Die Simulationsparameter wurden entsprechend den gewählten EDX-Parametern definiert.

### 3.4.3 Röntgenbeugung am Kristallgitter

Die strukturelle Charakterisierung der Karbide, die als Isolat vorlagen, wurde mit Hilfe eines Röntgendiffraktometers des Typs D2 Phaser der Firma Bruker durchgeführt. Dieses Diffraktometer besitzt einen LynxEye-Siliziumdetektor und ist in einer Bragg-Brentano-Geometrie mit Theta/Theta-Anordnung aufgebaut. Für die Analyse des Isolats wurden die Karbide auf ein haftendes amorphes Kohlenstoffpad aufgebracht und auf einem Glasträger fixiert. Mit Hilfe von Knetmasse wurde dieser Glasträger im Probenhalter positioniert und auf die Fokushöhe des Detektors eingestellt. Eine Cu-Röhre diente als Strahlungsquelle, womit eine Röntgenstrahlung mit den Wellenlängen  $\lambda_{CuK\alpha1}=0,15406$  nm und  $\lambda_{CuK\alpha2}=0,15444$  nm zur Verfügung stand. Ein Ni-Filter wurde zur Unterdrückung der  $CuK\beta$ -Strahlung eingesetzt. Mit einer Arbeitsspannung von 30 kV sowie einer Stromstärke von 10 mA wurden die Messungen über einen Winkelbereich  $2\theta$  von  $20^\circ$  bis  $110^\circ$  durchgeführt. Die Schrittweite betrug in jeder Messung  $0,02^\circ 2\theta$ . Mit einer Scanzeit von 2 Sekunden ergab sich eine Gesamtmesszeit von etwa 2,5 Stunden. Während der Gesamtdauer einer Messung rotierte der Probenhalter mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von  $10 \text{ min}^{-1}$ . Alle Messungen fanden bei Umgebungsluft und bei Temperaturen zwischen  $30^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$  statt. Mit der zugehörigen Software DIFFRAC.EVA wurden die Beugungsreflexe über den Abgleich von Referenzdiffraktogrammen aus der ICDD-Datenbank PDF-02-2016 (PDF = Powder Diffraction File) mit dem gemessenen Diffraktogramm ausgewertet. Für die Charakterisierung der hier untersuchten Karbide wurden die PDF-Karten mit den Nummern 01-078-1502 ( $M_{23}C_6$ ), 00-005-0720 ( $M_7C_3$ ), 00-037-0999 ( $Fe_2C$ ) sowie 01-081-893 ( $Cr_2C$ ) verwendet.

### 3.4.4 Auger-Elektronen-Spektroskopie

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) wurde eingesetzt, um die chemische Zusammensetzung ortsaufgelöst in der direkten Umgebung einer Ausscheidung zu bestimmen. Zum Einsatz kam das Gerät NanoProbe 710 von UlvacPhi. Gemessen wurde bei 15 kV Primärstrahlspannung und einem Strom von ca. 10 nA. Die präparierten Proben wurden aus dem Einbettmittel herausgelöst, um die Kontaktierung der Probe zu verbessern und eine Kontamination mit weiteren Stoffen und Elementen zu reduzieren. Vor den einzelnen Messungen wurde mittels Sputtern mit Argon-Ionen die Probenoberfläche gereinigt. Gemessen wurde für die Linienscans die Intensität bei 2 Energien, zum einen an der Position des jeweiligen elementaren Peaks und an einer Position in direkter Nähe, die der Hintergrundlinie nahe des Elementspeaks entspricht. Aus der gebildeten Differenz wird die Peakintensität abgeschätzt und nach Verrechnung mit einem elementspezifischen Sensitivitätsfaktor werden aus der Kombination der Elemente die Verhältnisse in Atom-% bestimmt, die dann in Massen-% umgerechnet werden. Durchgeführt wurden alle AES-Messungen am und mit Hilfe des Interdisciplinary Center for Analytics on the Nanoscale (ICAN) der Universität Duisburg Essen.

Der zugrundeliegende physikalische Effekt der Auger-Elektronen-Spektroskopie beruht auf der Registrierung der emittierten Augerelektronen (100-1000 eV) mit einem Spektrometer. Damit ist eine Materialanalyse im Hochvakuum für eine Tiefe von 2-10 Å möglich [178].

### 3.4.5 Digitale Bildanalyse

Die digitale Bildanalyse wurde genutzt, um die Größe, Form und Verteilung der Karbide in den verschiedenen Zuständen zu charakterisieren. Zum Einsatz kam die Software ImageJ v1.52a. Pro Zustand wurden mindestens fünf, in den meisten Fällen jedoch zehn Bilder bei einer 20.000-fachen Vergrößerung analysiert. Vorangegangene Untersuchungen haben gezeigt, dass die große Anzahl an untersuchten Bildausschnitten eine statistische Sicherheit im Vergleich zur Raumorientierung liefert (vgl. [179]). Daher wird davon ausgegangen, dass die ermittelten Ergebnisse näherungsweise in jeder Raumrichtung gelten und damit eine Interpretation des Flächenanteils als Volumenanteil zulässig ist. Untersucht wurden in jedem Fall folgende Größen: kleinster und größter messbarer Durchmesser eines Karbids, Karbidfläche, Anzahl der Karbide pro 100  $\mu\text{m}^2$ , die Rundheit der einzelnen Karbide und das Aspektverhältnis (Verhältnis Länge zu Breite) jedes Karbids. Ein Karbid wurde als solches definiert und in die Ergebnisse mit einbezogen, sobald die Fläche größer 0,01  $\mu\text{m}^2$  war.

## 3.5 Computergestützte Simulation mit MatCalc

Die kommerzielle Software MatCalc wurde verwendet, um alle Berechnungen im thermodynamischen Ungleichgewicht durchzuführen. Um zunächst einen Überblick über die auftretenden Phasen der untersuchten Legierungen zu erhalten, wurden Phasenmengenschaubilder unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen aller verwendeten Chargen berechnet. Anschließend folgten Berechnungen verschiedener Kurzzeitwärmebehandlungen. Alle weiteren Kapitel beziehen sich auf das gleiche Simulationsmodell, welches in einzelnen Schritten erst erweitert und abschließend durch experimentell ermittelte Ergebnisse aus verschiedenen Kurzzeitwärmebehandlungen optimiert wurde.

### 3.5.1 Phasenmengen

Basis für alle Berechnungen in dieser Arbeit liefern die Datenbanken `me-fe_1.2.tdb` für die thermodynamischen Grundgrößen sowie `mc.fe.ddb` für die zeitabhängigen Daten zur Diffusion und Mobilität. Bestandteile des berechneten Systems waren die Elemente: Fe, C, Cr, Mn, Ni und Si. Für alle Rechnungen wurde Vakuum als Atmosphäre angenommen. Folgende Phasen wurden berücksichtigt: `bcc_a2`, `fcc_a1`, `liquid`, `cementite`, `M23C6`, `M6C`, `M7C3` und `M3C2`. Mit diesen Größen wurde, ausgehend von einem lokalen Gleichgewicht bei 1000 °C, ein Phasenmengenschaubild als *step equilibrium* mit einem maximalen Temperaturschritt von 2,5 K zwischen den Grenzen 600 °C und 1600 °C berechnet. Zur Darstellung wurden alle thermodynamisch stabilen Phasen über der Temperatur aufgetragen.

### 3.5.2 Definierter Ausgangszustand

Erste Untersuchungen der Anlieferungszustände der verschiedenen Chargen des X20Cr13 zeigten stark unterschiedliche Verhalten bei der Ätzung im Zuge der Probenpräparation. Daher musste zunächst ein definierter Ausgangszustand eingestellt werden, um für alle Chargen vergleichbare Bedingungen herzustellen (siehe auch Abschnitt 3.3.1). Hierfür wurde zunächst die experimentelle Wärmebehandlung für die Einstellung dieses definierten Ausgangszustandes mit Hilfe von MatCalc simulativ abgebildet. Als erstes müssen die Ausscheidungsdomänen, also jene Kristallstrukturen, in denen Ausscheidungen entstehen können, definiert werden. Ausgangspunkt stellt Austenit (`fcc_a1`) mit einem Korndurchmesser von 30 µm dar. Diese Größe wurde an den experimentell wärmebehandelten Proben mit Hilfe des Linienschnittverfahrens nach DIN EN ISO 643 [180] ermittelt. Die Versetzungsdichte wurde mit  $1,0 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-2}$  angenommen. Dieser Wert stammt aus einer Arbeit von *Hou et al.* [181] und ist in MatCalc als Default-Wert voreingestellt. Als zweite Ausscheidungsdomäne wird Martensit (`bcc_a2`) benötigt. Der Korndurchmesser wird auch hier mit 30 µm angenommen. Um die realen Ausscheidungsbedingungen bestmöglich darstellen zu können, wird hier zusätzlich ein

Subkorndurchmesser von 0,2  $\mu\text{m}$  angegeben. Durch diesen Wert in Verbindung mit einer Versetzungsdichte von  $1,0 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$  werden die möglichen Nukleationsstellen, die im Martensit auch auf den Habitusebenen liegen, berücksichtigt [127, 139].

Phasen, die eine thermodynamische Ausscheidungswahrscheinlichkeit besitzen, müssen als Ausscheidungsphasen definiert werden. Im Fall des Systems X20Cr13 sind das:  $\text{M}_{23}\text{C}_6\text{-p0}$ ,  $\text{M}_6\text{C-p0}$ ,  $\text{M}_7\text{C}_3\text{-p0}$  und  $\text{M}_3\text{C}_2\text{-p0}$ . Um die benötigte Rechenzeit möglichst gering zu halten, wird die *size class*, also die Größe der statistischen Verteilung der verschiedenen Ausscheidungsgrößen, auf 25 gesetzt. Mit Hilfe der ersten experimentellen Wärmebehandlungen wurde das Aspektverhältnis der Ausscheidungen ermittelt und für die Simulation als *shape factor* = 0,42817071 verwendet. Aus der Literatur ist bekannt, dass verschiedene Ausscheidungen an verschiedenen Stellen der Mikrostruktur nukleieren können. So tritt die Nukleation von beispielsweise Zementit mit großer Wahrscheinlichkeit an Versetzungen auf [182]. Da in dem bestehenden System aber auch Chrom in allen Ausscheidungen enthalten sein kann, wird hier auf eine differenzierte Unterscheidung der Nukleationspunkte verzichtet. Für alle Ausscheidungen werden die Nukleationspunkte Bulk (entspricht hier einer homogenen Keimbildung), Versetzung und Korngrenze freigegeben. Da auch bei der späteren Auflösung der Ausscheidungen Chrom beachtet werden muss, wird an allen auftretenden Phasengrenzen ein Orthoequilibrium (vgl. Kapitel 2.1) vorausgesetzt.

Zuletzt wird ein Zeit-Temperatur-Profil definiert, welches im vorliegenden Fall der experimentellen Einstellung des definierten Ausgangszustandes entspricht. Auch hier, analog zur experimentellen Wärmebehandlung (siehe Kapitel 3.3.1), wird vom ausscheidungsfreien Zustand bei 1100 °C ausgegangen. Die Haltedauer beträgt 60 Minuten. Das Abschrecken wird mit einer Abkühlrate von  $-200 \text{ Ks}^{-1}$ , einer zu Beginn austenitischen Matrix und ab 300 °C einer martensitischen Matrix abgebildet. Es folgt in der Simulation ein Temperatursegment von 60 Minuten bei 25 °C. Dieses Segment hat keine Veränderungen der Mikrostruktur zur Folge, sondern dient im Nachhinein der Übersichtlichkeit der Ergebnisse. Für die gezielte Ausscheidung von Karbiden folgt ein Langzeitanlassen bei 750 °C für 240 Stunden nach dem Aufheizen mit einer Rate von  $\approx 2,5 \text{ Ks}^{-1}$ . Das Abschrecken wird auch hier mit einer Kühlrate von  $-200 \text{ Ks}^{-1}$  berücksichtigt. Eine Phasenumwandlung findet hierbei nicht statt.

### 3.5.3 Kurzzeitwärmebehandlung bei hohen Temperaturen (Härten)

Der im vorherigen Kapitel simulativ definierte Ausgangszustand bildet die Grundlage für die Simulation der Kurzzeitwärmebehandlung. Dafür wurde das bestehende Modell um weitere Zeit-Temperatur-Folgen ergänzt. Für die bessere Interpretation der Ergebnisse folgt auf das Langzeitanlassen auch

hier ein Segment bei 25 °C für 60 Minuten. Das Aufheizen gliedert sich in zwei Segmente, da die Phasenumwandlung  $krz \rightarrow kfz$  beachtet werden muss. Die Umwandlung wird bei 900 °C definiert. Im zweiten Segment des Aufheizens wird somit Austenit als Ausscheidungsdomäne angegeben. In beiden Segmenten wird eine Heizrate von  $250 \text{ Ks}^{-1}$  vorgegeben. Es folgt eine Haltezeit von 60 Minuten bei einer Austenitisierungstemperatur  $T_{aus} = 1000 \text{ °C}$ . Damit sind alle experimentell durchgeführten Wärmebehandlungen in einem Simulationsmodell abgebildet und die Ergebnisse einzelner Kurzzeitwärmebehandlungen wie beispielsweise  $t_{aus} = 10 \text{ s}$  können direkt entnommen werden. Abschließend folgt das Abschrecken mit einer Kühlrate von  $-121,25 \text{ Ks}^{-1}$  zunächst bis zu einer Temperatur von 300 °C und nachfolgend bis zu einer Temperatur von 25 °C, allerdings mit Martensit als Ausscheidungsdomäne.

### 3.5.4 Kurzzeitwärmebehandlung bei niedrigen Temperaturen (Anlassen)

Als Erweiterung der oben beschriebenen Kurzzeitwärmebehandlung wurde zuletzt ein Anlassprozess ergänzt. An das Abschrecken wird ein einstündiges Segment bei 25 °C angeschlossen. Das Anlassen wird bei einer Temperatur von 180 °C für fünf Minuten mit den Heiz-/Kühlraten von  $v_{auf} = v_{ab} = 50 \text{ Ks}^{-1}$  berechnet. Mit dieser Simulation kann neben einem Anlassprozess auch der Einfluss einer Warmeinbettung im Zuge der Probenpräparation beurteilt werden.

## 3.6 Computergestützte Simulation mit ThermoCalc und Dictra

Neben thermodynamischen Berechnungen der Zustände im Ungleichgewicht mit Hilfe von MatCalc, wurden für eine detaillierte Betrachtung der Grenzflächen zwischen der metallischen Matrix und einer Ausscheidung Berechnungen mit der Software Dictra, einem Zusatzmodul der Software ThermoCalc (Fa. ThermoCalc AB, Stockholm, Schweden), durchgeführt. Sowohl MatCalc als auch ThermoCalc nutzen verschiedene thermodynamische Datenbanken. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit verschiedenen Datenbanken sicherzustellen, wurden mit beiden Programmen Berechnungen der Gleichgewichtszustände durchgeführt und diese anschließend verglichen.

### 3.6.1 Phasendiagramme und Phasenmengen

Die thermodynamischen Berechnungen der Gleichgewichtszustände wurden mit ThermoCalc in der Version 2019b durchgeführt. Als Basis diente die Datenbank TCFE7.0. Alle Rechnungen erfolgten bei einem Atmosphärendruck von 101325 Pa und einer Stoffmenge von 1 mol. Berechnet wurden jeweils Phasendiagramme für einen Temperaturbereich von 600 °C bis 1600 °C. Alle stabilen Phasen wurden über den Kohlenstoffgehalt (in Ma.-%) aufgetragen wobei gilt  $0,0 \text{ Ma.-%} \leq \text{C-Gehalt} \leq 1,0 \text{ Ma.-%}$ .

Zusätzlich wurden die stabilen Phasen in einem Phasenmengenschaubild bei gegebenem Kohlenstoffgehalt in Abhängigkeit der Temperatur berechnet und aufgetragen.

### 3.6.2 Grenzflächen zwischen Matrix und Ausscheidung

Für die Untersuchung der lokalen Legierungsgehalte an der Grenzfläche eines  $M_{23}C_6$ -Karbids zur umliegenden Matrix wurde die Software ThermoCalc (Version 2020b) mit dem Zusatzmodul Dictra und den zugehörigen Datenbanken TCFE7.0 sowie MOBFE4 genutzt. Der Mobilitätsdatenbank fehlen kinetische Daten für das  $M_{23}C_6$ -Karbid, daher wurden für die Rechnungen folgende Werte in Abhängigkeit der Temperatur als Abschätzung angenommen [183]:

- $M[M_{23}C_6, C](T) = 0$
- $M[M_{23}C_6, Cr](T) = 3 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{-278000}{8,3145 \cdot T}\right)$
- $M[M_{23}C_6, Fe](T) = 1 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{-275000}{8,3145 \cdot T}\right)$

Aufgebaut wurde ein Modell, in dem ein  $M_{23}C_6$ -Karbid als ideal runde Ausscheidung in einer austenitischen Matrix vorliegt. Die Größe des Karbids entspricht im Durchmesser den maximal gemessenen Partikeln in den Proben der Experimente. Die Gesamtgröße der Zelle wurde so angenommen, dass die vorliegenden Phasenanteile gerade dem Gleichgewicht bei  $750^\circ\text{C}$  entsprechen. Auch die chemische Zusammensetzung von Karbid und Matrix wurden demselben Gleichgewicht entnommen, wobei hier nur Kohlenstoff und Chrom als Legierungselemente berücksichtigt wurden. Damit entspricht der Ausgangszustand der Rechnung in guter Näherung dem Ausgangszustand, welcher bei den experimentellen Wärmebehandlungen eingesetzt wurde. Da bei der Auflösung von  $M_{23}C_6$ -Karbiden eine große Menge Chrom frei wird und in der Matrix gelöst werden muss, wurde an der Grenzfläche zwischen Karbid und Matrix erlaubt, dass Ferrit nukleieren darf. In Abbildung 26 ist der Modell-aufbau schematisch gezeigt. Die Ferritnukleation kann bei hohen Chromgehalten thermodynamisch notwendig sein, da die Löslichkeit von Chrom im kubisch raumzentrierten Kristallgitter (Ferrit) deutlich größer ist als im flächenzentrierten Kristallgitter (Austenit) [15]. Bei einer Temperatur von  $1000^\circ\text{C}$  wurde die Auflösung simuliert. Die maximale Simulationszeit (=Austenitisierungszeit) betrug 8.000.000 Sekunden ( $\approx 2222$  Stunden). Die Austenitisierungszeit ist so hoch gewählt, damit auch Effekte der Homogenisierung des Austenits nach kompletter Auflösung des Karbids bewertet werden können. Für alle Chargen des X20Cr13 (1.4021) wurden die Simulation der Auflösung eines Karbids und die sich damit ergebenden Konzentrationsprofile berechnet.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Verwendeter Werkstoff

Alle drei Chargen des X20Cr13 wurden auf die chemische Zusammensetzung und die vorliegenden Gefügebestandteile untersucht. In Tabelle 3 sind die mittels Funkenspektrometrie ermittelten chemischen Zusammensetzungen der Chargen als Mittelwerte notiert. Alle Gehalte der einzelnen Legierungsbestandteile liegen innerhalb der durch die DIN EN 10088-3 [168] vorgegebenen Grenzen. Die jeweiligen Mittelwerte der Legierungselemente (ohne Kohlenstoff) wurden für die Berechnung eines Phasendiagramms mit ThermoCalc herangezogen. Alle auftretenden Phasen aufgetragen über den Kohlenstoffanteil sind in Abbildung 27 gezeigt. Der nach DIN EN 10088-3 [168] zulässige Bereich des Kohlenstoffanteils ist grau hinterlegt und die angewendeten Austenitisierungstemperaturen  $t_{ausI}$  für die Auflösung der Karbide und  $t_{aus}$  für die Kurzzeitwärmebehandlung sind ebenfalls eingezeichnet.

Eine Untersuchung der jeweilig auftretenden Phasen jeder Charge wurde unter Zuhilfenahme von Phasenmengenschaubildern durchgeführt. Abbildung 28 zeigt für jede Charge einzeln das Phasenmengendiagramm als Gegenüberstellung der Ergebnisse von MatCalc und ThermoCalc. In allen drei Fällen sind Abweichungen in den Starttemperaturen der Umwandlungen von  $\delta \rightarrow \gamma$  bzw.  $\gamma \rightarrow \alpha$  erkennbar. Da die absoluten Phasenmengen jedoch identisch sind und auch die Bildung der  $M_{23}C_6$ -Karbide (Starttemperatur und Phasenmengen) nicht voneinander abweichen, ist der direkte Vergleich der beiden Datenbanken zulässig.

Eine direkte Gegenüberstellung der verschiedenen Chargen zeigt Abbildung 29. Auch hier wurde erneut zwischen MatCalc und ThermoCalc unterschieden. Der Einfluss der verschiedenen Legierungselemente zeigt sich in leicht unterschiedlichen Verläufen der verschiedenen Matrixphasen im Phasenmengenschaubild. Die Streuung dieser Legierungselemente ist aber nicht groß genug, um eine Veränderung des Auftretens der  $M_{23}C_6$ -Karbide bezüglich der Temperatur zu verursachen. Zudem zeigen diese Berechnungsergebnisse, dass die Austenitisierungstemperaturen  $t_{ausI}$  für die Auflösung der Karbide und  $t_{aus}$  für die Kurzzeitwärmebehandlung gerade so gewählt sind, dass beide im homogenen Austenitgebiet liegen.

Die für die Beurteilung der vorliegenden Phasen im Anlieferungszustand angefertigten Gefüge-

aufnahmen mittels REM sind in Abbildung 30 gezeigt. Alle Proben zeigen ein ferritisches Gefüge mit ausgeschiedenen Karbiden. Jedoch konnte hier ein signifikant unterschiedliches Verhalten während der Präparation beobachtet werden. Die Teilbilder b) und d) der Abbildung 30 zeigen die gleiche Probe nach unterschiedlich langen Ätzzeiten. Mit Proben dieser Charge A war es nicht möglich, einen zu den Bildern f) und h) vergleichbaren Ätzangriff zu erzielen. Daher muss davon ausgegangen werden, dass in der Historie der verschiedenen Chargen auch unterschiedliche thermische oder auch mechanische Prozessschritte angewendet wurden. Dies lässt eine Vergleichbarkeit der Anlieferungszustände nicht zu und die Einstellung eines definierten Ausgangszustandes ist damit notwendig.

Charge A wurde daher eingesetzt, um einen definierten Ausgangszustand einzustellen. Erst die Chargen B und C wurden für den Aufbau der Simulation der Kurzzeitwärmebehandlung respektive deren Verifikation genutzt. Abschließend wurde zudem mit der chemischen Zusammensetzung von Charge A eine Kurzzeitwärmebehandlung durchgeführt und auch simuliert.

## 4.2 Experimentelle Wärmebehandlung

Die experimentellen Wärmebehandlungen umfassen für die Proben des X20Cr13 zunächst die Einstellung des definierten Ausgangszustandes (Lösungsglühen und Langzeitanlassen) und anschließend die Durchführung der Kurzzeitwärmebehandlungen.

### 4.2.1 Definierter Ausgangszustand

Die in Kapitel 4.1 gezeigten Unterschiede in den Gefügen der Anlieferungszustände der X20Cr13-Proben machten die Einstellung eines definierten Ausgangszustandes für alle weiterführenden Untersuchungen notwendig. Der erste Schritt hierbei ist das Lösungsglühen, um alle bestehenden Ausscheidungen aufzulösen. Die ausscheidungsfreien Gefüge der drei verschiedenen Chargen sind in Abbildung 31 gezeigt. In allen Fällen ist eine martensitische Matrix erkennbar. Als nächster Schritt wurden gezielt  $M_{23}C_6$ -Karbide durch das Langzeitanlassen über 240 h bei  $T_{anl} = 750$  °C ausgeschieden. Die daraus resultierenden definierten Ausgangszustände sind in Abbildung 32 gezeigt. Mit Hilfe dieser Gefügebilder wurden die Ausscheidungen bezüglich ihrer geometrischen Größen beurteilt. Die größten Karbide bezogen auf die Fläche eines einzelnen Karbids und den größten Durchmesser zeigten die Proben der Charge C. Hier konnten Karbide mit einem maximalen Durchmesser von  $0,839 \pm 0,122$  µm ermittelt werden. Die erfassten Karbide in den Chargen A und B waren mit einem maximalen Durchmesser von  $0,596 \pm 0,039$  µm (Charge A) und  $0,584 \pm 0,024$  µm (Charge B) vergleichbar, aber signifikant kleiner als die der Charge C. Alle einzelnen Ergebnisse der Karbidanalysen sind in Tabelle 4 gezeigt. In allen Proben wurden Karbide auf Korngrenzen und auf den Habitusebenen

des Martensits ausgeschieden. Damit erscheint das Gefüge augenscheinlich als hätte es noch eine martensitische Struktur, da aber Kohlenstoff in den Karbiden abgebunden ist, besteht die Matrix aus Ferrit.

Begleitend wurden an allen Zuständen der Proben Messungen der Ansprunghärte nach dem Abschrecken durchgeführt. Die Ergebnisse aller Härtemessungen sind in Abbildung 33 grafisch dargestellt und in Tabelle 5 dokumentiert. Von einem ursprünglich geringen Härteniveau im Anlieferungszustand zwischen 176 HV10 und 199 HV10 je nach Charge, stieg die Härte nach Lösungsglühen auf ein Maximum von circa 600 HV10. Das Tiefkühlen des ausscheidungsfreien Zustands der Charge A direkt im Anschluss zeigte keine Veränderung der Härte. Daher wurde bei den übrigen Chargen auf das Tiefkühlen verzichtet. Nach dem Langzeitanlassen, bei dem die maximal mögliche Menge an  $M_{23}C_6$ -Karbiden ausgeschieden wurde, beträgt die Härte je nach Charge zwischen 179 HV10 und 193 HV10.

Da dieser nun vorliegende Zustand als definierter Ausgangszustand gilt, wurden alle Ausscheidungen exemplarisch an Proben der Charge C detailliert charakterisiert. Durch die elektrolytische Karbidisolation war es möglich, ausschließlich die Ausscheidungen ohne umliegende metallische Matrix zu untersuchen. In Abbildung 34 ist sowohl eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Isolats als auch das Ergebnis der XRD-Untersuchungen gezeigt. Die Aufnahme mittels REM zeigt gut, dass die enthaltenen Karbide keine sphärische Form besitzen, sondern als flache Ellipsen beschrieben werden können. Diese Darstellung konnte bereits durch die Betrachtung der Aspektverhältnisse und Rundheiten (siehe Tabelle 4) gezeigt werden. Die Untersuchungen mit Hilfe des Röntgendiffraktometers zeigen, dass alle enthaltenen Karbide die Struktur eines  $M_{23}C_6$ -Karbids aufweisen (Abb. 34).

Zusätzlich durchgeführte Messungen mit energiedispersiver Röntgenanalyse unterstützen die bisherigen Ergebnisse der Charakterisierung. Die Elementverteilung zeigt hier eine Eisenbasismatrix und chromreiche Karbidisolate. Abbildung 35 zeigt exemplarisch die Ergebnisse einer EDX-Analyse für den Matrixbereich und die Karbidisolate. Als Bekräftigung von anderen Untersuchungen können diese Ergebnisse zwar herangezogen werden, ihre alleinige Aussagekraft ist jedoch begrenzt, wie mit Simulationen von Anregungsbirnen gezeigt werden konnte. Eine graphische Darstellung einer solchen simulierten Anregungsbirne ist in Abbildung 36 dargestellt. Die Tiefe, bis zu der die Elektronen in ein  $M_{23}C_6$ -Karbid eindringen können, beträgt bis zu 1  $\mu\text{m}$ . Da bisherige Messungen zeigen, dass die enthaltenen Karbide kleiner sind als diese Tiefe, ist nicht auszuschließen, dass das zur Präparation bzw. Messung genutzte amorphe Kohlenstoffpad mit in die Messung eingeflossen ist. Im Falle der Messung am Vollmaterial für die Ermittlung der Matrixzusammensetzung kommt noch hinzu,

dass unter der Probenoberfläche ein Karbid verborgen sein könnte, welches auch hier die Messung verfälscht.

Alle den definierten Ausgangszustand charakterisierenden Untersuchungen zeigen, dass nach dem Langzeitanlassen eine ferritische Matrix mit ausgeschiedenen  $M_{23}C_6$ -Karbiden besteht. Alle weiteren Experimente und Simulationen wurden daher auf Basis dieses Ausgangszustands durchgeführt.

#### 4.2.2 Experimentelle Kurzzeitwärmebehandlung

Ausgehend vom oben beschriebenen definierten Ausgangszustand wurden die Proben des X20Cr13 Kurzzeitwärmebehandlungen unterzogen, bei denen die Austenitisierungszeit als einziger Parameter variiert wurde. Das im späteren Verlauf erarbeitete Simulationsmodell wurde unter Zuhilfenahme der Charge A aufgebaut. Daher wurde an Messreihen dieser Proben die Austenitstarttemperatur ermittelt. Diese lag im Durchschnitt von fünf Versuchen bei  $934,5 \pm 5,6$  °C für die angewandte Aufheizrate von  $250 \text{ Ks}^{-1}$ .

Für alle drei Chargen gilt, dass mit steigender Haltezeit bei  $T_{aus}=1000$  °C die Härte nach dem Abschrecken stetig zunahm. Folgt ein Abschrecken auf Raumtemperatur ohne eine Haltezeit ( $t_{aus}=0$  s), zeigten die Proben der Chargen A und B eine Härte von etwa 403 HV10 bis 410 HV10. Die Proben der Charge C erreichten  $378 \pm 9$  HV10. Ab einer Austenitisierungszeit von  $t_{aus}=10$  s lag die Härte der Charge C mit  $498 \pm 5,7$  HV10 oberhalb der anderen Chargen. Bis zur maximalen Austenitisierungszeit von  $t_{aus}=60$  min zeigt Charge C stets die höheren Härtewerte. Den höchsten Härtewert mit  $579 \pm 7,7$  HV10 zeigt ebenfalls Charge C nach einer Austenitisierung für 30 min. Alle Mittelwerte der Chargen bei verschiedenen  $t_{aus}$  sind in den Tabellen 5 und 6 notiert. Eine graphische Darstellung dieser Härtewerte zeigt Abbildung 33.

Da die sich ergebende Härte direkt vom gelösten Kohlenstoffgehalt und von der Lage der Martensitstarttemperatur abhängt, wurde diese in allen Versuchen auf die in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Arten ermittelt. Aufgrund der vorherigen Härtemessungen ist zu erwarten, dass die Martensitstarttemperaturen mit steigender Austenitisierungszeit sinken. Zunächst wurde Charge A untersucht. Hier zeigten die Ergebnisse sowohl der Tangenten- als auch der Offset-Methode Verläufe in Abhängigkeit von  $t_{aus}$  mit einem un stetigen Verlauf. Zudem zeigen alle Mittelwerte dieser Auswertemethoden zum Teil große Standardabweichungen von bis zu 33 K. Um die Ergebnisse zu validieren und auf ihre Aussagekraft zu prüfen, wurden daher Auswertungen der ersten Ableitung der Längenänderung über der Temperatur durchgeführt. Der Verlauf der auf diese Weise ermittelten Martensitstarttemperaturen folgte der erwarteten stetigen Absenkung von  $410,7 \pm 19,4$  °C ohne Haltezeit bis zu  $327 \pm 6,3$  °C nach  $t_{aus}=60$  s. Gerade nach den unerwarteten Ergebnissen der ersten beiden benannten Methoden und

weil bei der Durchführung der Analyse der ersten Ableitung weitere nicht eindeutige  $\frac{d\Delta l}{dT}$ -Verläufe zu untersuchen waren, wurde die Auswertung um die Analyse der zweiten Ableitung ergänzt. Hierbei ergaben sich eindeutig zu interpretierende Verläufe und auch die Standardabweichungen zeigten nur geringere Varianzen. So gibt die letzte Auswertemethode eine Martensitstarttemperatur nach  $t_{aus}=0$  s von  $381 \pm 8$  °C an. Bei größer werdenden Haltezeiten auf Austenitisierungstemperatur sinkt  $M_s$  stetig auf einen Wert von  $315 \pm 6$  °C nach  $t_{aus}=60$  s. Alle ermittelten  $M_s$ -Temperaturen der Charge A sind in Tabelle 7 notiert.

Die Chargen B und C wurden auf gleiche Weise bezüglich ihrer Martensitstarttemperatur untersucht. Hierzu sind die Mittelwerte für alle Kurzzeitwärmebehandlungen in den Tabellen 8 und 9 dokumentiert. Der bereits zuvor erwartete stetige Abfall der  $M_s$ -Temperatur zeigte sich in diesen Untersuchungen ebenfalls nur bei der Analyse der zweiten Ableitung. Bei den anderen Auswertemethoden mussten zudem erneut hohe Standardabweichungen festgestellt werden. Für eine Versuchszeit ( $t_{aus}=5$  min, Charge C) lag die Standardabweichung nach der Analyse der ersten Ableitung bei 56,9 K. Da die Martensitstarttemperatur ein wichtiger Faktor für die spätere Bewertung des Simulationsmodells ist, war es hier von großer Bedeutung mit der Analyse der zweiten Ableitung eine Methode gefunden zu haben, die es erlaubt,  $M_s$ -Temperaturen mit geringer Standardabweichung über Dilatometerversuche ermitteln zu können.

Durch den Einsatz der Rasterelektronenmikroskopie wurden die einzelnen Zustände nach den unterschiedlichen Austenitisierungszeiten auf das Vorkommen, die Größe und die Form der Karbide untersucht. In den folgenden Abbildungen sind von jeder Charge exemplarisch Bilder zu jeder Austenitisierungszeit gegeben. Für die Charge A zeigt Abbildung 37 die Zustände von 0 s bis 60 s. Die Ergebnisse hieraus wurden zum Aufbau des Simulationsmodells genutzt. Die Abbildungen 38 und 39 zeigen die Zustände der Charge B. Abbildung 38 zeigt hierbei die Zeiten von 0 s bis 5 min und Abbildung 39 die zusätzlichen Zustände für 10 min, 30 min und 60 min. In gleicher Darstellung zeigen die Abbildungen 40 und 41 die Proben der Charge C nach den bereits genannten Austenitisierungszeiten. Insgesamt zeigen alle Chargen mit steigender Austenitisierungszeit ein vergleichbares Verhalten. Die Menge der im definierten Ausgangszustand enthaltenen ellipsenförmigen Karbide nimmt sukzessive ab und ihre Form nähert sich immer weiter einer kreisrunden an. Diese Ergebnisse werden durch die Karbidanalyse mittels digitaler Bildanalyse gestützt. In den Tabellen 10, 11 und 12 sind alle Ergebnisse der Chargen A, B und C in dieser Reihenfolge angegeben. Die gleichen Daten sind zur besseren Diskussion in den Abbildungen 42 (Charge A), 43 (Charge B) und 44 (Charge C) grafisch dargestellt. In allen Abbildungen zeigen die Graphen zu den Größen „Karbidezahl pro  $100 \mu\text{m}^2$ “ und „Flächenanteil“ eine stetige Reduzierung der jeweils betrachteten Größe. Die absolute Menge an Karbiden wird damit in direkter Abhängigkeit der Austenitisierungszeit verringert. Da

die Austenitisierungszeit mit  $T_{aus}=1000$  °C gerade so gewählt war, dass der homogene Austenit die thermodynamisch stabilste Phase darstellt, können die Ergebnisse das Auflösen von  $M_{23}C_6$ -Karbiden in Abhängigkeit der Austenitisierungsdauer gut abbilden. Die Breiten und Höhen der einzeln betrachteten Karbide nähern sich im Verlauf der Austenitisierung immer weiter an, was auch das steigende Aspektverhältnis zeigt. Dieses nimmt nach  $t_{aus}=60$  min die Maximalwerte von 0,767 (Charge B) und 0,78 (Charge C) an. Die parallel betrachtete Rundheit zeigt vor allem bei den Versuchen mit sehr kurzen Austenitisierungszeiten ( $t_{aus} \leq 10$  s) eine sehr große Streuung von bis zu 0,16. Damit kann dieser Parameter im Folgenden nicht für die Beschreibung und Bewertung der verschiedenen Zustände herangezogen werden. Da alle Proben, unabhängig der Charge, auch nach  $t_{aus}=60$  min noch vereinzelt Karbide zeigen, genügt diese Zeit nicht, um das thermodynamische Gleichgewicht einzustellen. Für einen homogenen Austenit ohne Karbide bedarf es demnach einer Haltezeit bei 1000 °C von mehr als einer Stunde.

Für die Untersuchung der Homogenität der metallischen Matrix wurden Korrosionsversuche durchgeführt. Wie in Kapitel 2.5 gezeigt, lassen lokal unterschiedliche Chromgehalte unterschiedliche Passivierungsverhalten erwarten. In Abbildung 46 sind drei gemessene Stromdichtepotentialkurven (L1-L3) der Charge C gezeigt. Diese Messungen wurden zur Ermittlung des Auflösungspotentials der Matrix für die elektrolytische Karbidisolation durchgeführt. Der rote Graph stellt den rechnerischen Mittelwert der drei Einzelmessungen dar. Nach dem manuellen Abbruch der Versuche nach dem Erreichen des Maximums wurden die Proben rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Da der auch in Abbildung 46 erkennbare Sattelpunkt des Graphen damit noch nicht erreicht war, wurden unterschiedlich stark ausgeprägte Korrosionsangriffe auf der Probenoberfläche erwartet. In Abbildung 47 sind exemplarisch Bilder nach diesen Versuchsabbrüchen von Charge B gezeigt. Die Bilder einer Zeile zeigen jeweils die gleiche Probe in unterschiedlichen Vergrößerungen. Die verschiedenen Zeilen zeigen unterschiedliche Austenitisierungszeiten ( $t_{aus}=10$  min, 30 min, 60 min). Alle Proben, die mit  $t_{aus}=10$  min austenitisiert wurden, zeigen eine Schicht auf der Probenoberfläche, die lokal an einigen Stellen Risse aufweist. Abbildung 47 b) zeigt einen solchen Riss bei einer 20.000-fachen Vergrößerung. Proben, die mit längeren  $t_{aus}$  auf 1000 °C wärmebehandelt wurden, zeigen diese Schicht nicht. Viele Proben mit  $t_{aus}=60$  min zeigen kleine Senken oder Löcher auf der Probenoberfläche, in manchen dieser Senken sind noch enthaltene Karbide erkennbar, siehe auch Abbildung 47 e). Nur die Proben mit längeren Austenitisierungszeiten  $\geq 30$  min zeigen diese beschriebenen lokalen Unterschiede im Korrosionsangriff. Daher werden diese Korrosionsversuche für eine weitere Bewertung der verschiedenen Zustände nicht herangezogen. Die Aussagekraft ist hier nicht ausreichend, um belastbare Ergebnisse zu erhalten.

Für einzelne Proben der Charge C wurden zusätzlich AES-Messungen durchgeführt, um die

chemische Zusammensetzung lokal in und in direkter Umgebung von einem Karbid zu bestimmen. Die Ergebnisse eines exemplarischen Linescans über zwei Karbide nach einer Haltezeit von  $t_{aus}=60$  s sind in Abbildung 45 gezeigt. Erkennbar sind die Verläufe für die Elemente C, Cr und Fe. Durch die große Sensitivität der Messmethode und zurückbleibendes Einbettmittel an der Probe, war eine aussagekräftige Quantifizierung der verschiedenen Elemente, vor allem des Kohlenstoffgehalts nicht möglich. Das Verhältnis der Elemente zueinander kann jedoch als Anhaltswert betrachtet werden.

## 4.3 Simulative Wärmebehandlung

Wie bereits die vorangegangenen Ergebnisse gezeigt haben, war die anfängliche Einstellung eines definierten Ausgangszustands notwendig. Daher werden auch die Ergebnisse der Simulation in die Abschnitte „Definierter Ausgangszustand“ und „Kurzzeitwärmebehandlung“ unterteilt dargestellt.

### 4.3.1 Definierter Ausgangszustand

Die experimentelle Einstellung des definierten Ausgangszustands war gleichzeitig die Vorlage der Randbedingungen für die erste Simulation. Es wurden der ausgeschiedene Phasenmengengehalt an  $M_{23}C_6$ -Karbiden und deren Größe (Breite und Höhe) nach einer Zeit von 240 Stunden bei der Anlasstemperatur von 750 °C untersucht. Besonders die ersten Minuten dieses Anlassens wurden betrachtet, um bewerten zu können, welche Karbidtypen zusätzlich zu den zu erzielenden  $M_{23}C_6$ -Karbiden ausgeschieden werden. Für die verschiedenen Chargen zeigen die Abbildung 48 (Charge A), Abbildung 49 (Charge B) und Abbildung 50 (Charge C) die genannten Ergebnisse. Der maximal ausgeschiedene Phasenmengengehalt variiert für die verschiedenen Chargen nur geringfügig zwischen mindestens 4,05 Vol.-% in Charge B über 4,24 Vol.-% in Charge A zu maximal 4,45 Vol.-% in Charge C. Die absoluten Größen (Höhe und Breite) der einzelnen Karbide weichen stärker voneinander ab. So zeigt Charge A die kleinsten Karbide mit einer gemittelten Breite von 289,38 nm und Höhe von 675,85 nm. Die nächstgrößeren Karbide mit einer Höhe von 853,61 nm und einer Breite von 365,49 nm werden in Charge B ausgeschieden. In Charge C werden der Simulation folgend die größten Karbide mit einer Höhe von 937,06 nm und einer Breite von 401,22 nm ausgeschieden.

Alle Simulationsergebnisse (vgl. Abb. 48 bis 50) ungeachtet der Charge zeigen beim Beginn der Ausscheidung, während des Erwärmens auf 750 °C das Auftreten von weiteren Karbidtypen neben den  $M_{23}C_6$ -Karbiden. Zeitgleich zu den  $M_{23}C_6$ -Karbiden werden Karbide vom Typ  $M_7C_3$  ausgeschieden. Diese nehmen über den zeitlichen Verlauf einen signifikanten Phasenvolumengehalt

von bis zu 3 Vol.-% an. Das Maximum wird bereits nach höchstens drei bis sechs Minuten und damit vor Erreichen der Maximaltemperatur von 750 °C erreicht. Danach fällt der Phasenvolumengehalt der  $M_7C_3$ -Karbide wieder ab und parallel dazu steigt der Anteil an  $M_{23}C_6$ -Karbiden an. Demnach ist hier die klassische Evolution von Karbiden über verschiedene Strukturen zu beobachten. In allen Chargen ist zudem die Ausscheidung von geringen Mengen ( $\leq 0,1$  Vol.-%)  $M_3C_2$ -Karbiden erkennbar. Da die Mengen derart gering sind und auch die Zeit des Bestehens nur wenige Sekunden bis zu einer Minute beträgt, werden diese als nicht signifikant für die weitere Ausscheidungskinetik bewertet.

Alle Simulationsergebnisse zeigen nach Abschluss des Langzeitanlassens für 240 h bei 750 °C ausschließlich  $M_{23}C_6$ -Karbide, die bis zu ihrem maximal möglichen, thermodynamisch stabilen Phasenvolumengehalt ausgeschieden wurden und über den Großteil der Anlassdauer an Größe zugenommen haben. Damit besteht auch hiermit, analog zu den durchgeführten Experimenten, ein definierter Ausgangszustand, der für alle weiteren Kurzzeitwärmebehandlungen als Basis genutzt wird.

### 4.3.2 Kurzzeitwärmebehandlung

Ausgehend von dem zuvor beschriebenen definierten Ausgangszustand wurde die Simulation so weitergeführt, dass eine Kurzzeitwärmebehandlung vergleichbar zu Kapitel 3.3.2 abgebildet wurde. Hier unterscheiden sich die Ergebnisse deutlicher voneinander als in dem ersten Simulationsabschnitt. Untersucht wurden vor allem die benötigten Zeiten, um bei gegebener  $T_{aus}=1000$  °C alle im ersten Schritt ausgeschiedenen Karbide aufzulösen und die enthaltenen Legierungselemente in Lösung zu bringen. In Charge A, welche im definierten Ausgangszustand die kleinsten Karbide aufwies, wird eine Zeit von  $t_{aus} \approx 25,5$  min benötigt, um den gesamten Phasenvolumengehalt von  $M_{23}C_6$ -Karbiden zu lösen. Erkennbar ist dies in Abbildung 51. Die oberen beiden Bilder zeigen die Abnahme des Phasenanteils und die Verringerung der Breite und Höhe der einzelnen Karbide. Die unteren Bilder stellen den Gehalt der verschiedenen Legierungselemente C und Cr sowie Mn, Ni und Si im Austenit bei  $T_{aus}$  in Abhängigkeit der Haltezeit dar. Wie erwartet steigen vor allem die Gehalte an C und Cr mit Abnahme des Phasengehalts an  $M_{23}C_6$ -Karbiden stetig an. Zum Zeitpunkt der vollständigen Lösung aller Karbide erreichen die Legierungsgehalte das jeweilige Maximum, was gleichbedeutend mit der globalen chemischen Zusammensetzung in Tabelle 3 ist.

Die gleichen Simulationsergebnisse sind für die Berechnungen der Charge B in Abbildung 52 gezeigt. Schon im definierten Ausgangszustand zeigte diese Charge Karbide mit größeren geometrischen Abmessungen (Breite und Höhe) als die der Charge A. Bei Untersuchung der Auflösung dieser größeren Karbide wird deutlich, dass es hier daher längerer Haltezeiten bedarf, um den gesamten Phasenvolumengehalt zu lösen. So sinkt der Phasengehalt an  $M_{23}C_6$ -Karbiden bei einer

Austenitisierung mit  $T_{aus}=1000$  °C nach etwa 35,7 min auf Null. Analog dazu wird die gleiche Zeit benötigt, um alle Legierungselemente im Austenit in Lösung zu bringen.

Der definierte Ausgangszustand für Charge C zeigte die größten Karbide. Daher wurde hier eine noch größere Haltedauer erwartet, bis der gesamte Phasenvolumengehalt aufgelöst sein wird. Die Simulationsergebnisse sind hierzu in Abbildung 53 gezeigt. Der Phasenanteil der  $M_{23}C_6$ -Karbide sinkt in vergleichbarer Zeit, wie bei den zuvor beschriebenen Zeiten der Charge B. Bei gleichzeitiger Untersuchung der Größe der Karbide wird jedoch deutlich, dass hier auch nach der maximalen Haltezeit von  $t_{aus}=60$  min noch kleine Karbide enthalten sind. Die genaue Analyse des Phasenanteils bestätigt diese Beobachtung. Auch nach einer Stunde Austenitisierung mit  $T_{aus}=1000$  °C sind laut Simulation noch  $1,16 \cdot 10^{-4}$  Vol.-%  $M_{23}C_6$ -Karbide enthalten. Daher ist auch zu diesem Zeitpunkt noch nicht die gesamte Menge an Legierungselementen im Austenit gelöst. Für eine vollständige Auflösung aller Karbide und einer Bereitstellung aller Legierungselemente für die Lösung im Austenit bedarf es Haltezeiten, die länger sind als die hier berechnete. Vergleichbare Ergebnisse zeigte bereits die Untersuchung der experimentellen Kurzzeitwärmebehandlung der Charge C in Kapitel 4.2.2.

Das Simulationsmodell der Software MatCalc ist so aufgebaut, dass es globale Veränderungen anzeigen kann. Für eine lokale Betrachtung der Grenzfläche zwischen einem  $M_{23}C_6$ -Karbid und der umliegenden metallischen Matrix wurden weiterführende Simulationen mit Dictra durchgeführt. Untersucht wurde die sich verändernde chemische Zusammensetzung entlang einer radialen Linie ausgehend vom Mittelpunkt eines Karbids. Damit können die einzelnen Elementverläufe für Kohlenstoff und Chrom in Abhängigkeit der Entfernung zu diesem Mittelpunkt bewertet werden. Zeitgleich kann so auf die Größe des Karbids geschlossen werden. Alle Ergebnisse hierzu sind unterteilt in die verschiedenen Chargen in den Abbildungen 54 (Charge A), 55 (Charge B) und 56 (Charge C) gezeigt. Die jeweils in der oberen Zeile angegebenen Verläufe zeigen den Kohlenstoffgehalt, die beiden unteren Graphen zeigen dazu den Chromgehalt jeweils zu unterschiedlichen Zeiten. Der Verlauf der Kohlenstoffverteilung zeigt nach 60 s simulierter Haltezeit bei  $T_{aus}=1000$  °C einen herabgesenkten Gehalt direkt an der Grenzfläche zwischen Karbid und umliegender Matrix. Gerade am Übergang vom Karbid zum umliegenden Austenit wurde erlaubt, dass Ferrit nukleieren kann, wenn es thermodynamisch notwendig ist, um das Karbid zu lösen. Da Ferrit eine deutlich geringere Kohlenstofflöslichkeit aufweist, ist mit diesem C-Verlauf die Existenz eines Ferritsaums gekennzeichnet. Die Verläufe des Kohlenstoffgehalts nach längeren Haltezeiten zeigen diese lokal niedrigen Gehalte nicht. Im umliegenden Austenit zeigt sich eine lokale Kohlenstoffhöhung in direkter Nähe zum Karbid, die nicht größer als 0,05 Ma.-% ist und mit zunehmendem Abstand zur Ausscheidung stetig verringert wird, bis eine homogene Kohlenstoffverteilung erreicht ist. Nach einer Simulationszeit von  $t_{aus}=3600$  s zeigen die Ergebnisse einen Kohlenstoffgehalt von ca. 0,2 Ma.-%, unabhängig vom Abstands zum

Karbidmittelpunkt. Demnach wurde das Karbid vollständig gelöst und der Austenit zeigt den globalen Kohlenstoffgehalt. Alle drei Chargen zeigen einen vergleichbaren Verlauf der Kohlenstoffverteilung für die verschiedenen Zeiten. Einzig die Breite des entstehenden Ferritbereichs variiert minimal zwischen  $0,5\ \mu\text{m}$  (Charge C) und  $0,7\ \mu\text{m}$  (Charge A und B). Der Verlauf des Chromgehalts verhält sich analog zum Kohlenstoffverlauf. Zu Beginn weist das  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbid einen Chromgehalt von fast 70 Ma.-% auf. Dieser nimmt im Verlauf der Simulation zum Rand des Karbids zu und fällt an der Grenzfläche des Karbids zur umliegenden Matrix schnell ab. Der bereits zuvor beschriebene erkennbare Ferritsaum wird durch den Verlauf des Chromgehalts bei  $t_{aus}=60\ \text{s}$  bestätigt. Hier zeigt sich ein lokaler Anstieg des Chromgehalts. Im weiteren zeitlichen Verlauf stellt sich auch hier der globale Chromgehalt der jeweils betrachteten Charge als homogene Verteilung ein.

Wie in Kapitel 3.5.4 beschrieben, wurde der Simulation der Kurzzeitwärmebehandlung eine Simulation eines Anlassens bei niedrigen Temperaturen ( $180\ \text{°C}$ ) angeschlossen. Da MatCalc für einen solchen Anlassprozess keine weiteren Veränderungen der Phasenmengen und -zusammensetzungen angibt, wird auf eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse verzichtet. Die vorliegenden Phasengehalte können den bereits zuvor gezeigten und beschriebenen Abbildungen 51, 52 und 53 entnommen werden. Die Tatsache, dass hier keine verändernden Ergebnisse ermittelt wurden, bestätigt zudem, dass eine Probenpräparation mit Warmeinbettmittel (vgl. Kapitel 3.2.1) die nach dem Austenitisieren eingestellten mikrostrukturellen Zustände nicht signifikant verändert. Damit können die experimentell ermittelten Größen wie Karbidgröße, -form und -gehalt als Zustand bei erhöhter Temperatur angenommen werden und direkte Rückschlüsse auf das Verhalten (Wachstum und Auflösung) der Karbide bei Austenitisierungstemperatur sind zulässig.

## 5 Diskussion

Alle in dieser Arbeit durchgeführten Experimente und Berechnungen verfolgten das Ziel, die Vorgänge der Auflöse- und Bildungskinetik metastabiler Gefügestände von martensitischen nichtrostenden Stählen während einer Kurzzeitwärmebehandlung besser zu verstehen. Bisher ist nur wenig darüber bekannt, ob die ablaufenden mikrostrukturellen Vorgänge mit denen einer konventionellen Wärmebehandlung über mehrere Stunden vergleichbar sind. Mit dem in dieser Arbeit aufgebauten Simulationsmodell, welches parallel zu den experimentellen Wärmebehandlungen aufgebaut und verifiziert wurde, wird ein erster Beitrag dazu geleistet, die Vorgänge besser zu verdeutlichen.

Als zwei besonders wichtige Größen im Bezug auf die Bewertung einer Kurzzeitwärmebehandlung und die ablaufenden Veränderungen wurden die Phasenmengen an  $M_{23}C_6$ -Karbiden und die Lage der Martensitstarttemperatur identifiziert. Gerade letztere ist nicht in allen Fällen sicher zu bestimmen. Daher wird zunächst auf das in dieser Arbeit neu entwickelte Verfahren zur Bestimmung der  $M_S$ -Temperatur anhand der Messergebnisse eines Versuchs im Abschreckdilatometer eingegangen. Anschließend werden die Ergebnisse der Experimente und der Simulationen gegenübergestellt. Auch hier liegt der Fokus auf den enthaltenen  $M_{23}C_6$ -Karbiden und der  $M_S$ -Temperatur.

Durch zusätzliche lokale Untersuchungsmethoden, die teilweise in dieser Arbeit durchgeführt und teilweise durch Literaturrecherchen herangezogen wurden, können zudem Aussagen über lokale Vorgänge an den Grenzfläche der metastabilen Gefügestände getroffen werden. Abschließend werden die Möglichkeiten einer industriellen Anwendung des gewonnenen Wissens und des Simulationsmodells dargestellt.

Viele der vorgestellten Vorgänge bedingen sich gegenseitig, dennoch ist die Unterscheidung von realen ablaufenden Vorgängen, die Möglichkeit der messtechnischen Erfassung dieser und die Berechnung durch computergestützte Simulation stets zu beachten.

## 5.1 Einfluss der Analysemethode bei Dilatometerversuchen auf die Lage der Martensitstarttemperatur

Versuche mit einem Abschreckdilatometer können eingesetzt werden, um die Martensitstarttemperatur zu bestimmen. Die hierfür eingesetzten Methoden wurden in Kapitel 3.3.3 detailliert beschrieben. Wie die Tabellen 7 bis 9 zeigen, haben die verschiedenen Auswertungen signifikant unterschiedliche Ergebnisse geliefert. Für eine Bewertung der Methoden zur  $M_S$ -Ermittlung muss der exakte Verlauf der gemessenen Längenänderung in Abhängigkeit der Temperatur untersucht werden. Der ideale Verlauf dieser Kurve ist nicht in jeder realen Messkurve sichtbar [176]. In vielen Fällen zeigt die Kurve Abweichungen vom Idealverlauf, die verschiedene Ursachen aufweisen [184–186]. Zwei in der Literatur häufig detektierte Phänomene werden im Folgenden vorgestellt.

In der Literatur wird vielfach von einem sogenannten *Splitting-Phänomen* berichtet, welches es deutlich erschwert, einen einzelnen Punkt im Verlauf der Längenänderung als Martensitstarttemperatur zu definieren [185, 186]. Abbildung 57 zeigt eine schematische Darstellung des Splitting-Phänomens, wie es in Dilatometerkurven der Längenänderung auftritt. Hier ist zu erkennen, dass die Kurve der Längenänderung mehr als nur ein erwartetes Minimum aufweist, das mit zum Beispiel der Tangentenmethode [171] als  $M_S$  bestimmt werden kann. Es wird ein Punkt  $M_{SII}$  gezeigt, der bei höheren Temperaturen bereits eine Abweichung der Messwerte von der Tangente liefert. Ein Wachstum der Probe nach  $M_{SII}$  ist jedoch nicht erkennbar und damit kann an diesem Punkt nicht die reale Martensitstarttemperatur liegen. Für den betrachteten Fall liefert  $M_{SI}$  die reale  $M_S$ -Temperatur des Werkstoffs [186]. Ein Charakteristikum des Splitting-Phänomens ist daher, dass die Steigung der Längenänderung vor  $M_{SII}$  und im Bereich zwischen  $M_{SI}$  und  $M_{SII}$  in erster Näherung identisch ist und eine Zunahme der Längenänderung erst bei  $T \leq M_{SI}$  auftritt [186]. In [78, 186] wird das Auftreten von  $M_{SII}$  und damit des Splitting-Phänomens auf die Ausscheidung von Karbiden während des Abkühlens zurückgeführt. Die Versuche, die zu dieser Begründung führten, wurden mit einer Abkühlrate von  $-50 \text{ K s}^{-1}$  durchgeführt [186]. In den Versuchen dieser Arbeit lag die Abkühlrate bei mindestens  $-121,25 \text{ K s}^{-1}$  (vgl. Kapitel 3.3.2). Damit steht während des Abkühlprozesses deutlich weniger Zeit für mögliche Ausscheidungen zur Verfügung. Zudem enthielten die meisten in [186] untersuchten Legierungen größere Mengen an Legierungselementen. Vor allem die Gehalte an Kohlenstoff in den Legierungen X60CrMoV14 und X45CrMoV14 übersteigen den C-Gehalte des X20Cr13 deutlich [186]. Somit steht nicht nur eine geringere Zeit sondern auch eine geringere Triebkraft [20] für die Ausscheidung von Karbiden während der Abkühlphase zur Verfügung. In der gleichen Untersuchung wurde auch der Werkstoff X30Cr13 näher untersucht. *García de Andrés et al.* konnten dabei kein Splitting Phänomen nachweisen und führen auch das auf den geringeren Gehalt an Kohlenstoff zurück [186].

Auch *Marcuci et al.* [185] untersuchten mit den Stählen ASTM 420A (X45Cr13) und ASTM440C (X105CrMo17) ähnliche Werkstoffe wie den X20Cr13. In der vorgestellten Arbeit wurden Abkühlraten von bis zu  $500 \text{ K s}^{-1}$  umgesetzt [185]. Sie detektierten in ihren Versuchen auch das Splitting-Phänomen, jedoch nur mit Austenitisierungstemperaturen, die nicht im Bereich des homogenen Austenits liegen. Daher schlussfolgerten sie, dass das Splitting-Phänomen vor allem von der Verteilung von Kohlenstoff in der Matrix des Austenits abhängig ist. Bei höheren Austenitisierungstemperaturen ist der Austenit homogener. Je homogener der Austenit, desto kleiner das Splitting-Phänomen. Bei sehr hohen Temperaturen tritt das Phänomen gar nicht auf. Zusammengefasst tritt das Splitting-Phänomen nach *Marcuci et al.* bei ungleich verteiltem Kohlenstoff in der Matrix oder beim Vorhandensein von Karbiden auf [185]. In den vorliegenden Versuchen, vgl. Kapitel 3.3.2 und auch beispielhaft Abbildung 24, wurde jedoch in keinem Experiment ein solches Splitting-Phänomen identifiziert. Daher wird davon ausgegangen, dass die von *Marcuci et al.* beschriebenen Kohlenstoffgradienten größer sein müssen als die in dieser Arbeit vorliegenden, um ein Splitting-Phänomen zu verursachen.

Das zweite häufig benannte Phänomen ist das sogenannte *Slow-Start-Phänomen* [177, 184]. Allgemein bezeichnet auch dieses Phänomen eine frühzeitige Abweichung von einer angelegten Tangente. Ein Slow-Start zeichnet sich durch eine kontinuierliche Änderung der Steigung aus. In Abbildung 58 ist ein solches Slow-Start-Phänomen schematisch gezeigt. Der Verlauf der Längenänderung weicht mit geringer werdendem Abstand zur theoretischen  $M_S$ -Temperatur immer weiter vom idealen Verlauf ab. *Sourmail und Smanio* diskutieren in ihrer Arbeit drei verschiedene mögliche Erklärungen für einen Slow-Start [184]. Die erste Möglichkeit für das Auftreten des Phänomens sehen sie in einer Differenz der lokalen chemischen Zusammensetzung. Ihren Untersuchungen zufolge kann dies aber nur geringe Abweichungen von maximal 4 K erklären. Eine weitere mögliche Ursache für einen Slow-Start könnte nach [184] eine unterschiedliche Korngröße des ursprünglichen Austenits sein. Aber auch dieser Ansatz kann nur ursächlich für eine Abweichung von 4 bis 5 K sein. Als letzte Möglichkeit benennen sie einen auftretenden Temperaturgradienten innerhalb der Probe. *Sourmail and Smanio* haben Versuche mit mehreren Thermoelementen auf einer Probe durchgeführt und konnten damit eine Abweichung in den resultierenden  $M_S$ -Temperaturen innerhalb einer Probe von 5 bis 10 K messen [184]. Die Enden der Probe sind in jedem Fall zuerst umgewandelt. Alle diese drei Faktoren können jedoch nur Abweichungen zwischen zwei vermeintlich auftretenden  $M_S$ -Temperaturen von bis zu 10 K erklären. In der vorliegenden Arbeit wurden Abweichungen von bis zu 100 K und mehr zwischen den verschiedenen Auswertemethoden und Standardabweichungen von bis zu 63 K gemessen (siehe Ergebnisse der Charge C mit  $t_{\text{aus}}=10 \text{ min}$ , Tabelle 9). Damit übersteigen auch die in dieser Arbeit ermittelten Abweichungen die Grenzbereiche der soeben beschriebenen Erklärungsansätze durch [184].

Eine weitere Auffälligkeit, die von *Sourmail und Smanio* dokumentiert wurde, ist, dass das Phänomen nicht reproduzierbar ist [184]. Außerdem ist eine genaue Beschreibung der Hintergründe des Slow-Start-Phänomens sehr schwierig und bisher in der Literatur noch nicht abschließend geklärt [176, 184]. *Sourmail and Smanio* stellen die These auf, dass am ehesten Bedingungen des Wärmeaustausches ursächlich für einen Slow-Start sein können [184]. Also wären weder die Probe noch die Geometrie dieser am Slow-Start Phänomen beteiligt, sondern in erster Linie sind die Abkühlbedingungen dafür verantwortlich. Unter diesen Umständen soll auch auf die Verwendung der Offset-Methode nach *Yang und Badeshia* [172] verzichtet werden, da diese Methode sehr sensitiv auf erste Änderungen in der Abkühlkurve reagiert und so zu fehlerhaften Auswertungen führt [184]. Auch *Kamyabi-Gol et al.* [176] konnten in einer anderen Arbeit nachweisen, dass die Offset-Methode [172] häufig zu hohe Ergebnisse liefert. Sie verweisen als Begründung auf die Ermittlung des Offsets, hier würden zwar einige Legierungselemente mit deren spezifischen Gitterverzerrungen berücksichtigt, jedoch sind nicht alle möglichen Legierungselemente wie zum Beispiel Kupfer enthalten. Außerdem merken sie an, dass die manuell anzulegende Tangente eine weitere Fehlerursache ist [176]. In früheren Arbeiten untersuchten *Kamyabi-Gol et al.* die Genauigkeit der Methode nach der ersten Ableitung zur Bestimmung von  $M_S$  [176, 177] im Vergleich zu mathematischen Modellen zur unabhängigen Quantifizierung von Phasenmengen in verschiedenen Phasenumwandlungen. Hierbei konnten sie zeigen, dass diese Ablesemethode gut übereinstimmende Werte für  $M_S$  ergibt. Allerdings gelten diese Erkenntnisse auch nur, wenn die Messwerte keinen Slow-Start aufweisen.

Bezogen auf mögliche auftretende Abweichungsphänomene und die Wahl der Analysemethode zur Ermittlung der  $M_S$ -Temperatur in dieser Arbeit gelten daher folgende Schlussfolgerungen:

- Ein Splitting-Phänomen konnte in keinem Versuch dieser Arbeit nachgewiesen werden, auch die dafür notwendigen Bedingungen nach *García de Andrés et al.* [186] bestanden zu keinem Zeitpunkt.
- Ein Großteil der Versuche zeigte das Slow-Start-Phänomen, was dazu führt, dass die Tangentenmethode [171], die Offset-Methode [172] und auch die Ableitungsmethode zur Analyse der ersten Ableitung  $\frac{d\Delta l}{dT}$  [176, 177] keine belastbaren Ergebnisse liefern und nicht zur Auswertung herangezogen werden sollten.

Die zuvor genannten Schlussfolgerungen machten die Entwicklung einer neuen Methode der Auswertung notwendig, um dennoch belastbare Ergebnisse für die  $M_S$ -Temperatur ermitteln zu können. Die in dieser Arbeit entwickelte und erstmals angewendete Methode der Analyse der zweiten Ableitung der Längenänderung  $\frac{d^2\Delta l}{dT^2}$  (vgl. Abbildung 25, Kapitel 3.3.3) reagiert nicht so sensitiv auf kleine Veränderungen durch Messungenauigkeiten oder das Slow-Start-Phänomen wie die Analyse der ersten Ableitung  $\frac{d\Delta l}{dT}$  nach [176, 177], da nicht direkt die Steigung des Graphen, sondern die Änderung dieser

Steigung betrachtet wird. Durch die Ableitung einer Funktion wird diese im Grad ihres Polynoms reduziert, damit einhergehend wird die Anzahl der enthaltenen Extremstellen verringert und somit wird die zu untersuchende Kurve geglättet. Anders formuliert, werden Störgrößen, die zum Beispiel durch Messungenauigkeiten oder aber durch das Auftreten eines Slow-Start-Phänomens indiziert sind, minimiert. Wie weiter oben beschrieben ist, führt ein Slow-Start zu einer langsamen Volumenzunahme, die nicht ausschließlich der Martensitbildung zugeordnet werden kann. Wird in einem solchen Fall nur die Steigung des Graphen betrachtet, wird  $M_S$  bei zu hohen Temperaturen definiert. Erst der Einsatz der Analyse der zweiten Ableitung liefert statistisch valide Ergebnisse. Dies ist sehr deutlich an dem direkten Vergleich in Abbildung 25 ersichtlich. Eindeutig kann hier der große Unterschied von über 100 K zwischen der Auswertung über die erste bzw. zweite Ableitung nachvollzogen werden.

In der Literatur werden für den hier untersuchten Werkstoff X20Cr13 Martensitstarttemperaturen von 300 °C [187] bis 253 °C [188] angegeben. Diese beziehen sich stets auf eine Abschreckung aus dem einphasigen Austenitgebiet, also auf einen Zustand, der keine Ausscheidungen mehr aufweist. Dem kommen aus dieser Arbeit die Versuche von Charge B mit  $t_{\text{aus}}=60$  min am nächsten. Hierbei wurde mit der Methode der Analyse der zweiten Ableitung eine  $M_S$ -Temperatur von  $278 \pm 7,3$  °C bestimmt (vgl. Tabelle 8). Damit ist in der vorliegenden Arbeit eine Methode entwickelt worden, die mit der Literatur vergleichbare Ergebnisse liefert und zudem die möglichen Fehler durch einen Slow-Start minimiert. In den folgenden Kapiteln sind alle genannten  $M_S$ -Temperaturen mit der neu entwickelten Methode der Analyse der zweiten Ableitung bestimmt, wenn es nicht explizit anders angegeben ist.

## 5.2 Gegenüberstellung von Experiment und Simulation

Die Bewertung der Simulationsergebnisse wird differenziert betrachtet. Zunächst wird auf die Ausscheidung der Karbide während des Langzeitanlassens eingegangen. Mit diesem Anlassen bei  $T_{\text{anl}}=750$  °C für 240 h wurde der definierte Ausgangszustand eingestellt und zugleich wurden diese ersten Wärmebehandlungen genutzt, um das Simulationsmodell mit MatCalc aufzubauen und zu validieren. Im weiteren Verlauf wird die Auflösung der Karbide während einer Kurzzeitwärmebehandlung bei  $T_{\text{aus}}=1000$  °C detailliert analysiert. Hierbei wird ein besonderer Fokus auf die zurückbleibenden Phasenmengen und die sich ergebende Martensitstarttemperatur gelegt.

### 5.2.1 Simulation der Karbidausscheidung während des Langzeitanlassens

Während des Ausscheidens der Karbide, was in diesem Fall dem Einstellen des definierten Ausgangszustands entspricht, sind zwei Phasen zu unterscheiden, die in Anlehnung an die Stadien der Keimbildung in Kapitel 2.3.1 untersucht werden. Die Simulationsergebnisse in den Abbildungen 48 bis 50 zeigen

erste Phasenmengen von  $M_xC_y$ -Ausscheidungen bereits nach einer Inkubationszeit von weniger als 2 s ( $\approx 0,0006$  h). Die Keimbildung selbst (1. Stadium des Ausscheidungsprozesses [19, 72, 73]) kann mit diesen Simulationsergebnissen nicht differenziert betrachtet werden, jedoch ist sie indirekt durch die Zunahme des Phasenanteils abgebildet.

Bei allen untersuchten Chargen werden laut der Simulation Anteile von  $M_3C_2$ -,  $M_7C_3$ - und  $M_{23}C_6$ -Karbiden ausgeschieden (vgl. Abbildungen 48 bis 50). Wie aus den thermodynamischen Berechnungen im Gleichgewicht hervorgeht (Abbildung 27), ist im betrachteten Legierungssystem des X20Cr13 das  $M_{23}C_6$ -Karbid die angestrebte Karbidform zur Minimierung der Gibbs-Energie. Dass beim Ausscheidungsprozess bei  $T_{amt}=750$  °C neben diesen  $M_{23}C_6$ -Karbiden auch die zusätzlich genannten Karbide eine Zeit lang ( $\leq 1$  h) bestehen bleiben, liegt an der Diffusionsgeschwindigkeit der beteiligten Substitutionselemente (hier Chrom) [96]. Verdeutlicht wird dieser Zusammenhang zusätzlich durch die Betrachtung der Verhältnisse der karbidbildenden Elemente innerhalb der verschiedenen Ausscheidungstypen. Bezogen auf die zuvor genannten Karbide ergeben sich folgende M/C-Verhältnisse:

- $M_3C_2$ : M/C = 1,5
- $M_7C_3$ : M/C = 3,5
- $M_{23}C_6$ : M/C = 3,8

Die Anteile von Eisen und auch Chrom nehmen mit der oben dargestellten Reihenfolge zu. Zeitgleich werden immer mehr Fe-Atome durch Cr-Atome ersetzt [88, 94]. Da die Gesamtenergie des Systems schnellstmöglich reduziert werden soll, werden zunächst Karbide gebildet, die zwar nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen, jedoch durch die Ausscheidung bereits die Gibbs-Energie reduzieren und als Zwischenstufe für die in-situ-Ausbildung von  $M_{23}C_6$ -Karbiden dienen können [15, 88, 93]. Diese in-situ-Umwandlungen sind in den Ergebnissen der Simulation erkennbar durch nur minimale Anteile von bestehenden  $M_3C_2$ -Karbiden (vgl. Abbildungen 48 bis 50), die den soeben beschriebenen Vorgängen folgend, direkt in  $M_7C_3$ -Karbide umwandeln. Auch diese wiederum dienen als Vorstufe für die thermodynamisch stabilen  $M_{23}C_6$ -Karbide im betrachteten Temperaturbereich. Demnach zeigen die Simulationsergebnisse sowohl die ersten beiden Stadien des Karbidausscheidungsprozesses nach [72, 73], als auch die von [15, 88, 93] beschriebenen in-situ-Umwandlungen der verschiedenen Karbidtypen. *Bjärbo und Hättestrand* konnten das Wachstum von  $M_{23}C_6$ -Karbiden zu Lasten von  $M_7C_3$ -Karbiden ebenfalls in einem Stahl der Güte Fe-10,5Cr-0,14C experimentell und durch computergestützte Simulation nachweisen und führten diese Vorgänge auf den Konzentrationsunterschied innerhalb der Ausscheidungen und die damit bestehende Potentialdifferenz zurück [189]. Der Phasenvolumengehalt der  $M_{23}C_6$ -Karbide nimmt während der Ausscheidung und der in-situ-Umwandlung stetig zu, bis der Gleichgewichtsphasenvolumengehalt erreicht ist. Für

die betrachteten Chargen stellen sich nach Berechnungen mit MatCalc folgende Phasenmengen an Karbiden bei  $T_{ant}=750$  °C ein: 4,2 Vol.-% (Charge A), 4,1 Vol.-% (Charge B) und 4,5 Vol.-% (Charge C) (vgl. Abbildungen 48 bis 50). Gleiche Werte sind den Berechnungen im thermodynamischen Gleichgewicht, siehe auch Abbildung 29 und Kapitel 4.3.1, zu entnehmen. Die Ergebnisse zeigen hier keinen signifikanten Unterschied zwischen den Berechnungen mit MatCalc und denen mit ThermoCalc, was eine Vergleichbarkeit der thermodynamischen Datenbanken zulässt. Damit ist es auch möglich, die im späteren Verlauf durchgeführten Berechnungen mit Dictra (ThermoCalc-Datenbank) denen von MatCalc anzuschließen und eine gemeinsame Analyse durchzuführen. Sind die maximal möglichen Phasenmengen in den jeweils betrachteten Systemen ausgeschieden, bestehen keine weiteren Ausscheidungen mit anderem Typ in der metallischen Matrix. Durch die in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Vorgänge während der Ostwald-Reifung wachsen die bestehenden  $M_{23}C_6$ -Karbide immer weiter an [3, 15, 20, 72], wobei der Phasengehalt konstant bleibt.

Nach der Anlassedauer von  $t_{ant}=240$  h ist der definierte Ausgangszustand eingestellt. Die im Gefüge bestehenden Karbide wurden mit den in Kapitel 3.4 dargestellten Methoden charakterisiert und den Ergebnissen der Simulation gegenübergestellt. Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie (vgl. Abbildung 34) zeigten, dass auch in den Laborproben nach dem Langzeitanlassen ausschließlich  $M_{23}C_6$ -Karbide enthalten sind. Für eine abschließende Bewertung der Simulationsergebnisse bezüglich der Karbidausscheidung werden in Tabelle 13 die durchschnittlichen Flächeninhalte der Karbide und das zugehörige Aspektverhältnis je Charge gezeigt. Vorangegangene Untersuchungen mit Proben der Charge A lieferten die Daten zum Aspektverhältnis von 0,42817071 (= shape factor, siehe auch Kapitel 3.5.2), der für das Simulationsmodell in MatCalc verwendet wurde. Im Verlauf dieser Arbeit wurden weitere Versuche mit Proben der gleichen Charge durchgeführt, daher ergibt sich als experimentell bestimmter Mittelwert ein abweichender Wert von 0,571 für das Aspektverhältnis. Die Karbidflächeninhalte zeigen eine gute Vergleichbarkeit mit einer Differenz von  $0,06 \mu m^2$ . Für die zur Validierung eingesetzten Chargen B und C weichen sowohl die Flächeninhalte als auch die Aspektverhältnisse weiter voneinander ab. Für Charge B besteht eine Abweichung von  $0,16 \mu m^2$  und für die Proben der Charge C zeigen die Simulationsergebnisse durchschnittliche Karbidflächeninhalte, die bis zu  $0,1 \mu m^2$  größer sind als die experimentell ermittelten Flächeninhalte der Karbide, siehe auch Tabelle 13. Der Grund hierfür liegt in der vereinfachenden Annahme, dass ein Simulationsmodell innerhalb eines Legierungssystems chargenübergreifend Gültigkeit besitzt.

Schon die geringen Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung der drei untersuchten Chargen, wie sie in Tabelle 3 erkennbar sind, resultieren in messbaren Differenzen zwischen den Ergebnissen der Simulation und der Laborergebnissen. Die betrachteten  $M_{23}C_6$ -Karbide enthalten zu

großen Teilen Chrom und Kohlenstoff, wie es bereits in Kapitel 2.3.3 erläutert wurde. Daher wurden zusätzliche Berechnungen mit MatCalc unter Variation dieser Legierungselemente durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 59 (Variation von Kohlenstoff und Chrom) und Abbildung 60 (Variation von Nickel und Mangan) gezeigt. Das Legierungselement Silizium wurde hierbei nicht weiter betrachtet, da es in  $M_{23}C_6$ -Karbiden nicht löslich ist [190, 191]. Die Berechnungsergebnisse zeigen, dass von den betrachteten Legierungselementen ausschließlich Kohlenstoff einen Einfluss auf die Phasenmenge an  $M_{23}C_6$ -Karbiden aufweist. Bei einer Variation des C-Gehalts zwischen 0,18 Ma.-% und 0,21 Ma.-%, was einen signifikant kleineren Bereich beschreibt als nach DIN für diesen Stahl zulässig ist (vgl. Tabelle 2) [168], ändert sich der maximale Phasenvolumengehalt an  $M_{23}C_6$ -Karbiden von 3,9 Vol.-% ( $c_C=0,18$  Ma.-%) bis zu 4,6 Vol.-% ( $c_C=0,21$  Ma.-%). Da Chrom in der betrachteten Gehaltsspanne keine signifikanten Änderungen der Phasenmengen hervorruft, kann Kohlenstoff als dominierende Größe identifiziert werden. Durch weitere Zugabe von Kohlenstoff wird der maximale Phasenvolumengehalt an  $M_{23}C_6$ -Karbiden weiter angehoben. Bis zu einem maximal möglichen Gehalt, der durch die Menge an karbidbildenden Legierungselementen begrenzt ist. Diese Ergebnisse zeigen, wie wichtig das Wissen der exakten chemischen Zusammensetzung eines Werkstoffs ist. Kleine Änderungen von +0,03 Ma.-% Kohlenstoff führen zu einer signifikanten Änderung von +0,7 Vol.-%  $M_{23}C_6$ -Karbide. Bezogen auf eine mittlere Phasenmenge der Karbide in den drei hier untersuchten Chargen von 4,3 Vol.-% entspricht diese Abweichung von +0,7 Vol.-% allein durch eine Variation des C-Gehalts einer Zunahme der maximalen Phasenmenge von 16 %. Die maximal zulässige Spanne des Kohlenstoffgehalts nach DIN EN 10088-3 [168] beträgt 0,09 Ma.-% (Tabelle 2). Die zwischen den untersuchten Chargen mittels OES-Messungen ermittelte Abweichung im Kohlenstoffgehalt beträgt 0,022 Ma.-% (Tabelle 3). Alleine mit dieser Differenz können die signifikanten Abweichungen der maximal ermittelten Phasenvolumengehalte an Karbiden nach dem Langzeitanlassen und damit verbunden die unterschiedlichen Karbidgrößen (Charge A:  $0,136 \mu m^2$ , Charge C:  $0,274 \mu m^2$ , vgl. Tabelle 4) erklärt werden. Damit ist erneut die Wichtigkeit der vorliegenden Arbeit klar zu erkennen. Zum einen sind die ablaufenden Vorgänge zur Einstellung metastabiler Gefügebestandteile als sehr sensitiv im Bezug auf kleine Abweichungen der chemischen Zusammensetzung zu bewerten und zum anderen ist es mit dieser Arbeit möglich, diese Sensitivität zu bewerten, weil alle Untersuchungen und Berechnungen für mehrere verschiedene Chargen mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen durchgeführt wurden.

Das Aspektverhältnis berücksichtigt in der Simulation indirekt die lokalen Gegebenheiten an den Grenzflächen zwischen Karbid und Matrix. Durch die vereinfachte Diffusion der Legierungselemente an den Korngrenzen [133] und gleichzeitig die lokale räumliche Begrenzung durch die umliegenden Körner, kommt es gerade hier zu Ausscheidungen, die ein Aspektverhältnis  $\ll 1$

aufweisen. Ohne Einschränkung des Aspektverhältnisses würden die Ausscheidungen mit einem Aspektverhältnis nahe 1 ausgeschieden, da eine ideale Kugel das thermodynamisch günstigste Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenenergie aufweist [3, 20]. Je weiter das Aspektverhältnis von diesem Idealwert abweicht, desto mehr Energie muss aufgebracht werden, um die neue Oberfläche zu schaffen [3, 20, 72]. Wird das System also durch die weitere Zugabe von Kohlenstoff zu einer größeren Menge an Ausscheidungen gezwungen, wobei gleichzeitig das Aspektverhältnis konstant gehalten und als Randbedingung vorgegeben wird, so wird die absolute Zahl an Ausscheidungen sinken. Die Verringerung der absoluten Anzahl der Ausscheidungen ist damit begründet, dass es mit einem geringeren Energieaufwand verbunden ist, bereits bestehende Ausscheidungen zu vergrößern, als weitere neu auszuscheiden. Demnach ist der Anstieg der durchschnittlichen Fläche eines Karbids von bis zu 190 % bezogen auf den gemittelten Flächeninhalt zwischen den Chargen A ( $0,196 \mu\text{m}^2$ ) und C ( $0,376 \mu\text{m}^2$ ) (vgl. Tabelle 13), als Simulationsergebnis auf die gesetzten Randbedingungen zurückzuführen. Für eine bessere Annäherung der Flächeninhalte von gemessenen und berechneten Karbiden müsste demnach das Aspektverhältnis als Funktion des Kohlenstoffgehalts formuliert werden. Wichtig ist jedoch zu beachten, dass diese Abhängigkeit nur für die Größe (Länge, Breite) und Form (Rundheit) der Karbide gilt. Die Geschwindigkeit der Ausscheidung und des Wachstums ist hierbei weiterhin durch die Diffusionsgeschwindigkeiten vorgegeben [19, 20] und für  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbide gilt immer, dass die Ausscheidungsvorgänge selbst durch die Aktivität des Chroms kontrolliert sind [191].

### 5.2.2 Simulation der Kurzzeitwärmebehandlung

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf den Vorgängen, die während einer Kurzzeitwärmebehandlung bei hohen Temperaturen ( $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ablaufen. Da in-situ Untersuchungen nicht möglich waren, wurde eine so große Abschreckrate gewählt ( $\geq -125,25 \text{ K s}^{-1}$ , vgl. Kapitel 3.3.2), dass diffusionsgesteuerte Vorgänge weitestgehend unterdrückt wurden und somit bei Raumtemperatur die gleichen Karbidzusammensetzungen, -größen, -mengen und -formen wie bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  zur Untersuchung vorlagen. Im Folgenden werden zwei Größen näher betrachtet, die Aussagen über das Auflösungsverhalten der Karbide bei hohen Temperaturen zulassen: Phasenmengen der  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbide und Lage der Martensitstarttemperatur.

#### Phasenmengen der $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbide

Zunächst werden die berechneten und gemessenen Phasenmengen an  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbiden gegenübergestellt. In Abbildung 61 zeigen die oberen beiden Diagramme den Verlauf der  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Phasenmengen der Chargen B und C. Da mit Proben der Charge A keine Kurzzeitwärmebehandlungen durchgeführt

wurden, weil diese in erster Linie für die Einstellung des definierten Ausgangszustandes verwendet wurden, können diese hier nicht zum Vergleich herangezogen werden. Für die beiden zu untersuchenden Chargen zeigt die Gegenüberstellung von Messung und Berechnung des noch verbliebenen Phasenmengenanteils an  $M_{23}C_6$ -Karbiden für Austenitisierungszeiten von bis zu 10 Minuten eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment. Alle Ergebnisse zeigen eine Abnahme der Phasengehalte der  $M_{23}C_6$ -Karbide bei längerer Haltezeit auf Austenitisierungstemperatur. Mit zunehmender Austenitisierungszeit wird der Phasengehalt der Karbide in Charge B von  $2,7 \pm 0,1$  Vol.-% nach  $t_{aus} = 0$  s auf  $0,8 \pm 0,02$  Vol.-% ( $t_{aus} = 10$  min) reduziert. Für die Gehalte in Charge C ergeben sich experimentell ermittelte Phasenvolumenanteile an  $M_{23}C_6$ -Karbiden von  $4,8 \pm 0,3$  Vol.-% nach  $t_{aus} = 0$  s und  $1,1 \pm 0,1$  Vol.-% nach  $t_{aus} = 10$  min. Die maximale Abweichung zwischen den Ergebnissen der Experimente und Simulationen zeigen die Versuche mit  $t_{aus} = 0$  s der Charge B. Hier beträgt die Differenz  $1,33$  Vol.-%. Diese und alle weiteren Abweichungen ebenso wie die ermittelten Standardabweichungen bei der experimentellen Bestimmung sind in Abbildung 61 erkennbar. Bei der Austenitisierungstemperatur von  $1000$  °C liegt nach thermodynamischen Berechnungen Austenit als einzige thermodynamisch stabile Phase vor (vgl. Abb. 29). Durch die hohen Aufheizraten von  $v_{auf} = 250$  Ks<sup>-1</sup> ist es nicht möglich, alle Karbide bis zum Erreichen von  $T_{aus} = 1000$  °C in der umliegenden Matrix zu lösen, weil diese Vorgänge immer diffusionsgesteuert ablaufen und somit eine gewisse Zeit benötigt wird [20, 30]. Daher liegen beim Erreichen von  $T_{aus}$  und auch noch nach einer gewissen Haltezeit weiterhin nicht aufgelöste Karbide vor. Diese Karbide müssen jedoch als metastabil definiert werden, da sie mit fortschreitender Zeit immer weiter in der umliegenden Matrix gelöst werden.

Die Proben der Versuche mit  $t_{aus} \geq 30$  min zeigen hingegen im Vergleich zu den Simulationsergebnissen einen höheren Gehalt an  $M_{23}C_6$ -Karbiden. Die experimentell bestimmten Phasengehalte an Karbiden nach längeren Zeiten bei  $T_{aus} = 1000$  °C liegen für die Charge B nach  $t_{aus} = 30$  min bei  $0,6$  Vol.-% und nach  $t_{aus} = 60$  min bei  $0,4$  Vol.-%. Für die  $M_{23}C_6$ -Karbidgehalte in den Proben der Charge C haben die Bildanalysen Gehalte von  $1,3$  Vol.-% ( $t_{aus} = 30$  min) und  $0,9$  Vol.-% ( $t_{aus} = 60$  min) ergeben. Die direkte Gegenüberstellung dieser Phasenmengenanteile in Abhängigkeit der Austenitisierungszeit ist in Abbildung 61 dargestellt. Im betrachteten Bereich der Haltezeit zeigen die Ergebnisse des Versuchs mit  $t_{aus} = 30$  min der Charge C die größten Differenzen zu den Ergebnissen der Simulation. Die Abweichung beträgt  $1,2$  Vol.-%. Zwar ist der absolute Fehler zwischen Simulation und Experiment in diesem Zeitbereich geringer als im zuvor beschriebenen (vgl.  $t_{aus} = 0$  s für Charge B, Fehler:  $1,33$  Vol.-%), jedoch kommt eine weitere wichtige Unterscheidung hinzu. Aus den Simulationsergebnissen der Charge B geht hervor, dass die benötigte Zeit für die komplette Auflösung aller Karbide  $36$  Minuten beträgt (Abbildung 52, Kapitel 4.3.2). Alle Proben der Wärmebehandlungen zeigen hingegen auch nach  $60$  Minuten noch verbliebene Karbide in der

martensitischen Matrix, siehe Abbildung 39 und Kapitel 4.2.2. Damit besteht ein gravierender Unterschied im Aufbau der metallischen Gefüge. Enthaltene Karbide binden Legierungselemente und diese stehen damit nicht in der Matrix zu Verfügung [13, 15, 16]. Zudem verhindern Karbide das Wandern von Versetzungen, was großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften eines Werkstoffs aufweist [15]. Demnach müssen Einschränkungen des Simulationsmodells beachtet werden, wenn Austenitisierungszeiten  $\geq 10$  min realisiert werden sollen. Für kürzere Austenitisierungszeiten hingegen beschreibt das Simulationsmodell die Zustände der metastabilen Phasen gut. Damit konnte erstmalig die Auflösung von  $M_{23}C_6$ -Karbiden bei hohen Temperaturen und kurzen Zeiten mit Hilfe einer computergestützten Simulation dargestellt werden.

Untersuchungen von *Barlow und Du Toit* zeigen für einen Stahl der Güte X46Cr13 ein ähnliches Verhalten wie das des hier untersuchte X20Cr13 [192]. Wie im Kapitel 5.2 bereits genannt, muss Kohlenstoff als kontrollierende Größe für die Karbidmenge betrachtet werden. Mit einem C-Gehalt von 0,43 Ma.-% bis 0,50 Ma.-% enthält der X46Cr13 zwar deutlich größere Mengen an Kohlenstoff [168], da die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs aber um mehrere Größenordnungen größer ist als beispielsweise von Chrom und dieser Gehalt vergleichbar ist, können die unter [192] angegebenen Ergebnisse dennoch als Vergleich herangezogen werden. Nach einer Wärmebehandlung des X46Cr13 für  $t_{aus} = 10$  min bei verschiedenen Temperaturen zwischen 1000 °C und 1200 °C konnten *Barlow und Du Toit* erst ab einer Austenitisierungstemperatur von 1175 °C keine Karbide mehr nachweisen. Da die Temperatur einen viel größeren Einfluss auf die Diffusionsweiten hat als die Zeit [193], kann davon ausgegangen werden, dass für die in dieser Arbeit durchgeführten Wärmebehandlungen eine höhere Austenitisierungstemperatur notwendig gewesen wäre, vergleichbar zu den Ergebnissen in [192], wenn das Ziel eine vollständige Auflösung aller Karbide ist. Warum die Simulationsergebnisse diese Auflösungsvorgänge anders wiedergeben, wird auf die Mikrostrukturen innerhalb des Werkstoffs zurückgeführt.

MatCalc werden als beschreibende Parameter der Gefügestruktur die folgenden Größen vorgegeben: Korn- und Subkorndurchmesser, Gitterstruktur und Versetzungsdichte (vgl. Kapitel 3.5.2). Damit kann indirekt die Gitterstruktur des Martensits abgebildet werden [127, 139]. Allerdings enthalten reale Werkstoffe zusätzlich weitere Fehlstellen wie zum Beispiel Leerstellen [3, 15, 20, 30], die der Software nicht bekannt sind. Zudem können lokal andere Gegebenheiten bestehen, die die Diffusion und damit die Auflösung der Karbide beeinflussen. Alle Vorgaben, die MatCalc zu einem virtuellen Berechnungsmodell zusammenfügt, werden statistisch gleichverteilt angenommen. Damit besteht von Beginn an eine gewisse Unsicherheit, die bei der Nutzung von computergestützten Simulation, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, derzeit unvermeidbar sind. Bestehen in einer Probe lokal Anhäufungen von Karbiden, so wird die direkte Umgebung bei der Karbidauflösung

schnell mit Legierungselementen angereichert, was die chemische Potentialdifferenz (vgl. Kapitel 2.3.1) stark herabsenkt, was wiederum eine Verlangsamung der weiteren Auflösung zur Folge hat. Mit lokal steigendem Anteil an Legierungsgehalten sowohl in der Matrix als auch in den Karbiden sinkt die Auflösengeschwindigkeit und die mindestens benötigte Zeit zur vollständigen Auflösung wird deutlich erhöht. Erkennbar ist dies auch in den Simulationsergebnissen in den Abbildungen 51 bis 53. Die Geschwindigkeit der Karbidauflösung nimmt über die Dauer der Austenitisierungszeit ab.

Zudem haben die enthaltenen Legierungsmengen einen großen Einfluss auf die sich reduzierende Geschwindigkeit. Die Untersuchung der Variation der Legierungselemente zeigt für einen Anstieg des Kohlenstoffgehalts von 0,18 Ma.-% auf 0,21 Ma.-% eine Verlängerung der benötigten Zeit zur kompletten Auflösung aller Karbide um  $\approx 20$  Minuten (vgl. Abbildung 59 oben). Da die Auflösung der Karbide maßgeblich durch die Diffusionsgeschwindigkeit und die Aktivität des Chroms dominiert wird, ist auch der Einfluss eines Chromgehaltanstiegs direkt in der notwendigen Auflöszeit erkennbar. Ein Anheben des Cr-Gehalts von 12,0 Ma.-% auf 13,5 Ma.-% resultiert den Simulationsergebnissen folgend in einer Verlängerung der Auflöszeit von  $\approx 40$  Minuten, siehe Abbildung 59 unten. Auch die zuletzt betrachteten und variierten Cr-Gehalte liegen innerhalb der in Tabelle 2 angegebenen Grenzen nach DIN EN 10088-3 [168]. Bei einer Ausnutzung der gesamten zulässigen Legierungsspannen ist eine noch größere Abweichung zwischen den benötigten Zeiten zur Auflösung der Karbide zu erwarten. Untersuchungen von *v.g. Hassend* zeigten über sogenannte Property Distribution Maps (PDM), dass die Solvustemperatur für  $M_{23}C_6$ -Karbide in einem GX20CrN14 lokal stark schwanken kann [194]. Außerdem konnte gezeigt werden, dass auch im Werkstoff GX20CrN14 nach einer Wärmebehandlung mit  $t_{aus} = 30$  min und  $T_{aus} = 1050$  °C noch 2 Vol.-% Karbide enthalten sind [194]. *Harwarth et al.* zeigen in ihren Untersuchungen für Stähle mit  $\approx 13$  Ma.-% Cr ebenfalls, dass die benötigte Zeit für die Auflösung aller in der metallischen Matrix enthaltenen Karbide bei zunehmendem C-Gehalt signifikant ansteigt [38]. Damit sind die Differenzen zwischen Messung und Simulation bei  $t_{aus} \geq 30$  min in dieser Arbeit auf die Berechnungsalgorithmen und die damit einhergehenden Vereinfachungen des Systems in MatCalc zurückzuführen, die eine homogene Verteilung der enthaltenen Legierungselemente in der Matrix annehmen.

### Lage der Martensitstarttemperatur

Wie bereits in Kapitel 5.1 aufgezeigt wurde, ist die Ermittlung der Martensitstarttemperatur sensitiv und mit einigen Unsicherheiten verbunden. Durch den Einsatz der Analyse der zweiten Ableitung konnte jedoch in dieser Arbeit eine Methode entwickelt werden, die mit den gegebenen Randbedingungen belastbare Ergebnisse liefert. Die auf diese Weise ermittelten  $M_S$ -Temperaturen werden im Folgenden  $M_S$ -Temperaturen gegenübergestellt, die aus den Simulationsergebnissen in Verbindung mit der empirischen Formel von *Ishida* [63] (Kapitel 2.2.2) hervorgehen. Alle  $M_S$ -Temperaturen, die

auf die zuletzt genannte Weise ermittelt wurden, werden im Folgenden als simulierte  $M_S$  bezeichnet.

In Abhängigkeit der Austenitisierungsdauer bei  $T_{aus} = 1000$  °C ändert sich die chemische Zusammensetzung des Austenits. Durch die Auflösung der Karbide steigt der Anteil der Legierungselemente im Austenit und damit verändert sich die Lage der Martensitstarttemperatur [58, 61–63]. Bei steigenden Gehalten an Kohlenstoff, Chrom, Mangan, Nickel und Silizium im Austenit wird die  $M_S$ -Temperatur herabgesenkt [63]. Mit der durch MatCalc berechneten chemischen Zusammensetzung des Austenits (Abbildungen 52 und 53) und der empirischen Formel nach Ishida (Gl.2.16 in Kapitel 2.2.2) wurde die Martensitstarttemperatur als Funktion der Austenitisierungsdauer ermittelt. In Abbildung 61 zeigen die beiden unteren Diagramme die gemessenen  $M_S$ -Temperaturen aus den experimentellen Kurzzeitwärmebehandlungen und im direkten Vergleich dazu die empirisch ermittelten  $M_S$ -Temperaturen nach *Ishida* für die Chargen B und C. In allen Betrachtungen wird die Martensitstarttemperatur mit steigender Austenitisierungszeit zu tieferen Temperaturen verschoben. Für sehr kurze Austenitisierungszeiten  $t_{aus} = 0$  s sind die Werte der experimentellen und simulierten Martensitstarttemperaturen nahezu deckungsgleich. Für die Charge B zeigten Dilatometerversuche eine  $M_S$  von  $374 \pm 7$  °C und die simulierten Werte liegen mit  $371$  °C im Bereich der Standardabweichung. Für Charge C lieferten die Experimente  $M_S = 388 \pm 5$  °C. Im Vergleich dazu lag die simulierte Martensitstarttemperatur in diesem Fall bei  $380$  °C. Mit steigender Austenitisierungszeit weichen die experimentell bestimmten  $M_S$ -Temperaturen weiter in Richtung tieferer Temperaturen vom Verlauf der simulierten  $M_S$  ab (vgl. Abb. 61). Die Abweichungen zwischen den auf verschiedene Weisen bestimmten  $M_S$ -Temperaturen schwanken zwischen der geringsten Differenz von  $1$  °K (Charge B,  $t_{aus} = 30$  min) und der größten Abweichung mit ca.  $31$  K (Charge C,  $t_{aus} = 60$  min). Vor allem bei Charge C wird deutlich, dass die Abweichungen zwischen den beiden zu vergleichenden Temperaturen ab  $t_{aus} \geq 10$  min stetig zunehmen, bis zum soeben genannten Maximalwert. Diese Zunahme der Ungenauigkeit wird auf die im Vorherigen bereits angesprochene Unschärfe des Simulationsmodells bezüglich der lokalen Bedingungen zurückgeführt. Den Zusammenhängen in Kapitel 2.2.1 folgend sind, neben den benötigten aufzubringenden Energien für neue Grenzflächen und elastische Verzerrung, auch die lokalen chemischen Zusammensetzungen von großer Bedeutung für die Lage der Martensitstarttemperatur [27, 31, 46, 47]. Damit kommt es zu einer Überlagerung verschiedener Fehlerquellen. Zunächst bestehen unterschiedliche Ergebnisse in der noch enthaltenen Phasenmenge an  $M_{23}C_6$ -Karbiden. Damit bestehen in den Proben der Laborversuche Spannungen durch elastische Verzerrungen, die so nicht im Simulationsmodell enthalten sind. Des Weiteren besteht lokal eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung, die in der Simulation nicht abgebildet werden kann. Folglich ist es nicht unerwartet, dass auch die abgeleiteten Größen, wie hier  $M_S$ , nicht exakt übereinstimmen. Aufgrund der Literatur [15, 58] und den mathematischen Zusammenhängen, wie sie zum Beispiel aus der empirischen Formel 2.16 von *Ishida* [63] hervor-

gehen, ist zu erwarten, dass mit steigendem Gehalt an Legierungselementen in der Matrix durch die Auflösung von Karbiden, die Martensitstarttemperatur zu tieferen Temperaturen verschoben wird.

Dass es tatsächlich zu einem weiteren Anstieg der Legierungselemente in der austenitischen Matrix kommt, zeigen auch die Messungen der Ansprunghärte nach dem Abschrecken in Abhängigkeit der verschiedenen Austenitisierungszeiten. In den Tabellen 5 und 6 sowie in Abbildung 33 sind die Werte der Ansprunghärte gezeigt. Ausgehend von einer Härte im definierten Ausgangszustand nach dem Langzeitanlassen von  $194 \pm 10$  HV10 (Charge B) bzw.  $179 \pm 8$  HV10 (Charge C), liefert eine Kurzzeitwärmebehandlung mit  $t_{aus} = 0$  s und  $T_{aus} = 1000$  °C einen Härteanstieg auf  $410 \pm 5$  HV10 (Charge B) und  $378 \pm 9$  HV10 (Charge C), vgl. Tabelle 5. Die Ansprunghärte aller Proben unabhängig der Charge nimmt mit steigender Austenitisierungszeit zu. So liegen die Werte nach  $t_{aus} = 60$  min bei  $542 \pm 12$  HV10 für Proben der Charge B und die Proben der Charge C weisen eine Ansprunghärte von  $559 \pm 4$  HV10 auf, vgl. Tabelle 6. Die Ergebnisse des Simulationsmodells zeigten für Charge B, dass nach etwa 36 Minuten alle Karbide aufgelöst sind (vgl. Abbildung 52 und Kapitel 4.3.2). Demnach dürfte auch mit längeren Haltezeiten auf Austenitisierungstemperatur kein Anstieg der Ansprunghärte mehr zu erwarten sein. Die Messungen an den Proben der Charge B zeigen hingegen für  $t_{aus} = 30$  min eine Ansprunghärte von  $525 \pm 12$  HV10 und nach  $t_{aus} = 60$  min einen Wert von  $542 \pm 12$  HV10 (Tabelle 6). Dieser Härteanstieg ist als signifikant zu bewerten und kann nur durch die weitere Bereitstellung von Kohlenstoff aus Karbiden in der Matrix erklärt werden. Damit weisen auch die Werte der Ansprunghärte auf eine weitere Karbidauflösung bei längeren Austenitisierungszeiten hin.

Insgesamt wird damit in dieser Betrachtung erneut deutlich, was bereits bei der Analyse der Phasenmengen an  $M_{23}C_6$ -Karbiden beschrieben wurde, dass die Ergebnisse des Simulationsmodells für  $t_{aus} \geq 10$  min mit Fehlern behaftet sind. Auf der anderen Seite jedoch, bestätigt auch der Vergleich der gemessenen und der simulierten  $M_S$ -Temperaturen die gute Genauigkeit des Modells für kürzere Austenitisierungszeiten (vgl. Abbildung 61). Ein Ansatz zur Ermittlung der  $M_S$ -Temperatur basierend auf thermodynamischen Randbedingungen von *Ghosh and Olson* [195] ermöglicht die Bestimmung mit einem Fehler von  $\pm 40$  K. Der Modellansatz nach [195] wurde mehrfach mit empirischen Verfahren verglichen und stets als exakter beschrieben [32, 196, 197]. Vor diesem Hintergrund wird die in dieser Arbeit ermittelte maximale Abweichung zwischen Simulation und Experiment von  $\approx 31$  K als nicht groß bewertet.

Für eine abschließende Bewertung der Ergebnisse, die mit Hilfe eines MatCalc-Simulationsmodells ermittelt wurden, können folgende Aussagen zusammenfassend getroffen werden:

- Für Kurzzeitwärmebehandlungen mit kurzen Austenitisierungszeiten  $t_{aus} \leq 10$  min liefert das Simulationsmodell sowohl für die Menge an  $M_{23}C_6$ -Karbiden als auch für die Lage der  $M_S$ -Temperatur Ergebnisse mit guter Übereinstimmung zu den experimentellen Ergebnissen.
- Schwachstelle des Simulationsmodells ist die fehlende Ortsauflösung der chemischen und thermodynamischen Bedingungen. Auch die Spannungszustände aufgrund von elastischer Verzerrung können nicht berücksichtigt werden. Kommt es zu sich überlagernden Effekten, zum Beispiel eine lokale Häufung von Ausscheidungen, die einer statistischen Verteilung entgegenstehen, und damit einem lokal höheren Gehalt an Legierungselementen, nimmt die Genauigkeit des Modells ab.
- Obwohl die ermittelten Phasenmengen teils deutlich voneinander abweichen, liefern die Ergebnisse der  $M_S$ -Ermittlung Werte, deren Fehler vergleichbar mit anderen thermodynamischen Ansätzen sind.

### 5.3 Karbidauflösung in kurzen Zeiten

Für die folgenden Abschnitte wird der Fokus auf die mikrostrukturellen Vorgänge während der Auflösung der  $M_{23}C_6$ -Karbide gelegt. Bei den zu untersuchenden lokalen Veränderungen wird der Bezug zur Simulation mit MatCalc vernachlässigt, weil damit, wie zuvor gezeigt, keine Aussagen über lokale Vorgänge getroffen werden können.

Üblicherweise werden Parallelen zu anderen Arbeiten aufgezeigt oder Abweichungen zu diesen kritisch hinterfragt. Im Bezug zur Auflösung von  $M_{23}C_6$ -Karbiden in martensitischen nichtrostenden Stählen liefert auch eine intensive Literaturrecherche keine nennenswerten vergleichbaren Untersuchungen. Es existieren eine Vielzahl von Veröffentlichungen [93, 191, 198, 199], welche die Ausscheidung von Karbiden und die damit verbundenen Transformationen der verschiedenen Karbidtypen untersuchen. Auch existieren viele Arbeiten, welche die Folgen der Karbidauflösung betrachten. Schon 1963 untersuchte *Nakazawa* den Einfluss der Karbidauflösung auf die Lage der Martensitstart und- finishtemperatur für Stähle mit 13 Ma.-% Chrom und unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten [200]. *Huang et al.* untersuchten ebenfalls die Auflösung von Cr-Karbiden in einem Stahl des Typs Fe-13Cr-0,22C bei verschiedenen Austenitisierungszeiten und -temperaturen mit Hilfe eines Abschreckdilatometers [201]. Sie diskutierten die zurückbleibenden Phasenmengen an Karbiden und die Größen dieser nach verschiedenen Wärmebehandlungen. In der Arbeit von *Barlow und Du Toit* wird der Einfluss einer Austenitisierung auf die Mikrostruktur und Härte eines X46Cr13 untersucht [192]. Auch sie zeigen, dass mit steigender Temperatur die Phasenmenge an Karbiden abnimmt und damit einhergehend  $M_S$  zu tieferen Temperaturen verschoben wird. Die Veränderungen

in der Härte als Folge der Abkühlgeschwindigkeit und die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit untersuchen *Garcia et al.* für die Stähle X45Cr13 und X60Cr14MoV [78]. Auf die resultierende Härte und die mikrostrukturellen Entwicklungen von Stählen mit 13 Ma.-% Cr und einem variierenden C-Gehalt zwischen  $\leq 0,01$  Ma.-% und 0,7 Ma.-% C nach Wärmebehandlungen mit verschiedenen Austenitisierungszeiten legen *Harwarth et al.* den Fokus ihrer Arbeit [38].

Die fünf soeben vorgestellten Arbeiten stellen nur einen Bruchteil der existierenden Arbeiten zur Auflösung von Karbiden bei hohen Temperaturen dar. Dennoch haben alle gemein, dass nur die benötigten Zeiten und Temperaturen oder aber die daraus folgenden Eigenschaftsänderungen des Werkstoffs untersucht wurden. Eine differenzierte Betrachtung der Grenzfläche zwischen einem  $M_{23}C_6$ -Karbid und der umliegenden Matrix sowie den lokalen Mechanismen während der Auflösung des Karbids ist in keiner dieser Arbeiten enthalten. Vereinzelt sind jedoch Arbeiten publiziert, die jeweils Teilaspekte der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Fragestellungen behandeln. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse und auch die Übertragbarkeit der Schlussfolgerungen auf den in dieser Arbeit untersuchten Werkstoff müssen dabei aber immer kritisch hinterfragt werden.

### Grenzfläche zwischen $M_{23}C_6$ und der Matrix

Zunächst wird das Karbid und die Grenzfläche zwischen diesem und der Matrix näher betrachtet. Trotz sorgfältiger Literaturrecherche sind kaum Arbeiten zur Grenzfläche zwischen einem  $(Cr,Fe)_{23}C_6$ -Karbid und der umliegenden Matrix, in diesem Fall der austenitischen Matrix, bekannt. *Xu et al.* haben das Verhalten von  $M_{23}C_6$ -Karbiden an Korngrenzen in einem Stahl der Güte X100Mn13 untersucht [202]. Da dieser Werkstoff hohe Anteile von Mangan ( $\geq 10$  Ma.-%) aufweist und dabei nur wenig Chrom ( $\leq 0,5$  Ma.-%) beinhaltet, waren  $(Mn,Fe)_{23}C_6$ -Karbide Gegenstand ihrer Untersuchungen. Beim atomaren Vergleich von Mn und Cr zeigen diese eine große Ähnlichkeit. Im Periodensystem der Elemente liegen sie direkt nebeneinander und tragen die Ordnungszahlen 24 (Cr) und 25 (Mn) [203]. Auch die jeweiligen kovalenten Radien der Atome zeigen mit 127 pm für Cr und 139 pm für Mn nur geringe Differenzen [203]. Beide zeigen eine große Affinität zu Kohlenstoff und bilden daher bevorzugt Karbide. Für das in dieser Arbeit untersuchte  $M_{23}C_6$ -Karbid folgt nun ein detaillierter Vergleich für die Fälle, dass Chrom bzw. Mangan die Hauptkarbidbildner und damit Hauptbestandteile des Karbids sind.

In Tabelle 14 sind einige charakteristische Größen für die beiden Karbidtypen  $Cr_{23}C_6$  [204] und  $Mn_{23}C_6$  [205] auf Basis synthetisierter Karbide dokumentiert. Aufgrund des nur geringen Unterschieds im kovalenten Radius der jeweiligen Atome, unterscheiden sich auch die Gitterparameter der beiden Karbide nicht sehr voneinander. Das  $Mn_{23}C_6$ -Karbid zeigt mit einem Gitterparameter von  $a=b=c=7,368 \text{ \AA}$  [205] einen nur geringfügig kleineren Wert als das  $Cr_{23}C_6$ -Karbid mit

$a=b=c=7,462 \text{ \AA}$  [204]. Durch den reduzierten Gitterparameter des  $\text{Mn}_{23}\text{C}_6$  bei gleichzeitig größerer Molmasse ( $M_{\text{Mn}}=54,938 \text{ u}$ ,  $M_{\text{Cr}}=51,996 \text{ u}$  [203]) ist die Dichte dieser Struktur mit  $7,84 \text{ g/cm}^3$  etwas höher im Vergleich zum  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  mit  $7,17 \text{ g/cm}^3$ . Beide Karbidtypen bestehen in einer kubischen Kristallstruktur mit der Raumgruppe  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  [204, 205]. Die Bindungsstärke innerhalb der beiden Strukturen wird neben der Anzahl an Bindungen auch über die Bindungslängen und damit über die Durchmesser der enthaltenen Atome bestimmt [206]. Da die Anzahl an Bindungen gleich ist und die Durchmesser der Cr- und Mn-Atome nicht weit voneinander abweichen, wird davon ausgegangen, dass auch die Bindungsstärken beider Karbidtypen vergleichbar sind. Insgesamt wurde damit gezeigt, dass der Aufbau und die Struktur von  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ - und  $\text{Mn}_{23}\text{C}_6$ -Karbiden vergleichbar sind und somit eine Übertragung der Ergebnisse von *Xu et al.* [202] auf die in dieser Arbeit untersuchten Karbide in erster Näherung zulässig ist.

Nach einem Lösungsglühen des X100Mn13 bei  $T=1050 \text{ }^\circ\text{C}$  wurden während eines Anlassprozesses über zwei Stunden bei  $T=525 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $T=550 \text{ }^\circ\text{C}$   $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbide ausgeschieden [202]. Sie detektierten die Ausscheidungen zum größten Teil entlang der Korngrenzen [202], was mit den Ergebnissen dieser Arbeit gut übereinstimmt (vgl. Abbildungen 32), wobei für den X20Cr13 die Ausscheidungen entlang der Korngrenzen und Grenzflächen der Martensitnadeln bestimmt wurden. Da die Oberflächen der einzelnen Martensitnadeln aber auch als 2-dimensionale Gitterbaufehler verstanden werden [13], sind die Ausscheidungspunkte vergleichbar. Unter Einsatz der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) untersuchten *Xu et al.* die Struktur der ausgeschiedenen  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbide und der damit neu entstandenen Grenzfläche zum umgebenden Austenit. Sie konnten nachweisen, dass die Karbide immer mit einer kohärenten Grenzfläche zur Edukt-Phase entstehen [202]. Im Verlauf der Ausscheidung wachsen diese Karbide in Richtung des benachbarten Kornes an der Korngrenze und bilden mit diesem zwangsläufig eine inkohärente Grenzfläche aus. Die genaue Definition der Grenzflächenkohärenz wurde bereits in Kapitel 2.4.2 beschrieben, siehe auch Abbildung 14. Nach dieser Definition in Zusammenhang mit den Ergebnissen von *Xu et al.*, treten  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbide stets als teilkohärente Ausscheidung auf. Dabei stehen die Gitterparameter des Karbids und der austenitischen Matrix im Verhältnis 3:1, wenn für den Gitterparameter des Austenits  $2,578 \text{ \AA}$  [207], auf Basis der Analyse synthetischer Kristalle, angenommen wird. Das gleiche Verhältnis der Gitterparameter konnte auch in [202] nachgewiesen werden. Allgemein gilt, dass mit geringerer Fehlpassung der Gitter die Stabilität der Phasen und damit der Grenzflächen zunimmt [208]. Zudem beobachteten die Autoren Zwillingsbildung und Stapelfehler an den Grenzflächen [202]. Diese Gitterfehler wurden auch von [209] in  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbiden nachgewiesen. Im zeitlichen Bereich der Auflösung der Karbide fanden sie keine weiteren zusätzlichen Defekte oder Phasenumwandlungen. Dieses Ergebnis stimmt überein mit den Schlussfolgerungen,

die *Caudillo et al.* für ihre Untersuchungen mit einem Stahl der Güte Fe-27Cr-0,22C treffen [210]. Aufgrund des hohen Chromgehalts, wiesen sie auch geringe Mengen an  $\sigma$ -Phase nach, die allerdings hier nicht weiter betrachtet werden, da das Legierungssystem des X20Cr13 keine thermodynamische Stabilität für intermetallische Phasen wie die  $\sigma$ -Phase bietet, siehe dazu Abb. 27. Da aus den thermodynamischen Berechnungen im Gleichgewichtszustand (vgl. Kapitel 3.6.1 und Abbildung 27) und im gleichgewichtsfernen Zustand (vgl. Kapitel 3.5 und Abbildungen 51 bis 53), die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, hervorgeht, dass neben der austenitischen Matrix ausschließlich das  $M_{23}C_6$ -Karbid bei höheren Temperaturen stabil vorliegen kann und die Ausbildung der Grenzflächen ähnlich dem  $(Mn,Fe)_{23}C_6$ -Karbid zu erwarten ist, wird davon ausgegangen, dass das  $M_{23}C_6$ -Karbid ohne weitere Zwischenstufen oder in-situ-Umwandlungen direkt in der austenitischen Matrix gelöst wird. Auch die Autoren *Xu et al.* und *Caudillo et al.* kommen zur gleichen Schlussfolgerung in ihren Arbeiten [202, 210].

Wie bereits in Kapitel 2.4.2 erläutert, hat die Kohärenz einen starken Einfluss auf die Grenzflächenenergie. Erkennbar ist der direkte Einfluss bereits in der Definition der Grenzflächenenergie für ebene scharfe Grenzflächen in Gleichung 2.35. Durch die Berücksichtigung von  $z^*$  (Anzahl der gebrochenen Bindungen pro Atom an der Grenzfläche) im Zähler der Gleichung, wird deutlich, dass mit steigender Inkohärenz einer Ausscheidung die Grenzflächenenergie angehoben wird. Bezogen auf die zuvor beschriebenen Grenzflächen zwischen einer  $M_{23}C_6$ -Ausscheidung und der umliegenden Matrix, muss daher strenggenommen auch die Grenzflächenenergie einer einzelnen Ausscheidung lokal betrachtet werden. Auf Seiten der Edukt-Phase, also des Austenit-Korns, an dessen Korngrenze der Nukleationspunkt für das betrachtete Karbid liegt, entsteht nach [202] eine kohärente Grenzfläche. Die übrige Grenzfläche zu anderen umliegenden Körnern wird inkohärent ausgebildet. Damit ist die Grenzflächenenergie an der Grenzfläche, die nicht zur Edukt-Phase gehört, höher als an der kohärenten Grenzfläche. Mit dem Wissen, dass ein System immer bestrebt ist, die Gibbs-Energie des gesamten Systems zu minimieren [19, 20], muss also erwartet werden, dass auch die Vorgänge an den verschiedenen Grenzflächen (kohärent/inkohärent) eines betrachteten Karbids voneinander verschieden ablaufen. Den Ausführungen von [72, 138, 139] folgend, wird das System also unter anderem durch den Abbau von Gitterfehlern und der Beseitigung von (inkohärenten) Grenzflächen die Gibbs-Energie reduzieren. Daher muss es konsequenter Weise zu einer unterschiedlich schnellen Auflösung des Karbids von verschiedenen Seiten führen. Anders formuliert, nimmt der Radius einer ideal kugelförmigen Ausscheidung nicht überall gleich ab in Folge der Auflösung, sondern diejenigen Seiten der Ausscheidung, die vermehrt Gitterfehler oder eine fehlende Kohärenz aufweisen, werden zeitlich schneller im Radius reduziert. Dem übergeordnet besteht weiterhin die Randbedingung, dass ein möglichst gutes Verhältnis von Ausscheidungsoberfläche zu -volumen bestehen muss, um die Gesamtenergie nicht durch zu große Oberflächenenergiebeträge im Vergleich zur Volumenenergie erneut

zu erhöhen. Der experimentelle Nachweis einer lokal unterschiedlichen Auflösungsrate innerhalb eines  $M_{23}C_6$ -Karbids in austenitischer Matrix konnte mit den in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Methoden nicht untersucht werden. Die bisher veröffentlichten Untersuchungen anderer Autoren lassen jedoch keinen anderen Schluss zu.

Für eine detaillierte Analyse der chemischen Zusammensetzung und der Identifikation auftretender Gradienten einzelner Legierungselemente wurden im Rahmen dieser Arbeit Messungen mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) durchgeführt, vgl. Kapitel 4.2.2. Durch die hohe Sensitivität der Messmethode und nach der Probenvorbereitung zurückgebliebene Reste von Einbettmittel war eine Quantifizierung der exakten chemischen Zusammensetzung nicht möglich, da über den zeitlichen Verlauf der Messung immer größere Mengen an Kohlenstoff auftraten. Diese Anreicherung an Kohlenstoff wird auf eine Redeponierung aus dem zurückgebliebenen Einbettmittel zurückgeführt. Eine qualitative Untersuchung der Verläufe von Chrom und Kohlenstoff ist jedoch zulässig und zeigt in Abbildung 45 einen Unterschied in der Ausbildung der Gradienten zum Rand des gemessenen Karbids. In der Darstellung der Gehalte der einzelnen Legierungselemente fallen unterschiedliche Verläufe in den mit a und b markierten Teilbereichen auf (vgl. Abb. 45 rechts). Sowohl die Breite dieser Bereiche ist unterschiedlich (a:  $\approx 1,5 \mu\text{m}$ , b:  $\approx 1,0 \mu\text{m}$ ) als auch der Verlauf der Cr- und C- Gehalte. Im Teilbereich a ist bei einem zu Bereich b vergleichbaren Cr-Anteil weniger Kohlenstoff detektiert worden. Allein diese beiden Ergebnisse bestärken die These einer ungleichen Auflösung von Karbiden bezogen auf die Position ihrer Grenzfläche und ebenso zeigen sie auf, dass sich dieser Arbeit zwingend weitere hochauflösende Untersuchungsmethoden mit dem Fokus auf der Grenzfläche zwischen Karbid und Matrix anschließen müssen. Verschiedene Untersuchungen zeigen die Analysemöglichkeiten von AES in Verbindung mit Chromkarbiden [211, 212]. Quantifizierbare AES-Untersuchungen an Proben mit variiertem Austenitisierungszeit können dann sowohl einen möglichen Gradienten der beteiligten Legierungselemente aufzeigen als auch Rückschlüsse auf unterschiedliche Auflösungsgradienten zulassen.

### **Matrixveränderungen bei hohen Temperaturen**

Neben den bisher beschriebenen Vorgängen während der Auflösung innerhalb eines  $M_{23}C_6$ -Karbids muss auch die umliegende Matrix genauer betrachtet werden. Das in dieser Arbeit angewandte Simulationsmodell für die Rechnungen im thermodynamischen Ungleichgewicht mit der Software Dictra (siehe Abb. 26 und Kapitel 3.6.2), stellt die Notwendigkeit der separaten Betrachtung gut heraus. Da die Auflösung bei hohen Temperaturen ( $T_{aus}=1000 \text{ °C}$ ) untersucht werden soll, wird als umliegende Matrix Austenit vorgegeben. In der Literatur [213–216] und auch durch den Softwarehersteller [217] selbst wird empfohlen, die Nukleation von Ferrit an der Grenzfläche zwischen Karbid und Matrix zu

erlauben. Durch das Auflösen des chromhaltigen Karbids wird zeitnah viel Chrom an der Grenzfläche zur Verfügung gestellt und muss in der Matrix gelöst werden. Chrom ist im Ferrit sehr viel besser löslich als im Austenit [3, 15]. Mit dem bereitgestellten Chrom liegt lokal die thermodynamische Stabilität des Ferrits über der des Austenits, daher ist eine Reduzierung der Gibbs-Energie durch die Ausbildung eines Ferritsaums schneller realisierbar. *Yu* untersuchte in seiner Arbeit einen Stahl mit 8,6 Ma.-% Chrom und nur geringen Anteilen Kohlenstoff ( $c_C \leq 0,1$  Ma.-%) [216]. Auch er nutzte das in Abbildung 26 dargestellte Simulationsmodell in ähnlicher Form für seine Untersuchungen und konnte zeigen, dass dieses gute Ergebnisse für die Phasenumwandlungen in einer Schweißnaht liefert. Der Ferritnachweis konnte durch Messungen mittels Röntgendiffraktometrie erbracht werden [216]. In den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit (vgl. Abbildungen 54 bis 56) und in der Arbeit von *Yu* ist erkennbar, dass es mit zunehmender Zeit bei hohen Temperaturen zum Rand des Karbids zu einem Anstieg des Chromgehalts kommt. Das deutet eindeutig darauf hin, dass das Chrom-Potential an der Grenzfläche zwischen Ausscheidung und Karbid höher ist als im Inneren der Ausscheidung und damit die Bedingungen für ein Gleichgewicht der Art LE-NP (siehe Kapitel 2.1 und Abb. 3) bestehen. Auch *Song et al.* bestätigen das Auftreten eines für das LE-NP-Gleichgewicht charakteristischen Spikes durch Untersuchungen mittels Atomsonden-Tomographie (APT) in Richtung der Grenzfläche eines Karbids in einem Stahl der Güte 100Cr6 während der Auflösung [214]. Ebenso konnte *Hou* über TEM-Untersuchungen mit Line-Scans einen Spike in einem Chromkarbid nachweisen [218].

Unter dem Aspekt der Kurzzeitwärmebehandlung untersuchten *Papaeftymiou et al.* einen Stahl der Güte Fe-1,1Cr-0,43C-1Mn [213]. Aufgrund des geringen Cr-Gehalts bestehen in diesem Werkstoff Zementit- und  $M_7C_3$ -Ausscheidungen. Die von diesen Autoren durchgeführte Wärmebehandlung ist vergleichbar mit den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Kurzzeitwärmebehandlungen. Die Proben wurden in einem Abschreckdilatometer mit einer Heizrate von  $200 \text{ Ks}^{-1}$  auf eine Temperatur von  $T_{aus}=950 \text{ °C}$  aufgeheizt und direkt im Anschluss mit einer Kühlrate von  $-200 \text{ Ks}^{-1}$  auf Raumtemperatur abgeschreckt [213]. Bei den Versuchen der vorliegenden Arbeiten wurden folgende Parameter verwendet:  $v_{auf}=250 \text{ Ks}^{-1}$ ,  $T_{aus}=1000 \text{ °C}$  und  $v_{ab} \geq -125,25 \text{ Ks}^{-1}$  (siehe auch Kapitel 3.3.2). Mit Hilfe von TEM-Untersuchungen und Dictra-Simulationen konnten *Papaeftymiou et al.* ebenfalls zeigen, dass es nach kurzen Zeiten zur Ausbildung eines Spikes kommt. Zudem untersuchten sie das Umwandlungsverhalten von Ferrit in Austenit während des Aufheizens. Mit zunehmender Größe der Ausscheidungen steigt auch die Bedeutung dieser auf die  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung an. Neben dem aus Zeit-Temperatur-Austenitisierungs-(ZTA)-Schaubildern bekannten Verhalten, dass die Umwandlungstemperaturen bei steigender Aufheizgeschwindigkeit zu höheren Temperaturen verschoben werden [15], detektierten sie den Einfluss der erhöhten Cr-Gehalte an den Grenzflächen, also den Einfluss des Spikes [213]. Hier kommt es demnach zu einer Überlagerung der zwei folgenden Aspekte:

- Durch eine lokal stark angehobene Cr-Konzentration an der Grenzfläche bestehen, trotz thermodynamisch stabilem Austenit, Bedingungen, die es ermöglichen, die Gibbs-Energie durch die (Zurück-)Umwandlung in Ferrit zu reduzieren.
- Aufgrund hoher Aufheizraten ist die Umwandlungstemperatur zu höheren Temperaturen verschoben.

Damit stellt sich die Frage, ob es wirklich zu einer neuen Nukleation also der Neubildung eines Ferritsaums kommt oder ob die Umwandlungsfront  $\alpha \rightarrow \gamma$  kurz vor der Ausscheidung zum Stillstand kommt und erst nach weiterer Zeit und damit weiterer Verteilung des Chroms in der Matrix fortschreiten kann.

*Miotti Bettanini et al.* untersuchten die Umwandlung von Ferrit in Austenit unter dem Einfluss der Auflösung von  $M_{23}C_6$ -Karbiden für einen Fe-11Cr-0,06C Stahl [215]. Sie wählten für ihre Untersuchungen eine Austenitisierungstemperatur von 1000 °C und eine Haltedauer von 30 Minuten, weichen aber mit den Aufheizraten ( $0,01 \text{ Ks}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ Ks}^{-1}$  und  $10 \text{ Ks}^{-1}$  [215]) weit von den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ab. Die Autoren bestimmten experimentell mit Hilfe von TEM- und XRD-Untersuchungen sowie auf Basis von Simulationen mit DICTRA die Phasenvolumenanteile an Ferrit, Austenit und  $M_{23}C_6$ -Karbiden für die verschiedenen Wärmebehandlungen. Aus ihren Ergebnissen leiten sie ab, dass die Austenitumwandlung in drei Stadien unterteilt werden muss und beschreiben diese wie folgt [215]:

- Stufe 1: Schnelles Austenitwachstum. Hauptsächlich durch die schnelle Diffusion von Cr im Ferrit bei hohen Temperaturen ermöglicht.
- Stufe 2: Gleichzeitiges Auflösen der  $M_{23}C_6$ -Karbide, was zu einem schnellen Anstieg von Chrom im Ferrit und damit zu einem Stillstand der Umwandlungsfront führt.
- Stufe 3: Homogenisierung des Cr-Gehalts auch in der austenitischen Matrix. Damit nimmt der Cr-Gehalt im Ferrit ab und eine Umwandlung in Austenit ist wieder möglich. Die fortschreitende Umwandlung in Austenit ist dann bestimmt durch die Diffusion von Chrom.

Diese Einteilung der Austenitumwandlung nach [215] besitzt strenggenommen nur Gültigkeit für kleinere Aufheizraten als die in dieser Arbeit verwendete. Sie beschreibt die Vorgänge durch einen Ferritsaum gut, allerdings kann auch damit nicht die Frage beantwortet werden, ob es zu einer neuen Nukleation kommt oder ob ein bestehender Ferritsaum die Umwandlung mit den genannten drei Stufen hervorruft.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, einen bestehenden Ferritsaum durch frühzeitig abgebrochene Korrosionsversuche nachzuweisen (siehe Kapitel 4.2.2). Den Ausführungen in Kapitel 2.5.2 und

von [163] folgend wurde erwartet, unterschiedliche Korrosionsangriffe der Phasen Ferrit, Martensit und  $M_{23}C_6$  erkennen zu können. Wie in Abbildung 47 ersichtlich, ist dies jedoch für die untersuchten Zeiten nicht möglich. Dafür können zwei Gründe ursächlich sein. Zunächst zeigen die bisher vorgestellten Untersuchungen nach [213, 215], dass die Phasenmengen des Ferrits nur kurze Zeiten bestehen und in Abhängigkeit der Größe der Karbide variieren. Des Weiteren ist die Größe des vermeintlichen Ferritsaums unbekannt. Die Simulationsergebnisse dieser Arbeit (siehe Abbildungen 54 bis 56) legen nahe, dass die Breite des ferritischen Bereichs etwa  $0,5 \mu\text{m}$  beträgt. Ist es hier, bei Bestehen des Ferritsaums, zu unterschiedlichen Korrosionsangriffen gekommen, sind diese Größenordnungen mit den zu Verfügung stehenden Methoden nur schwer sicher zu identifizieren. Hinzu kommt die im vorherigen Kapitel aufgestellte These, dass ein Karbid in Abhängigkeit der Grenzflächenkohärenz unterschiedliche Auflösengeschwindigkeiten aufweisen muss. Damit bildet sich auch ein Ferritsaum über die Grenzfläche verteilt in unterschiedlicher Größe aus. Auf Basis der Literatur [163] und mit dem Wissen aus den in Kapitel 2.5.2 vorgestellten Vorgängen zur Passivität von mehrphasigen Werkstoffen ist jedoch davon auszugehen, dass die Durchführung von verkürzten Korrosionsversuchen (Abbruch nach Erreichen von  $U_{pas1}$ , vgl. Kapitel 3.2.2) mit Proben, die Austenitisierungszeiten zwischen 0 s und 60 s ausgesetzt waren, den benötigten Nachweis eines Ferritsaums erbringen kann. Wenn dieser Nachweis gelingt, ist damit auch ein Verfahren entwickelt, das es erlaubt, mit einfachen Mitteln Aussagen über das vorliegende metallografische Gefüge zu treffen. Für die Charakterisierung der Gitterorientierung wird in einem solchen Fall zumeist die Technik der Elektronenrückstreubeugung (EBSD) eingesetzt [219]. Auch wenn der bestehende Ferritsaum dünn und richtungsabhängig unterschiedlich aufgebaut ist, können über die Charakterisierung mittels Image Quality Mappings Aussagen zu lokalen Gitterstrukturen getroffen werden [220–222].

Auch wenn die Frage „Ferritsaum als Neuausbildung oder Stabilisierung von bestehendem Ferrit?“ nicht abschließend beantwortet werden kann, so zeigen die Ergebnisse der weiter oben genannten Autoren, dass die Nutzung des in dieser Arbeit angewendeten Simulationsmodells für die Auflösung eines  $M_{23}C_6$ -Karbids in einer austenitischen Matrix die realen Vorgänge gut abbilden kann und somit belastbare Ergebnisse erzielt werden.

### **Einfluss auf $M_S$**

Wie bereits in Kapitel 2.2 und in vielen Veröffentlichungen beschrieben [9, 15, 26–28, 31, 38], ist die martensitische Umwandlung und die damit direkt verbundene Lage der Martensitstarttemperatur nicht trivial. Für den Fall eines homogenen Austenits ohne enthaltene Ausscheidungen wurde die martensitische Umwandlung bereits häufig untersucht und auch mehrfach beschrieben. So fassten beispielsweise *Olson und Owen* [9] die Einflussgrößen zusammen und *Ueda et al.* [46] definierten die benötigte Triebkraft als freies Energiefunktional, wie es in Gl. 2.12 angegeben ist. Die vorangegange-

nen Abschnitte haben aufgezeigt, dass die Vorgänge der Karbidauflösung und Phasenumwandlung bei Kurzzeitwärmebehandlungen noch nicht ausreichend untersucht sind. Allem voran steht die Frage, welche Matrixstruktur besteht, wenn es zu einem Abschrecken des Werkstoffs kommt. Besteht ein Ferritsaum in direkter Umgebung eines nicht aufgelösten Karbids (vgl. [213, 215]), so kann dieser Teil des Gefüges nicht in Martensit umwandeln, da es durch die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile krz-Struktur an Triebkraft für die Martensitbildung fehlt [31, 46]. Ist die  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung abgeschlossen, bestimmen weiterhin zurückgebliebene Karbide die Martensitbildung in direkter Umgebung dieser. Wie zu Beginn dieses Kapitels dargestellt, weisen bestehende Karbide unterschiedliche Grenzflächenkohärenzen in Abhängigkeit der Nukleationspunkte auf. Je größer die Energie an einer Grenzfläche ist, desto eher wird sie auch zum Ausgangspunkt der martensitischen Umwandlung [9, 49, 59]. Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass Teile der Matrix, die anfangs nicht in Martensit umwandeln können, da lokal Ferrit besteht, nach erfolgreicher Umwandlung dann gerade als bevorzugte Startpunkte für die  $\gamma \rightarrow \alpha'$  Umwandlung dienen.

Es wird deutlich, dass die Karbidauflösung durch viele verschiedene sich teilweise gegenseitig beeinflussende Vorgänge die Lage der Martensitstarttemperatur beeinflusst. Da [213, 215] gezeigt haben, dass ein Ferritsaum nur für kurze Zeiten bestehen bleibt und mit der abgeschlossenen Umwandlung in Austenit eine wichtige Einflussgröße auf  $M_S$  entfällt, ist die Bildung des Ferritsaums eine weitere mögliche Ursache für die Ausbildung eines Slow-Start-Phänomens, wie es in Kapitel 5.1 zu Beginn dieser Diskussion beschrieben ist. Damit wird nochmals die Notwendigkeit für eine Auswertung mit Hilfe einer weniger sensitiven Analysemethode (bspw.  $\frac{d^2\Delta l}{dT^2}$ ) von Dilatometer-Versuchen, die einen Slow-Start zeigen, deutlich.

Abschließend werden die wichtigsten Schlussfolgerungen der Vorgänge bei der Auflösung von  $M_{23}C_6$ -Karbiden in einer austenitischen Matrix bei kurzen Austenitisierungszeiten noch einmal zusammengefasst:

- $M_{23}C_6$ -Karbide lösen sich direkt in der umliegenden Matrix auf ohne eine weitere Phasenumwandlung oder in-situ-Umwandlung in einen anderen Karbidtyp. Es wird ein Konzentrationsgradient der substituiert gelösten Elemente in Richtung der Grenzfläche gebildet, was einem Spike entspricht und damit eine Auflösung unter den Bedingungen eines LE-NP-Gleichgewichts darstellt. Zudem bildet ein  $M_{23}C_6$ -Karbid in Abhängigkeit der Eduktphase ortsabhängig verschiedene Kohärenzen aus.
- Bei der Auflösung besteht in der ersten Zeit ein Ferritsaum, der das Karbid umgibt. Ob dieser auf eine lokale Neuausbildung bzw. Rückumwandlung von  $\gamma \rightarrow \alpha$  oder eine Stabilisierung des bestehenden Ferrits und damit einhergehend einer Blockierung der Umwandlungsfront zurückzuführen ist, konnte nicht abschließend untersucht werden.

- Die Lage der Martensitstarttemperatur ist maßgeblich durch die Auflösung der Karbide beeinflusst. Sowohl die Gestaltung der Grenzfläche zwischen Karbid und Matrix als auch der Charakter der umliegenden Matrix sind hierbei besonders zu beachten. Der Start der martensitischen Umwandlung ist insgesamt als sehr sensitiv gegenüber lokalen Gegebenheiten und deren Differenzen zu bewerten.

## 5.4 Simulation von metastabilen Mehrphasenzuständen

In den Kapiteln 5.2.2 und 5.3 wurden bisher einzelne Effekte und Vorgänge vorgestellt. Mit allen Teilaspekten kann abschließend die Simulation von metastabilen Mehrphasenzuständen in einem Stahl der Güte X20Cr13 für Kurzzeitwärmebehandlungen bewertet werden. Die in Kapitel 5.3 bereits vorgestellten Arbeiten beschreiben die direkten Folgen der Karbidauflösung und den damit verbundenen Einfluss auf Materialeigenschaften [38, 78, 192, 200, 201]. Mit dem in dieser Arbeit entwickelten Simulationsmodell ist es gelungen, die Karbidauflösung in kurzen Zeiten noch detaillierter zu betrachten und Vorhersagen über die Bildung von metastabilen Gefügezuständen zu formulieren. Die gewonnenen Ergebnisse lassen Rückschlüsse auf die Vorgänge während der Karbidauflösung zu und ermöglichen so ein besseres Verständnis von Kurzzeitwärmebehandlungen, nicht nur mit Blick auf die messbaren Folgen dieser wie bspw. Unterschiede in der Ansprunghärte.

Während einer Kurzzeitwärmebehandlung bei  $T_{aus}=1000$  °C befindet sich das Gefüge eines Stahls der Güte X20Cr13 in einem thermodynamisch metastabilen Zustand. Aufgrund von zur Auflösung notwendigen Diffusionsvorgängen, die immer zeitabhängig sind (vgl. Kapitel 2.3), bestehen  $M_{23}C_6$ -Karbide auch noch bei einer hohen Austenitisierungstemperatur, obwohl nur das austenitische Kristallgitter eine thermodynamische Stabilität aufweist (Abbildung 27). Die Reduktion des Phasenvolumengehalts an  $M_{23}C_6$ -Karbiden kann gerade für kurze Zeiten  $t_{aus} \leq 10$  min durch das Simulationsmodell gut abgebildet werden (vgl. Kapitel 5.2.2). Das Aspektverhältnis und die Rundheit sind Indikatoren für die Gestalt der Karbide. Durch eine Untersuchung des Verlaufs der beiden Größen (vgl. Abbildungen 42 bis 44) kann nicht nur die Karbidform in Abhängigkeit der Austenitisierungszeit beschrieben werden, sondern es sind zudem Rückschlüsse auf unterschiedliche Auflösemechanismen zu finden. So zeigen alle Chargen für Zeiten bis  $t_{aus} \leq 30$  s eine größere Standardabweichung und teilweise unerwartete Verläufe. Für  $0 \leq t_{aus} \leq 30$  s zeigt das Aspektverhältnis der Karbide in Charge C (vgl. Abbildung 44) einen geringer werdenden Wert bei längerer Austenitisierungszeit. Vor dem Hintergrund, dass die energetisch günstigste Form eine perfekte Kugel wäre und das im System durch Auflösen der Karbide die Gesamtenergie reduziert werden soll [20], ist ein kleiner werdendes Aspektverhältnis ausschließlich über lokal unterschiedliches Auföseverhalten zu erklären. Gleiches bestätigen auch die großen Standardabweichungen. Der durch Dictra-Simulationen bestätigte

Ferritsaum (vgl. Kapitel 5.3) wird in Verbindung mit der kohärenzabhängigen Auflösesehwindigkeit als ursächlich für die inhomogene Karbidauflösung definiert. Die hohe Löslichkeit für Chrom im ferritischen Kristallgitter und die großen Diffusionsgeschwindigkeiten im Vergleich zur Diffusion im austenitischen Kristallgitter [3] erklären das beobachtete lokal unterschiedliche Auflöseverhalten.

Unabhängig von den lokalen Vorgängen zeigten die Ergebnisse der Simulation zudem den großen Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Werkstoffes und zwar sowohl auf die Auflösung der Karbide als auch auf die Martensitstarttemperatur. Die in Kapitel 5.2.2 vorgestellten zusätzlichen Simulationen zeigen, dass mit Zunahme des Kohlenstoffgehalts der Phasenvolumengehalt an  $M_{23}C_6$ -Karbiden zunimmt aber auch, dass die benötigte Zeit für die Auflösung der Karbide vergrößert wird. Wird der Cr-Gehalt angehoben, zeigt sich eine vergleichbare zeitliche Verschiebung bis zur Auflösung aller Karbide bei  $T_{aus}=1000$  °C (vgl. Abbildung 59 unten), wobei auch hier, vergleichbar zur absoluten Phasenmenge, eine maximal benötigte Zeit bis zur vollständigen Auflösung durch den Kohlenstoffgehalt definiert wird. Diese Einzelbetrachtung der Legierungselemente in Verbindung mit den zuvor genannten Mechanismen an der Grenzfläche zwischen Karbid und Matrix in Abhängigkeit der lokalen chemischen Zusammensetzung unterstreicht die Wichtigkeit der exakten Analyse der globalen chemischen Zusammensetzung. Sie ist maßgeblich für die Menge der Ausscheidungen und deren Auflösung verantwortlich und als Randbedingung für ein Simulationsmodell zwingend notwendig. Ist die genaue Legierung nicht bekannt oder nicht genau zu ermitteln, verringert sich die Aussagekraft des Simulationsmodells signifikant.

Ist die chemische Zusammensetzung hingegen gut bekannt, ist es möglich belastbare Aussagen zu den Vorgängen während einer Kurzzeitwärmebehandlung zu treffen. Auch die Ableitung gezielter Materialeigenschaften beim Abschrecken, wie die Martensitstarttemperatur, ist auch für kurze Austenitisierungszeiten zulässig. Die Werte für die Martensitstarttemperatur auf Basis der Simulationsergebnisse zur Zusammensetzung des Austenits bei  $T_{aus}=1000$  °C für verschiedene  $t_{aus}$  in Verbindung mit der empirischen Formel nach *Ishida* [63] zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten  $M_S$ -Temperaturen (vgl. Kapitel 5.1). Demnach besteht mit dem in dieser Arbeit erstellten Simulationsmodell erstmals die Möglichkeit sowohl das Auflöseverhalten der Karbide zu betrachten als auch Aussagen zur Variation der  $M_S$ -Temperatur in Abhängigkeit der Austenitisierungsparameter bei einer Kurzzeitwärmebehandlung zu treffen. Damit kann eine Verbindung der bisher bestehenden Erkenntnisse zu den Folgen einer Wärmebehandlung und den lokalen mikrostrukturellen Vorgängen auch für Kurzzeitwärmebehandlungen für martensitische nichtrostende Stähle hergestellt werden. Eine gezielte Optimierung von Kurzzeitwärmebehandlungen wird dadurch erst ermöglicht.

## 5.5 Technische Anwendungsmöglichkeiten

Für die Bewertung der technischen Anwendungsmöglichkeiten der durchgeführten Simulationen von Kurzzeitwärmebehandlungen aus der vorliegenden Arbeit müssen zunächst die Rahmenbedingungen der Anwendung näher definiert werden. Unterschieden wird im Folgenden zwischen der Anwendung im Bereich der Materialforschung und der industriellen Anwendung bei metallverarbeitenden Unternehmen.

Für den Einsatz in der Materialforschung oder -entwicklung ist MatCalc und das damit aufgebaute Simulationsmodell gut geeignet, wenn globale Größen des Werkstoffs wie zum Beispiel Phasenvolumenanteile oder die globale chemische Zusammensetzung von Interesse sind. Die Simulationsergebnisse der globalen chemischen Zusammensetzung des Austenits in Abhängigkeit der Austenitisierungszeit wurden indirekt der realen chemischen Zusammensetzung im Werkstoff über den Vergleich der  $M_s$ -Temperaturen gegenübergestellt und lieferten gute Übereinstimmungen (vgl. Abbildung 61). Mögliche lokale Gradienten der chemischen Zusammensetzung infolge von Karbidauflösungen können allerdings mit dem Simulationsmodell, welches mit MatCalc aufgebaut wurde, nicht bestimmt werden. Hierfür muss auf weitere Software zurückgegriffen werden. Die Ausbildung (Größe, Form) der hier untersuchten  $M_{23}C_6$ -Karbide ist stark von den Bedingungen der Ausscheidung abhängig [3, 72, 191]. Diese im Simulationsmodell exakt zu erfassen ist schwierig. Auch hier können nur globale Korn- und Subkorngrößen oder Versetzungsmengen angegeben werden. Wird die Form der Ausscheidungen mit Hilfe des Aspektverhältnisses eingeschränkt, so können gute Übereinstimmungen ermittelt werden. Jedoch besitzen die Ergebnisse dann ausschließlich für die untersuchte chemische Zusammensetzung Gültigkeit. Selbst mit geringen Abweichungen innerhalb der Grenzen der Legierungselemente nach DIN oder ähnlichen Vorgaben, nehmen die Abweichungen zwischen Messung und Berechnung zu, siehe Tabelle 13.

In der Neuentwicklung von Legierungen ist ein Simulationsmodell für globale Werkstoffkenngrößen ein wichtiges Werkzeug, wenn Phasengrenzen oder auch das Auftreten unerwünschter Phasen in Abhängigkeit einzelner Legierungselemente (z.Bsp.  $\sigma$ -Phase bei hohen Cr-Gehalten) untersucht werden sollen. Insgesamt muss beim Einsatz von Simulationsmodellen oder auch Berechnungsalgorithmen stets beachtet werden, dass immer nur eine Annäherung an reale Werkstoffe und Vorgänge möglich ist. Die Qualität der Ergebnisse hängt immer von der Qualität der eingegebenen Parameter ab, daher sollte jede Simulation/Berechnung und damit gewonnene Ergebnisse kritisch hinterfragt werden.

Für die industrielle Anwendung eines Simulationsmodells, vergleichbar mit dem der vorliegenden Arbeit, ergeben sich weitere wichtige Einschränkungen. Durch die große Anzahl an Randbedingungen, die eine valide Simulation voraussetzt (vgl. Kapitel 3.5), ist der Aufbau eines Simulationsmodells nicht

trivial. Es muss ausreichend Wissen über die chemische Zusammensetzung und den mikrostrukturellen Aufbau des Werkstoffes bestehen. Die Abweichungen zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Chargen, wie sie in Tabelle 13 erkennbar sind, erlauben es nicht, ein bestehendes Simulationsmodell ohne Anpassungen für verschiedene Chargen zu verwenden. Damit ist eine genaue Vorhersage der Vorgänge während der Wärmebehandlung im laufenden Betrieb, in dem verschiedene Lieferungen eines Werkstoffes eingesetzt werden, nicht ohne Weiteres möglich. Mit dem Wissen um die Einschränkungen von Simulationen ist allerdings eine Optimierung von Wärmebehandlungsparametern vorstellbar. Da Simulationsergebnisse nicht als 100%-ige Vorhersage betrachtet werden dürfen, können sie zwar keine realen Versuchsreihen ersetzen, dienen aber sehr wohl der Reduzierung des Proben- und Versuchsumfangs. Damit verbunden ist direkt eine Ressourcenschonung, was für den Einsatz von Simulationen auch in der industriellen Praxis spricht, wenn die Einschränkungen bekannt sind und berücksichtigt werden.

Welche Potentiale sich ergeben, wenn ein Simulationsmodell, wie es in dieser Arbeit entwickelt wurde, für eine Prozessoptimierung in der industriellen Praxis eingesetzt wird, zeigt das folgende Beispiel anhand eines fiktiven aber real umsetzbaren Prozesses. Es wird angenommen, dass ein Spaltband aus Feinstblech (Dicke  $\leq 0,3$  mm) der Güte X20Cr13 in einem Durchlaufprozess gehärtet wird. Dabei wird das Spaltband mit einer gegebenen Bandgeschwindigkeit nacheinander durch verschiedene Prozessschritte geführt. Als einzelne Prozessschritte werden die Folgenden unterschieden: Austenitisieren, Abschrecken, Tiefkühlen, Anlassen, erneutes Abschrecken. Eine beispielhafte Anlage hierzu ist in Abbildung 62 gezeigt. Durch den Aufbau als Durchlaufprozess gilt die vorgegebene Bandgeschwindigkeit für alle Bereiche. Eine Veränderung der Prozesszeiten in einem Teilprozess führt demnach immer auch zu einer veränderten Prozesszeit bei allen übrigen Teilschritten. Da der Einfluss der Zeit bei diffusionsgesteuerten Vorgängen große Bedeutung hat und die größten Veränderungen innerhalb des Werkstoffes im Bereich der Austenitisierung (Härteofen) erwartet werden, sollte die dort benötigte Zeit als Vorgabe betrachtet werden. Der nachgelagerte Prozess des Anlassens muss dann zwangsweise über die Temperatur gesteuert werden, weil die Zeit (Bandgeschwindigkeit) vorgegeben ist.

Das bestehende Simulationsmodell kann als Abbildung der Teilprozesse Härten + Abschrecken verstanden werden. Eine Variation der Bandgeschwindigkeit und damit der Verweilzeit im Härteofen kann direkt aus dem Modell abgeleitet werden. Ist das Ziel der Prozessoptimierung eine Verkürzung der Prozesszeiten, um die Produktivität zu erhöhen, liefert Abbildung 61 die Veränderungen bzgl. der nach dem Härteprozess noch bestehenden Karbidmenge und damit zusammenhängend einen Wert für die Martensitstarttemperatur. Durch eine simulierte Variation der Austenitisierungstemperatur kann ermittelt werden, wie weit die Verweilzeiten verkürzt werden können, um dennoch vergleichbare Ergebnisse nach dem ersten Abschrecken zu erhalten. Damit können zum einen Ressourcen wie Zeit

und Geld bereits in der Versuchsplanung eingespart werden, weil die Prozessfenster für Versuche durch den Einsatz der Simulation signifikant verkleinert werden, und zum anderen trägt das Simulationsmodell zu einer höheren Produktivität bei, wenn die Prozesszeit erfolgreich verkürzt wird.

Erst durch die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse ist die gezielte Optimierung von Kurzzeitwärmebehandlungen möglich. So können neben gezielten Prozessanpassungen wie zum Beispiel einer Erhöhung der Bandgeschwindigkeit aus Gründen der Produktivitätssteigerung auch die benötigten Prozessfenster verkleinert werden, weil bekannt ist, welche Vorgänge wann ablaufen. Wurde in einem bisherigen Prozess aus Unwissenheit eine zu niedrige Austenitisierungstemperatur gewählt und musste damit eine geringe Bandgeschwindigkeit genutzt werden, so ergibt sich mit den Erkenntnissen dieser Arbeit zudem die Möglichkeit der Energieeinsparung. Durch gezielte Auswahl der Austenitisierungstemperatur und -zeit, kann so die benötigte spezifische Energie pro betrachteter Einheit (definierte Länge des Spaltbandes) minimiert werden.

Durch eine weitere Anpassung der Temperatur im Simulationsmodell ist es zudem möglich auch den Anlassprozess zu simulieren. Durch die Vorgabe der Bandgeschwindigkeit aus dem Härteprozess, muss auch hier die Anlass temperatur exakt ermittelt werden, die für das spätere Produkt die besten Eigenschaften liefert. Eines der Ziele ist im Anlassprozess die Einstellung einer gewünschten Zähigkeit [13, 15]. Durch das Ausscheiden von kleinen Karbiden, bevorzugt entlang der Korngrenzen, besteht aber auch dabei die Gefahr, die Korrosionsbeständigkeit signifikant zu reduzieren (vgl. Kapitel 2.5.2). Mit genauer Kenntnis der Vorgänge und der Möglichkeit der computergestützten Simulation kann auch hier genau die Anlass temperatur ermittelt werden, welche die besten Produkteigenschaften liefert, ohne die Gefahr der Chromverarmung in direkter Umgebung der Korngrenzen.

## 6 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, das Einstellen von metastabilen Gefügeständen während der Kurzzeitwärmebehandlung martensitischer nichtrostender Stähle zu untersuchen und zu ermitteln, ob und wenn ja welche Unterschiede zu den Vorgängen in konventionellen Wärmebehandlungen über mehrere Stunden bestehen. Gegenstand der durchgeführten Untersuchungen in dieser Arbeit war ein Stahl der Güte X20Cr13. Durch den hohen Chromgehalt stellt das  $M_{23}C_6$ -Karbid die thermodynamisch stabile Ausscheidungsphase dar und stand damit im Fokus der Untersuchungen.

Für eine kritische Bewertung ablaufender Vorgänge musste zunächst der Ausgangszustand genau bekannt sein. Erste Untersuchungen der drei verschiedenen Chargen des X20Cr13 wiesen auf unterschiedliche vorangegangene thermomechanische Behandlungen hin, was die gezielte Einstellung eines definierten Ausgangszustandes zwingend erforderlich machte. Durch ein Lösungsglühen ( $T_{ausI}=1100\text{ °C}$ ,  $t_{ausI}=60\text{ min}$ ) mit anschließendem Langzeitanlassen ( $T_{antI}=750\text{ °C}$ ,  $t_{antI}=240\text{ h}$ ) konnte ein definierter Ausgangszustand eingestellt werden, der nachweislich ausschließlich  $M_{23}C_6$ -Karbide enthielt. Der hierfür durchgeführte Prozess diente gleichzeitig zum Aufbau eines Simulationsmodells unter Verwendung der kommerziellen Software MatCalc. So wurden mit Proben der Charge A die optimalen Parameter für das Lösungsglühen und Langzeitanlassen ermittelt und parallel dazu ein Simulationsmodell entwickelt, welches den definierten Ausgangszustand ebenso abbildet. Die Ergebnisse der Messungen und Simulation zeigen hierfür eine gute Übereinstimmung. Es ist jedoch zu beachten, dass die Ergebnisse, den definierten Ausgangszustand betreffend, größere Abweichungen für die übrigen Chargen zeigen. Diese Abweichungen sind auf die Ausscheidungsmechanismen und die vorgegebenen Randbedingungen der Simulation zurückzuführen. Durch die Vorgabe des gleichen Aspektverhältnisses für alle Chargen wurde ein Freiheitsgrad eingeschränkt, der zwar die Übertragbarkeit des Modells auf andere Chargen ermöglicht, aber zeitgleich die Genauigkeit der Ergebnisse verringert.

Ausgehend vom definierten Ausgangszustand wurden verschiedene Kurzzeitwärmebehandlungen mit Hilfe eines Abschreckdilatometers durchgeführt. Durch den Einsatz von großen Heiz- und Kühlraten ( $v_{auf}=250\text{ Ks}^{-1}$ ,  $v_{ab} \geq -125\text{ Ks}^{-1}$ ) konnte erreicht werden, dass die Einflüsse beim Aufheizen und Abschrecken minimiert wurden und nur die Vorgänge in Abhängigkeit der Austenitisierungszeit bei  $T_{aus}=1000\text{ °C}$  untersucht werden konnten. Die Austenitisierungszeit wurde als einziger Parameter va-

riert und entsprach in den verschiedenen Kurzzeitwärmebehandlungen folgenden Werten:  $t_{aus}=0$  s, 5 s, 10 s und 30 s sowie 1 min, 5 min, 30 min und 60 min. Im Rahmen der Simulation wurde eine Wärmebehandlung mit  $t_{aus}=60$  min berechnet, da damit auch kürzere Austenitisierungszeiten berücksichtigt wurden.

Als Vergleichsgröße zwischen Experiment und Simulation wurden der Wert der Martensitstarttemperatur und die enthaltenen Phasenmengen an  $M_{23}C_6$ -Karbiden gewählt. Für kurze Austenitisierungszeiten  $t_{aus} \leq 10$  min konnte eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse für beide Vergleichsgrößen ermittelt werden. Die  $M_S$ -Temperaturen zeigten maximale Differenzen von  $\approx 31$  K (bei  $t_{aus}=60$  min), was im Vergleich zur aktuellen Fachliteratur als geringer Fehler zu bewerten ist. Als größte Schwierigkeit bei der experimentellen Ermittlung der  $M_S$ -Temperatur stellte sich das Slow-Start-Phänomen in den Messergebnissen der Dilatometerversuche heraus. Mit den in der Literatur bekannten Methoden zur  $M_S$ -Ermittlung (Tangentenmethode, Offset-Methode und Analyse der ersten Ableitung der Längenänderung in Abhängigkeit der Temperatur  $\frac{d\Delta l}{dT}$ ) führt das Vorhandensein eines Slow-Starts zu falschen Temperaturen und sehr großen Standardabweichungen. Durch die Weiterentwicklung der Ableitungsmethode hin zur Analyse der zweiten Ableitung  $\frac{d^2\Delta l}{dT^2}$ , konnte eine Auswertemethode entwickelt werden, die auch in Fällen, in denen ein Slow-Start in den Messergebnissen enthalten ist, zu validen Ergebnissen führt.

Eine Einschränkung des genutzten Simulationsmodells ist die fehlende Ortsauflösung. Es sind nur globale Veränderungen, zum Beispiel der chemischen Zusammensetzung des Austenits, zu bestimmen. Da die martensitische Umwandlung stark durch die lokale chemische Zusammensetzung der Matrix bestimmt wird, wurden ergänzende Simulationen mit Dictra durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass in unmittelbarer Nähe zum sich auflösenden  $M_{23}C_6$ -Karbid ein Bereich besteht, der als Ferrit-saum beschrieben werden kann. Durch die schnelle Bereitstellung von großen Mengen Chrom, wird lokal die ferritische Kristallstruktur thermodynamisch stabil, auch bei den hohen Temperaturen von  $T_{aus}=1000$  °C. Unabhängig von der umliegenden Matrix löst sich ein  $M_{23}C_6$ -Karbid jedoch direkt in dieser auf, ohne zuvor eine Umbildung in einen anderen Karbidtyp zu durchlaufen. Simulationen mit Dictra zeigten hierfür zusätzlich auf, dass es sich um eine Auflösung unter LE-NP-Bedingungen handelt. Demnach ist die Diffusion von substituiert gelösten Legierungselementen, im hier betrachteten System Cr, die dominierende Größe für die Auflösung von Karbiden in der austenitischen Matrix.

Mit der Vielzahl an Experimenten und Berechnungen in der vorliegenden Arbeit ist es erstmalig gelungen, ein Simulationsmodell zu entwickeln und zu validieren, welches die Kurzzeitwärmebehandlung martensitischer korrosionsbeständiger Stähle abbilden kann. Zudem kann das Simulationsmodell eingesetzt werden, um direkte Rückschlüsse auf sich einstellende Werkstoffkennwerte in Abhängigkeit der Wärmebehandlung, wie zum Beispiel die  $M_S$ -Temperatur, zu ziehen. Mit dem Gewinn dieses Wissens sind ressourcenschonende Prozessoptimierungen erst möglich.

## 7 Ausblick

### Weiterer Forschungsbedarf und offene Fragestellungen

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit konnten erste Erkenntnisse zu den Vorgängen der Auflösung von  $M_{23}C_6$ -Karbiden in einer austenitischen Matrix während einer Kurzzeitwärmebehandlung aufzeigen und erläutern. Allerdings besitzen die Ergebnisse nur für Stähle der Güte X20Cr13 Gültigkeit. Aus dieser Einschränkung und den Fragestellungen, die während der Diskussion der Ergebnisse nicht abschließend geklärt werden konnten, ergibt sich weiterer Forschungsbedarf. Die wesentlichsten Aspekte hierzu sind im Folgenden kurz aufgeführt:

- In der Diskussion wurde hergeleitet, dass es einen Auflösungsgradienten bezüglich der Auflösesehwindigkeit entlang der Grenzfläche zwischen einem  $M_{23}C_6$ -Karbid und der umliegenden Matrix bei hohen Temperaturen geben muss, in Abhängigkeit der lokalen Kohärenz. Weitere hochauflösende Untersuchungen (EBSD und AES) eben dieser Grenzfläche müssen sich zwingend der vorliegenden Arbeit anschließen, um diesen Gradienten auch experimentell nachweisen zu können. Durch in-situ-Untersuchungen könnte dabei zeitgleich der Frage gefolgt werden, ob sich der rechnerisch gezeigte Ferritsaum durch eine Neubildung entlang der Karbid-Matrix-Phasengrenze einstellt oder ob während des Aufheizens zurückbleibender Ferrit die  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlungsfront aufhält.
- Mit der eingangs erwähnten Einschränkung, dass bisherige Ergebnisse nur für die Stahlgüte X20Cr13 Gültigkeit besitzen, drängt sich die Übertragung des Simulationsmodells auf weitere Legierungssysteme auf. Mit Bezug zum vorherigen Punkt sollten die gleichen Fragestellungen zunächst für einen Stahl mit weniger Chrom wie zum Beispiel den X100CrMoV5-1 oder den X37CrMoW5-1 übertragen werden. Damit kann geprüft werden, ob die Aussagen, die in dieser Arbeit bezüglich eines  $M_{23}C_6$ -Karbids getroffen wurden, auch auf Karbide vom Typ  $M_7C_3$  zutreffen. Auch eine Betrachtung von Zementit mit den gleichen Fragestellungen ist von Interesse. Hierbei ergibt sich allerdings die Schwierigkeit, dass dabei kaum substituiert gelöste Elemente (hauptsächlich Fe) an der Karbidbildung beteiligt sind und somit Kohlenstoff für die Karbidauflösung maßgeblich verantwortlich sein muss.

- Die Analyse der Genauigkeit des Simulationsmodells für den definierten Ausgangszustand (Langzeitanlassen) eröffnete die Frage, dass wenn das Aspektverhältnis von Karbiden als Funktion des Kohlenstoffgehalts definiert werden kann, wie weit sich damit die Abweichungen zwischen Simulationsergebnissen und Experiment reduzieren lassen. Diese Frage kann aber nicht alleinig mit Bezug zum Simulationsmodell gestellt werden, sondern muss auch für die Karbidausscheidung während eines Experiments untersucht werden. Für die gezielte Betrachtung der Gestalt sollte zudem der Einfluss verschiedener Legierungselemente berücksichtigt werden. Neben den interstitiell gelösten Elementen (bspw. C), gilt es zu prüfen, ob auch substituiert gelöste Elemente (Cr, Mn etc.) einen Einfluss auf die Form der Karbide zeigen. Mit den hieraus gewonnenen Erkenntnissen können Simulationsmodelle wiederum exakter konstruiert werden und das Wissen über die Ausscheidungskinetik von Karbiden im Allgemeinen wäre erweitert.
- Eine weitere mögliche Fragestellung ist abweichend von einer gezielter Wärmebehandlung in einer indirekten Wärmebeeinflussung zu suchen. Mit Blick auf die immer weiter in den Vordergrund rückende additive Verarbeitung von metallischen Werkstoffen muss auch hier der Einfluss der sehr kurzen aber dafür wiederkehrenden Einbringung von Wärme beachtet werden. Mit jedem neu aufgebautem Wissen bezüglich der Kurzzeitwärmebehandlung von Werkstoffen können damit auch Fragestellungen im Kontext der additiven Fertigung näher untersucht werden.

### **Industrielle Anwendung**

Mit dem in dieser Arbeit gewonnenen Wissen kann auch die Prozessentwicklung in der industriellen Praxis angepasst werden. Zunächst sollte das entwickelte Simulationsmodell eingesetzt werden, um dessen Qualität mit Ergebnissen aus einem realen Fertigungsprozess zu vergleichen. Bei ausreichender Übereinstimmung der ermittelten Ergebnisse kann direkt mit dem bestehenden Modell eine Optimierung der derzeitigen Wärmebehandlung durchgeführt werden. Durch eine Variation von Austenitisationstemperatur und -zeit auf Basis von werkstoffwissenschaftlichem Wissen und unter Zuhilfenahme der Simulationssoftware kann die Anzahl der Einzelversuche, die eine solche Prozessoptimierung benötigt, reduziert werden. Damit werden sowohl in der Prozessentwicklung als auch im späteren Prozess während der Serienfertigung Ressourcen im Sinne von Zeit, Energie und Legierungselementen eingespart. Zu beachten ist jedoch, dass auch die industrielle Anwendung immer von wissenschaftlicher Seite begleitet werden sollte, da der Aufbau eines validen Simulationsmodells und auch die folgende Interpretation der Ergebnisse nicht trivial sind. Dennoch steckt in der Anwendung einer Simulationssoftware großes Potential sowohl für die Prozessoptimierung als auch die Prozessneuentwicklung mit vergleichbaren Werkstoffen, gerade wenn Kurzzeitwärmebehandlungen zum Einsatz kommen.

## Tabellen

**Tabelle 1:** Weiterentwicklung des klassischen NNBB-Konzepts von Bragg und Williams [115] nach [140]. Die Unterscheidung O/G gibt an, ob sich das jeweilige Konzept auf Oberflächen (O) oder Grenzflächen (G) bezieht. (Komp.=Komponente, x=beliebig)

Autoren	Jahr	Diff.- zone	Orientierungs- abhängigkeit	Kristall- system	Anzahl Komp.	n-ter Nachbar	O/G	Ref.
Becker	1938	—	—	einfach kubisch	—	—	G	[223]
Guggenheim	1945	ja	—	—	—	—	O	[152]
Ono	1947	ja	—	kfz	—	—	G	[151]
Cahn et al.	1958	ja	—	(flüssig)	—	—	G	[150]
Kahlweit	1962	ja	—	(flüssig)	—	—	G	[149]
Meijering	1966	ja	ja	kfz	—	—	G	[148]
Nicholas	1968	—	ja	kfz, krz	—	ja	O	[141]
Lee et al.	1980	ja	ja	kfz	—	ja	G	[147]
Yang et al.	2001	ja	—	kfz	3	ja	G	[142]
Yang et al.	2002	ja	ja	krz	3	ja	G	[146]
Sonderegger u. Kozeschnik	2009	—	ja	kfz, krz	x	ja	G	[140]

**Tabelle 2:** Nominelle Zusammensetzung des X20Cr13 nach DIN EN 10088-3 [168]. Alle Angaben in Ma.-%

	C	Cr	Mn	Si	P	S	Fe
min	0,16	12,0	-	-	-	-	Rest
max	0,25	14,0	1,5	1,0	0,04	0,03	

**Tabelle 3:** Chemische Zusammensetzung der untersuchten Chargen des X20Cr13. Alle Messwerte wurden mittels optischer Funkenspektrometrie ermittelt. Jeder Wert gibt den Mittelwert (MW) aus fünf Messungen an. Alle Angaben in Ma.-%

Charge		Cr	Ni	C	Mo	V	Si	S	P	Mn	Cu	Al	Fe
A	MW	13,3	0,22	0,192	0,028	0,197	0,314	0,006	0,016	0,410	0,047	0,007	Rest
	$\sigma$	0,11	0,01	0,015	0,002	0,018	0,012	0,001	0,002	0,011	0,006	0,001	
B	MW	13,10	0,29	0,185	0,034	0,115	0,385	0,007	0,018	0,464	0,054	0,005	Rest
	$\sigma$	0,06	0,02	0,007	0,001	0,009	0,233	0	0,001	0,011	0,02	0,001	
C	MW	12,61	0,24	0,207	0,069	0,021	0,434	0,025	0,025	0,501	0,092	0,005	Rest
	$\sigma$	0,09	0,01	0,015	0,001	0,001	0,017	0,001	0,001	0,009	0,004	0,001	

**Tabelle 4:** Ergebnisse der Karbidanalysen der Proben des X20Cr13 im definierten Ausgangszustand ( $T_{ant}=750$  °C,  $t_{ant}=240$  h) . Jeder Wert gibt den Mittelwert (MW) aus mindestens fünf Messungen an. (n= Anzahl, Asp.= Aspektverhältnis)

Charge	n/100 $\mu\text{m}^2$		Fläche		$d_{max}$		$d_{min}$		Asp.		Rundheit	
	[-]		$[\mu\text{m}^2]$		$[\mu\text{m}]$		$[\mu\text{m}]$		[-]		[-]	
	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$
A	28	7	0,136	0,011	0,596	0,039	0,313	0,042	0,571	0,086	0,555	0,098
B	34	1	0,152	0,012	0,584	0,024	0,334	0,006	0,619	0,025	0,608	0,029
C	30	3	0,274	0,060	0,839	0,122	0,424	0,038	0,559	0,040	0,547	0,046

**Tabelle 5:** Ermittelte Werte der Ansprunghärte der Proben des X20Cr13 in Abhängigkeit der Austenitisierungszeit bei  $T_{aus}=1000$  °C. Jeder Wert gibt den Mittelwert (MW) aus fünf Messungen an. Alle Angaben in HV10. (Anl.= Anlieferungszustand, Aust.= ausscheidungsfreier Zustand, d.Ausg.= definierter Ausgangszustand. \*Zu wenig Proben für eine belastbare Aussage.)

Charge	Anl.	Aust.	d.Ausg.	0 s	5 s	10 s	
A	MW	199,0	608,8	*	403,6	479,0	467,6
	$\sigma$	3,0	6,2	*	7,1	9,7	13,1
B	MW	199,2	592,0	193,5	409,8	453,6	462,2
	$\sigma$	5,4	5,1	9,5	4,8	2,3	12,2
C	MW	176,6	584,8	179,0	378,0	443,0	498,0
	$\sigma$	4,3	5,9	7,9	9,0	20,3	5,7

**Tabelle 6:** Fortsetzung zu Tabelle 5: Ermittelte Werte der Ansprunghärte der Proben des X20Cr13 in Abhängigkeit der Austenitisierungszeit bei  $T_{\text{aus}}=1000$  °C. Jeder Wert gibt den Mittelwert (MW) aus fünf Messungen an. Alle Angaben in HV10. (\*\* Keine Experimente durchgeführt)

Charge		30 s	60 s	5 min	10 min	30 min	60 min
A	MW	481,8	502,8	**	**	**	**
	$\sigma$	11,2	7,9	**	**	**	**
B	MW	486,0	508,6	525,3	539,8	525,4	541,7
	$\sigma$	3,1	5,7	19,8	18,8	12,0	12,2
C	MW	450,3	505,8	560,8	574,0	579,2	558,8
	$\sigma$	16,6	12,7	8,2	7,0	7,7	3,5

**Tabelle 7:** Ergebnisse der Ermittlung der Martensitstarttemperaturen nach der Tangentenmethode, der Offset-Methode sowie der Untersuchungen der ersten und zweiten Ableitung an den Versuchen mit Proben der Charge A. Es gilt  $T_{\text{aus}}=1000$  °C. Jeder Wert gibt den Mittelwert (MW) aus mindestens drei Messungen in °C an.

$t_{\text{aus}}$	Tangentenmethode		Offset-Methode		1. Ableitung		2. Ableitung	
	[171]		[172]		[176, 177]		[-]	
	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$
0 s	404,4	15,6	378,4	5,4	410,7	19,4	381,0	8,0
5 s	304,7	33,3	339,2	6,4	358,0	18,0	342,5	16,5
10 s	324,0	3,0	359,8	7,2	330,3	7,0	327,5	1,5
30 s	310,0	20,0	362,6	20,5	315,3	15,2	317,5	6,5
60 s	320,5	3,5	338,6	19,9	327,3	6,3	315,0	6,0

**Tabelle 8:** Ergebnisse der Ermittlung der Martensitstarttemperaturen nach der Tangentenmethode, der Offset-Methode sowie der Untersuchungen der ersten und zweiten Ableitung an den Versuchen mit Proben der Charge B. Es gilt  $T_{\text{aus}}=1000$  °C. Jeder Wert gibt den Mittelwert (MW) aus mindestens drei Messungen in °C an.

$t_{\text{aus}}$	Tangentenmethode		Offset-Methode		1. Ableitung		2. Ableitung	
	[171]		[172]		[176, 177]		[-]	
	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$
0 s	384,4	0,2	402,6	11,9	388,7	16,7	373,5	6,5
5 s	358,7	15,2	350,8	13,4	355,0	13,5	332,5	1,5
10 s	347,2	5,7	365,8	7,2	350,0	15,9	324,5	4,5
30 s	335,9	5,4	378,6	5,0	334,7	9,3	321,0	2,0
60 s	339,1	4,8	356,3	3,3	348,3	11,1	320,5	12,5
5 min	298,0	11,0	291,6	3,8	309,0	15,0	288,5	2,5
10 min	328,7	39,8	287,0	7,2	304,5	17,5	280,0	8,0
30 min	386,0	6,0	422,2	18,7	387,5	10,5	285,0	1,0
60 min	273,0	3,0	256,0	13,1	282,0	7,0	278,0	7,3

**Tabelle 9:** Ergebnisse der Ermittlung der Martensitstarttemperaturen nach der Tangentenmethode, der Offset-Methode sowie der Untersuchungen der ersten und zweiten Ableitung an den Versuchen mit Proben der Charge C. Es gilt  $T_{\text{aus}}=1000$  °C. Jeder Wert gibt den Mittelwert (MW) aus mindestens drei Messungen in °C an.

$t_{\text{aus}}$	Tangentenmethode		Offset-Methode		1. Ableitung		2. Ableitung	
	[171]		[172]		[176, 177]		[-]	
	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$
0 s	404,0	7,0	394,8	23,5	420,5	2,5	388,0	5,0
5 s	393,5	15,5	424,1	39,8	403,5	16,5	353,5	6,5
10 s	373,0	8,0	390,3	47,1	377,0	5,0	331,0	8,0
30 s	348,5	44,5	391,1	47,5	347,5	38,5	354,5	13,5
60 s	393,5	21,5	395,3	7,1	412,3	20,0	321,7	7,6
5 min	359,0	33,0	367,9	13,6	373,3	56,9	286,3	11,1
10 min	400,5	13,5	352,1	34,2	391,3	63,6	284,5	8,5
30 min	338,7	29,2	420,4	24,4	324,0	22,0	255,5	7,5
60 min	330,5	16,5	329,2	24,4	327,0	4,0	251,0	5,0

**Tabelle 10:** Ergebnisse der Karbidanalysen der Proben der Charge A des X20Cr13. Es gilt  $T_{aus}=1000$  °C. Jeder Wert gibt den Mittelwert (MW) aus mindestens fünf Messungen an. (n= Anzahl, Asp.= Aspektverhältnis)

$t_{aus}$	n/100 $\mu\text{m}^2$		Fläche		$d_{max}$		$d_{min}$		Asp.		Rundheit	
	[-]		[ $\mu\text{m}^2$ ]		[ $\mu\text{m}$ ]		[ $\mu\text{m}$ ]		[-]		[-]	
	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$
0 s	32	15	0,162	0,064	0,524	0,108	0,304	0,089	0,586	0,051	0,574	0,064
5 s	24	4	0,104	0,019	0,475	0,032	0,271	0,035	0,605	0,053	0,603	0,056
10 s	13	3	0,058	0,007	0,424	0,028	0,234	0,031	0,580	0,043	0,466	0,117
30 s	16	2	0,049	0,009	0,448	0,265	0,287	0,237	0,587	0,205	0,586	0,203
60 s	9	3	0,053	0,003	0,325	0,013	0,218	0,002	0,675	0,019	0,718	0,018

**Tabelle 11:** Ergebnisse der Karbidanalysen der Proben der Charge B des X20Cr13. Es gilt  $T_{aus}=1000$  °C. Jeder Wert gibt den Mittelwert (MW) aus mindestens fünf Messungen an. (n= Anzahl, Asp.= Aspektverhältnis)

$t_{aus}$	n/100 $\mu\text{m}^2$		Fläche		$d_{max}$		$d_{min}$		Asp.		Rundheit	
	[-]		[ $\mu\text{m}^2$ ]		[ $\mu\text{m}$ ]		[ $\mu\text{m}$ ]		[-]		[-]	
	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$
0 s	24	3	0,117	0,017	0,526	0,033	0,303	0,025	0,620	0,018	0,541	0,120
5 s	21	5	0,119	0,028	0,532	0,066	0,306	0,045	0,628	0,047	0,627	0,050
10 s	23	3	0,113	0,024	0,493	0,096	0,287	0,030	0,633	0,080	0,595	0,160
30 s	16	2	0,107	0,037	0,450	0,089	0,300	0,048	0,692	0,039	0,696	0,048
60 s	17	2	0,100	0,009	0,423	0,023	0,305	0,017	0,733	0,017	0,750	0,026
5 min	14	4	0,094	0,025	0,431	0,058	0,292	0,032	0,707	0,033	0,716	0,038
10 min	10	2	0,084	0,011	0,438	0,028	0,274	0,055	0,637	0,129	0,729	0,034
30 min	8	2	0,078	0,027	0,357	0,074	0,272	0,063	0,773	0,006	0,793	0,011
60 min	5	1	0,076	0,063	0,348	0,119	0,260	0,101	0,767	0,042	0,785	0,047

**Tabelle 12:** Ergebnisse der Karbidanalysen der Proben der Charge C des X20Cr13. Es gilt  $T_{aus}=1000$  °C. Jeder Wert gibt den Mittelwert (MW) aus mindestens fünf Messungen an. (n= Anzahl, Asp.= Aspektverhältnis)

$t_{aus}$	n/100 $\mu\text{m}^2$		Fläche		$d_{max}$		$d_{min}$		Asp.		Rundheit	
	[-]		$[\mu\text{m}^2]$		$[\mu\text{m}]$		$[\mu\text{m}]$		[-]		[-]	
	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$
0 s	34	9	0,171	0,030	0,576	0,046	0,367	0,049	0,660	0,056	0,667	0,052
5 s	39	6	0,140	0,017	0,573	0,037	0,317	0,023	0,587	0,056	0,584	0,052
10 s	29	6	0,122	0,007	0,657	0,078	0,327	0,016	0,528	0,072	0,672	0,045
30 s	14	3	0,125	0,032	0,553	0,151	0,355	0,041	0,695	0,150	0,797	0,027
60 s	20	4	0,105	0,008	0,447	0,024	0,298	0,008	0,700	0,038	0,702	0,048
5 min	15	6	0,121	0,033	0,531	0,116	0,338	0,040	0,710	0,027	0,710	0,052
10 min	9	5	0,122	0,011	0,466	0,034	0,341	0,022	0,750	0,039	0,762	0,036
30 min	8	4	0,160	0,049	0,512	0,086	0,395	0,047	0,790	0,029	0,805	0,038
60 min	6	1	0,151	0,019	0,513	0,041	0,398	0,038	0,780	0,028	0,813	0,032

**Tabelle 13:** Gegenüberstellung der durchschnittlichen Karbidflächen und der Aspektverhältnisse für die verschiedenen Chargen nach dem Langzeitanlassen bei  $T_{anl}=750$  °C für 240 Stunden. Angegeben sind die Werte der Simulation und die Messwerte an den untersuchten Proben der experimentellen Wärmebehandlung. Jeder Mittelwert (MW) bezieht sich auf mindestens fünf Messungen. (Asp.= Aspektverhältnis)

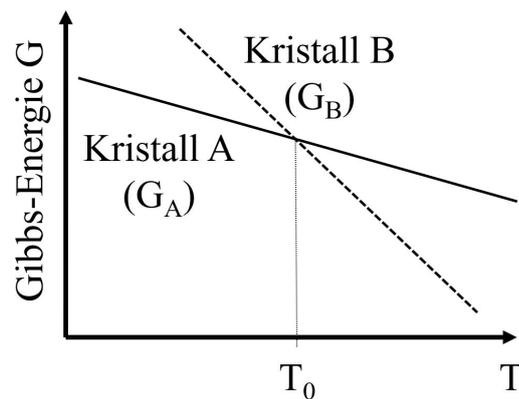
Charge	<u>Simulation</u>		<u>Messung</u>			
	Fläche	Asp.	Fläche		Asp.	
	$[\mu\text{m}^2]$	[-]	$[\mu\text{m}^2]$	[-]	$[\mu\text{m}^2]$	[-]
	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$
A	0,196	0,42817071	0,136	0,011	0,571	0,086
B	0,312	0,42817071	0,152	0,012	0,619	0,025
C	0,376	0,42817071	0,274	0,06	0,559	0,04

**Tabelle 14:** Vergleich der Elemente Chrom und Mangan sowie der beiden Karbidtypen  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  und  $\text{Mn}_{23}\text{C}_6$  hinsichtlich ihrer Struktur (auf Basis von synthetisierten Karbiden).

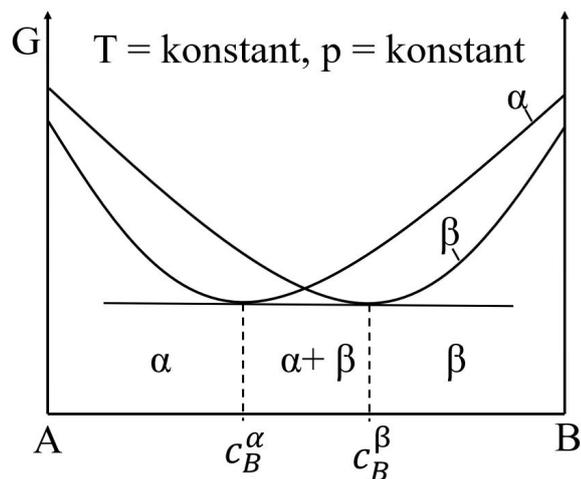
	$\text{Cr}_{23}\text{C}_6$	$\text{Mn}_{23}\text{C}_6$	Quelle
Ordnungszahl (Cr, Mn)	24	25	
Molmasse (Cr, Mn) [u]	51,996	54,938	[203]
Kovalenter Radius (Cr, Mn) [pm]	127	139	
Gitterparameter	$a=b=c=7,462 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a=b=c=7,368 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	7,17	7,84	$\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ : [204] $\text{Mn}_{23}\text{C}_6$ : [205]
Raumgruppe		$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	
Kristallsystem		kubisch	



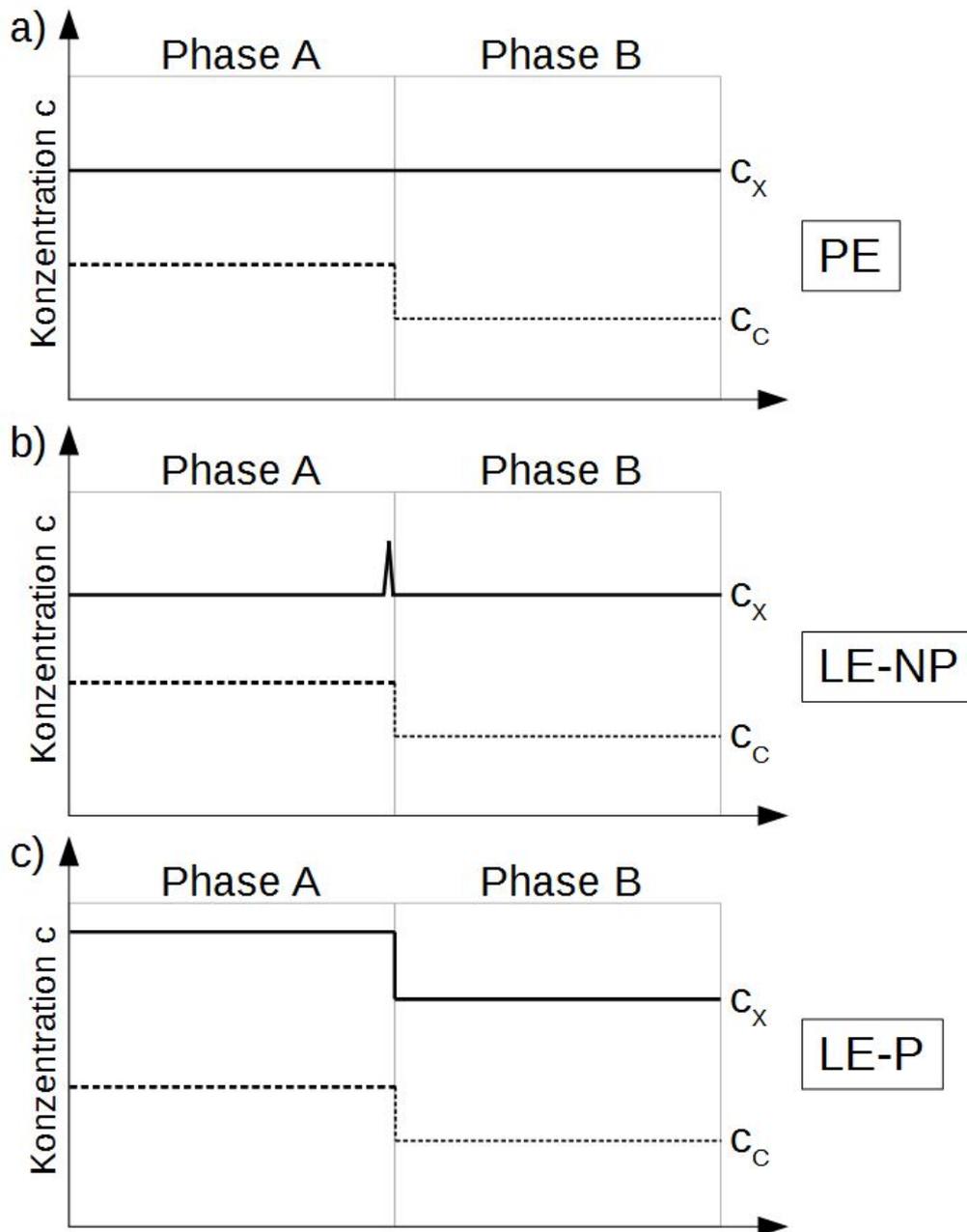
## Abbildungen



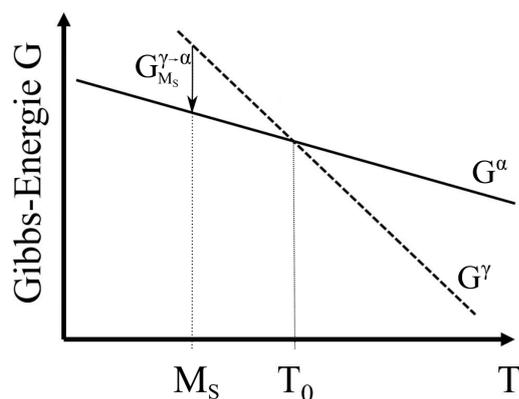
**Abbildung 1:** Schematischer Verlauf der Gibbs-Energie von zwei Kristallen A und B als Funktion der Temperatur. Bei der Temperatur  $T_0$  gilt  $G_A = G_B$ . Wenn gilt  $T \leq T_0$  bildet Kristall A die thermodynamisch stabile Phase. Für  $T \geq T_0$  trifft dies auf Kristall B zu. Nach [19]



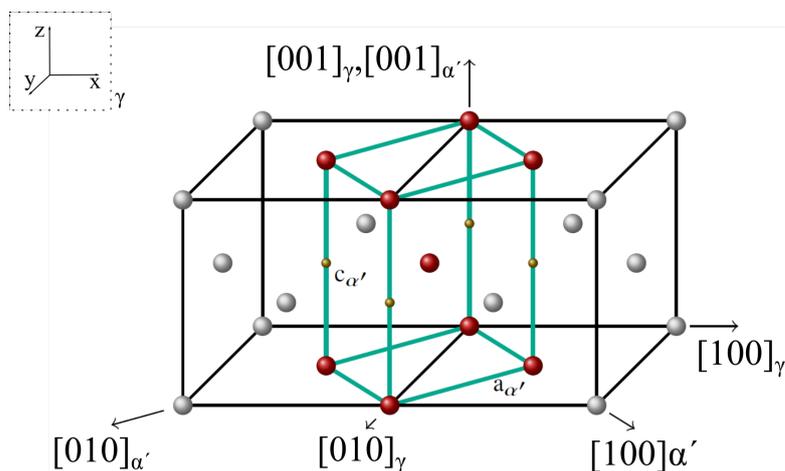
**Abbildung 2:** Schematischer Verlauf der Gibbs-Energie-Verläufe von zwei verschiedenen Kristallen in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung bei konstanter Temperatur. Für den Bereich  $c_B^\alpha \leq c_B \leq c_B^\beta$  ist das System zweiphasig. Nach [20]



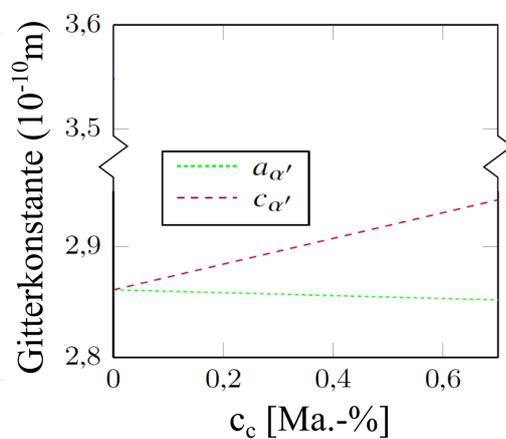
**Abbildung 3:** Schematische Darstellung verschiedener Gleichgewichtszustände: a) PE: Konzentration der substituierten Elemente (X) unverändert. Konzentrationsausgleich bei den interstitiell gelösten Elementen (C). b) LE-NP: Im Verlauf der substituiert gelösten Elemente ist ein Spike nachweisbar. c) LE-P: Alle Elemente liegen im lokalen Gleichgewicht vor.



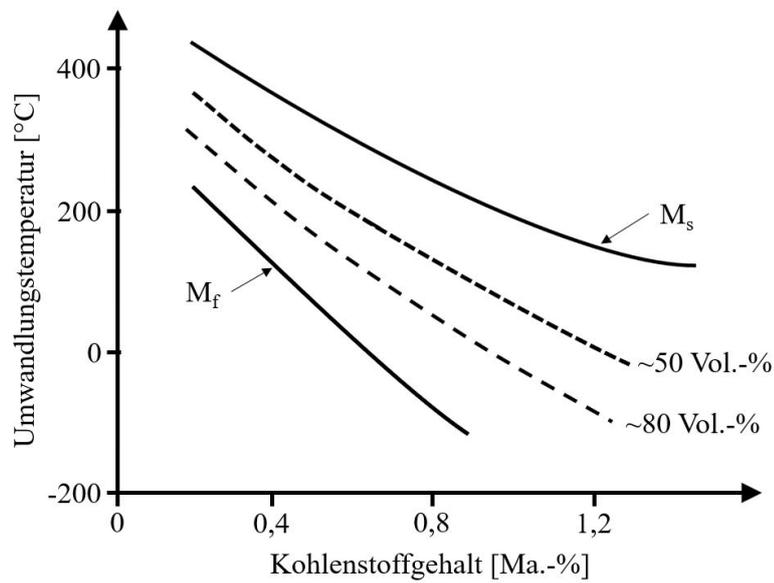
**Abbildung 4:** Schematischer Verlauf der Gibbs-Energie von  $\gamma$ -Eisen  $G^\gamma$  und  $\alpha$ -Eisen  $G^\alpha$  als Funktion der Temperatur. Es ist eine Unterkühlung bis zur Martensitstarttemperatur  $T=M_S$  notwendig, damit die benötigte Triebkraft für die Umwandlung von Austenit in Martensit  $G_{M_S}^{\gamma \rightarrow \alpha}$  erreicht ist. Nach [31]



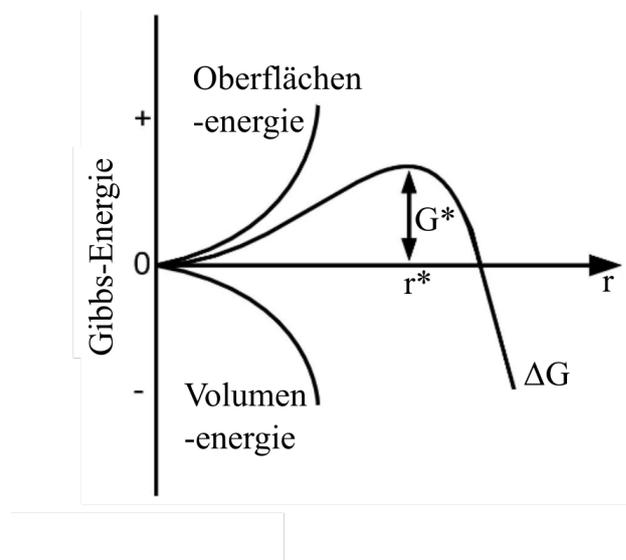
**Abbildung 5:** Bain-Modell zur Lage einer martensitischen Elementarzelle in zwei kfz-Elementarzellen. Eisenatome sind in rot gekennzeichnet. Die gelben Kreise zeigen einen Teil möglicher Positionen des Kohlenstoffs. Nach [20, 224]



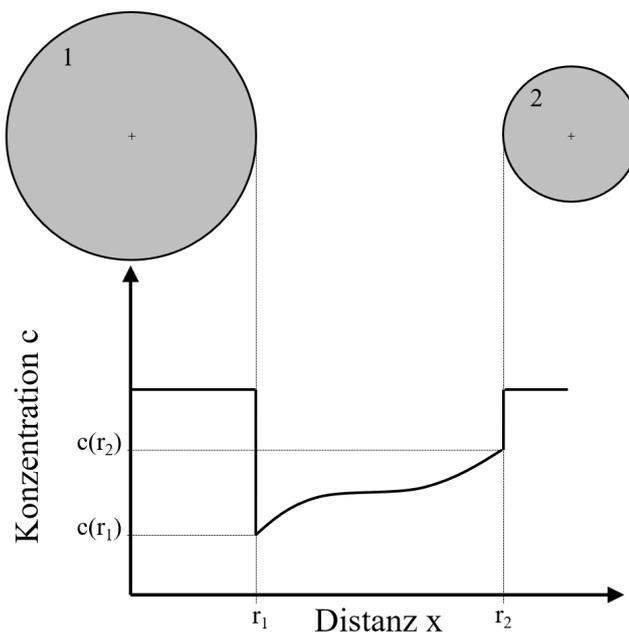
**Abbildung 6:** Verlauf der Gitterkonstanten  $a_{\alpha'}$  und  $c_{\alpha'}$  des Martensits in Abhängigkeit des gelösten Kohlenstoffgehalts in Ma.-%. Nach [225]



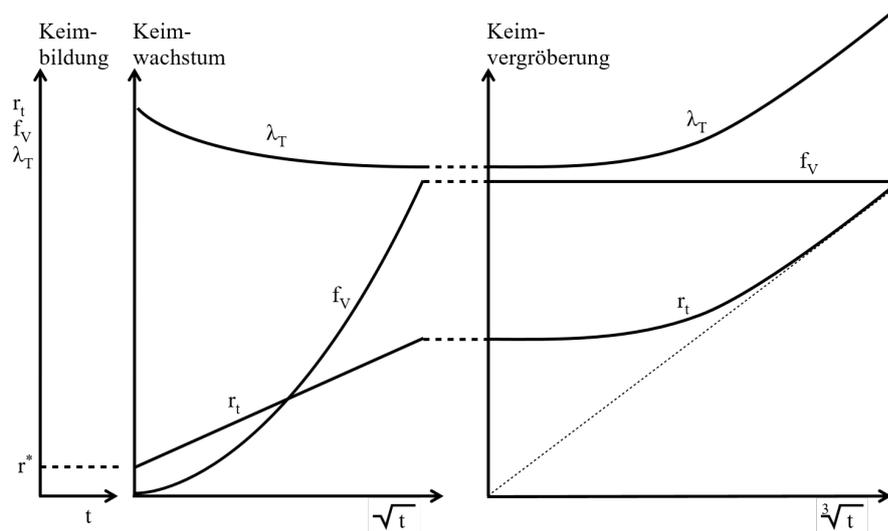
**Abbildung 7:** Schematischer Verlauf der Martensitstart- ( $M_s$ ) und Martensitfinishtemperatur ( $M_f$ ) in Abhängigkeit des gelösten Kohlenstoffgehalts. Nach [58]



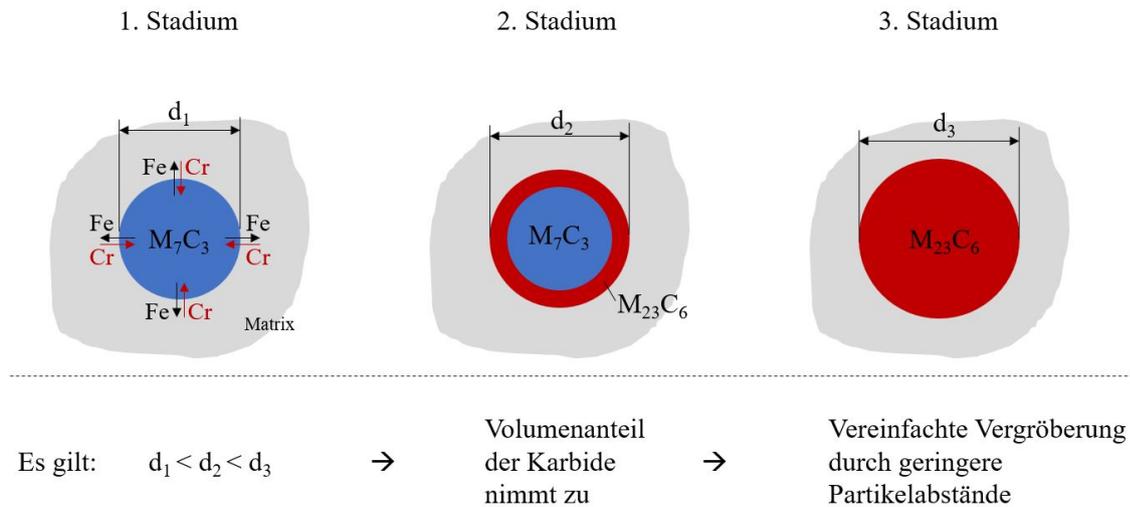
**Abbildung 8:** Schematischer Verlauf der Oberflächenenergie und der Volumenenergie für einen kugeligen Keim bei homogener Keimbildung. Erst wenn ein Keim mit einem Radius  $\geq r^*$  besteht, überwiegt die Volumenenergie und dieser Keim bleibt bestehen. Nach [3, 90]



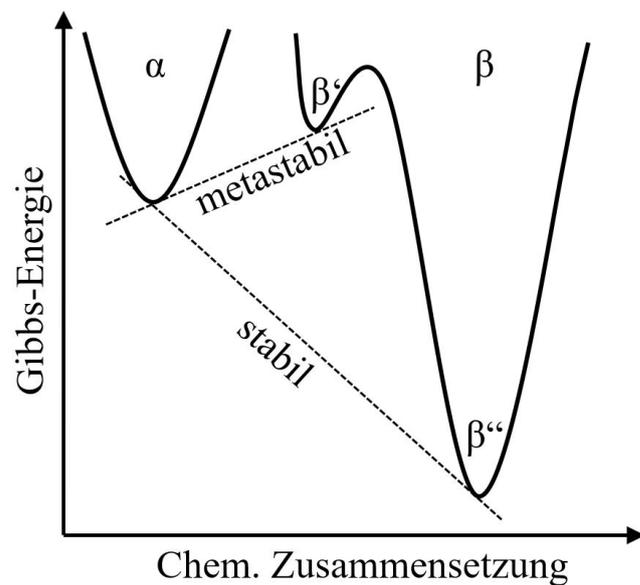
**Abbildung 9:** Konzentrationsverlauf zwischen zwei Ausscheidungen unterschiedlicher Größe bei der Ostwald-Reifung. Durch den Konzentrationsunterschied kommt es zu einem Diffusionsstrom von der kleineren zur größeren Ausscheidung. Nach [3, 20]



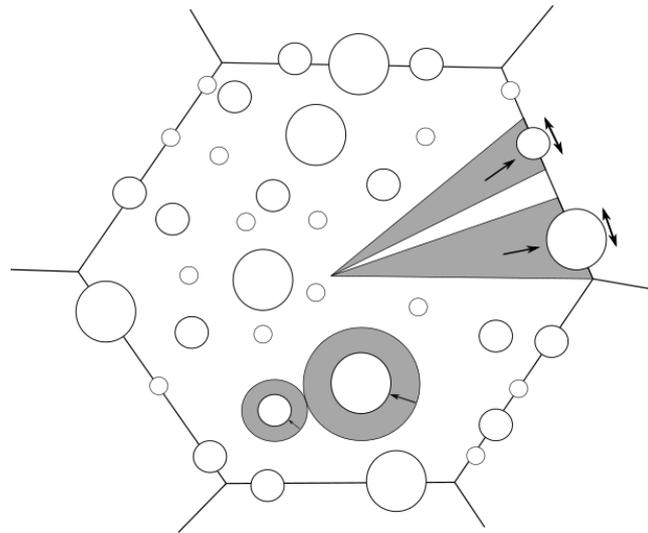
**Abbildung 10:** Schematischer Verlauf der verschiedenen Phasen bei der Karbidausscheidung. Ist ein Keim mit kritischem Radius gebildet worden, wachsen der Radius  $r_1$  und der Phasenvolumengehalt  $f_V$  an, wobei der Teilchenabstand  $\lambda_T$  verringert wird. Ist das maximale Phasenvolumen erreicht, bleibt dieses konstant und der Radius sowie der Teilchenabstand nehmen zu. Nach [72]



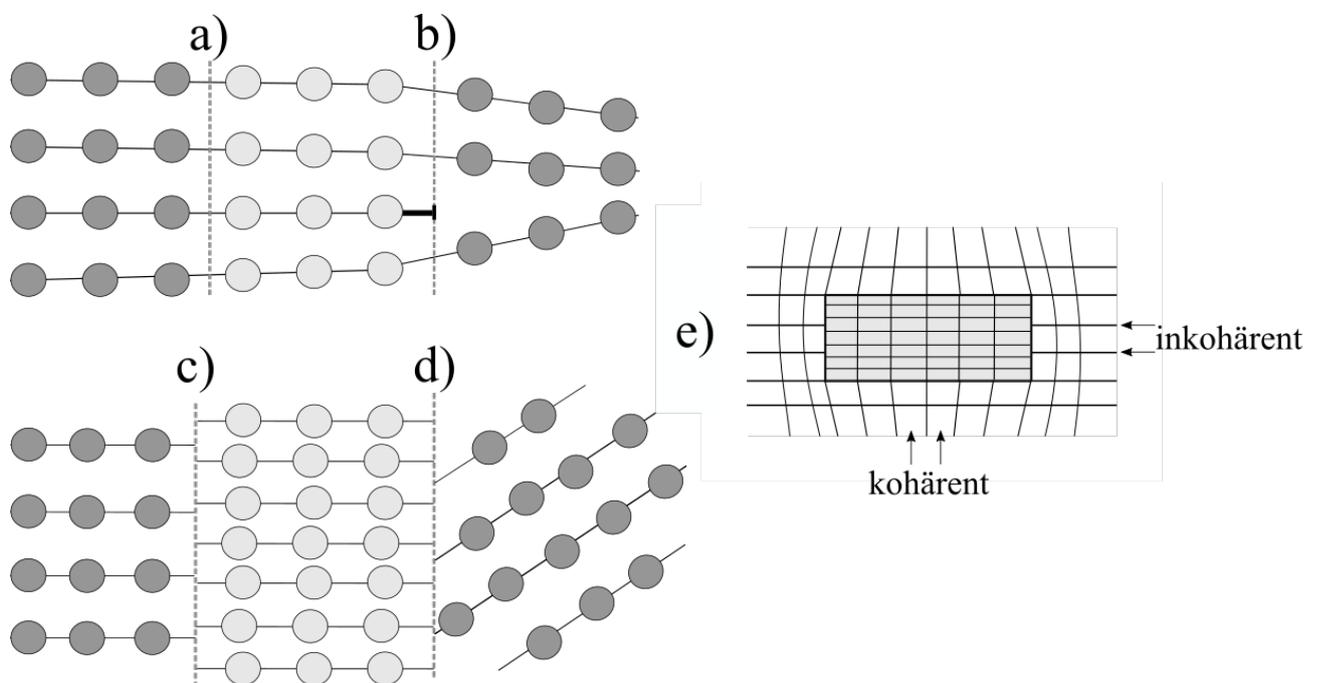
**Abbildung 11:** Schalenmodell der Karbidumwandlung bei zunehmender Zeit  $t$  bei konstanter Temperatur. Chrom diffundiert aus der umliegenden Matrix in das  $M_7C_3$ -Karbid wobei Eisen substituiert und an die Matrix abgegeben wird. Auf diese Weise wird zunächst die äußere Schicht zur  $M_{23}C_6$ -Struktur umgewandelt. Nach weiterer Zeit wird die Umwandlung in das Innere des Karbids abgeschlossen. Nach [93]



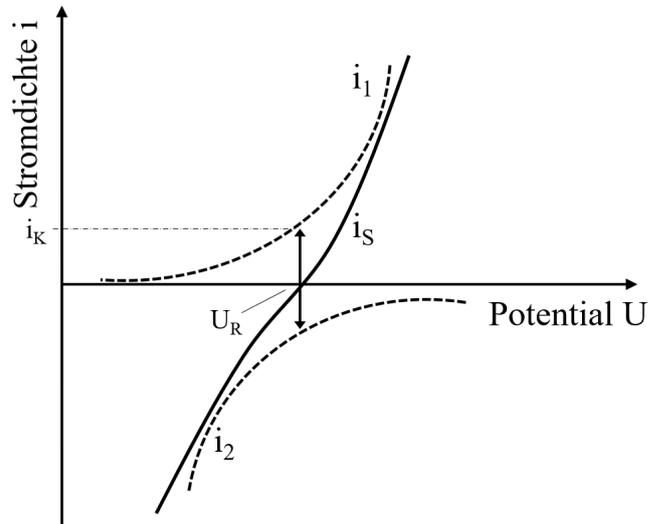
**Abbildung 12:** Schematischer Verlauf der Gibbs-Energiefunktionen der Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung unter der Annahme das gilt  $T, p = \text{konstant}$ . Der Funktionsverlauf der Gibbs-Energie von  $\beta$  zeigt neben dem globalen zusätzlich ein lokales Minimum. Damit sind rechnerisch drei Gleichgewichtszustände möglich, aber nur ein Zweiphasengebiet aus  $\alpha$  und  $\beta''$  bildet ein stabiles Gleichgewicht. Nach [107]



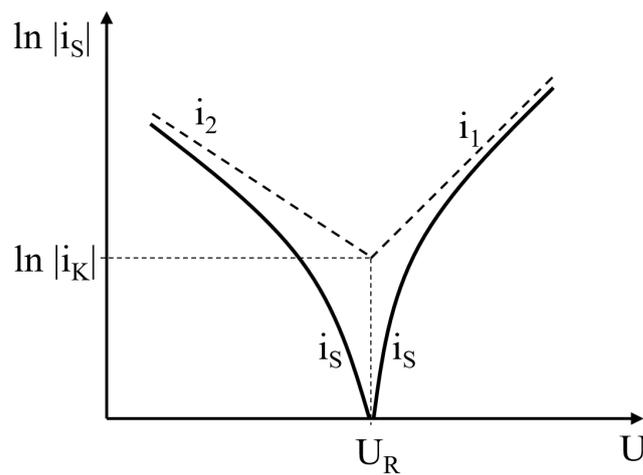
**Abbildung 13:** Schematische Darstellung der verschiedenen Diffusionszonen (grau), die bei Ausscheidungen im Korninneren oder auf den Korngrenzen beachtet werden müssen. Die Pfeile geben die bevorzugte Diffusionsrichtung bei der Ausscheidung an. Nach [133]



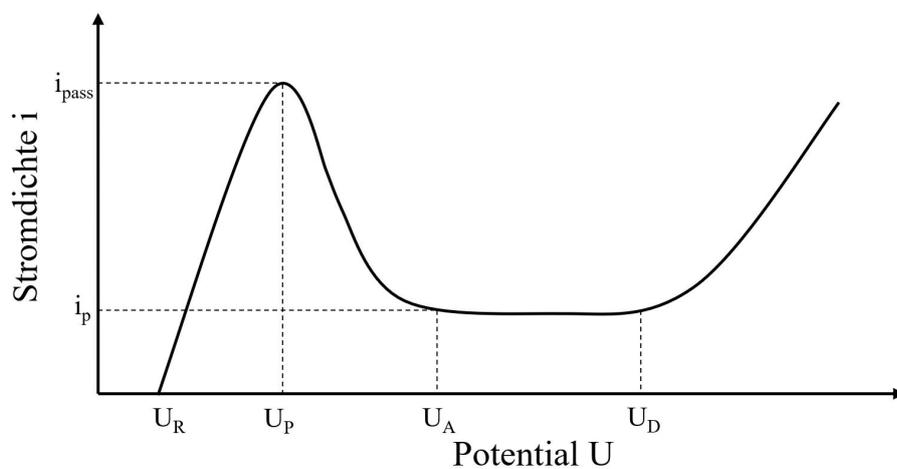
**Abbildung 14:** Schematische Darstellung verschiedener Grenzflächen. Gezeigt werden eine a) (perfekt) kohärente, b) semikohärente und c) + d) inkohärente Grenzfläche sowie e) eine teilkohärente Ausscheidung. Nach [72]



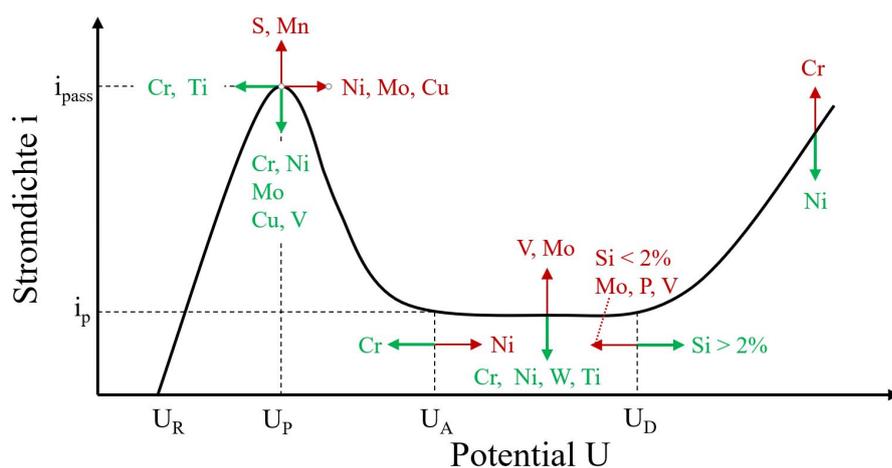
**Abbildung 15:** Schematischer Verlauf der beiden Stromdichten  $i_1$  für die anodische Metallauflösung und  $i_2$  für die kathodische Wasserstoffabscheidung in Abhängigkeit des Potentials. Nach [161]



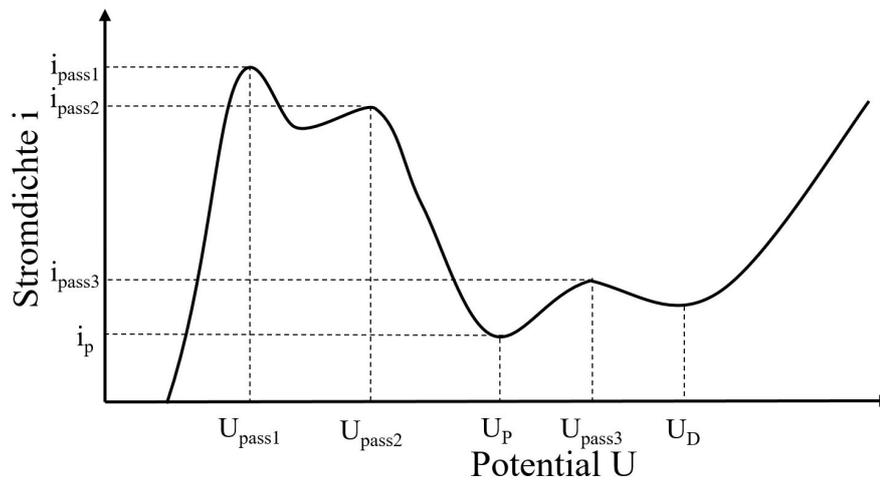
**Abbildung 16:** Konstruktion der beiden Tafel-Geraden durch Auftragung der Summenstromdichte  $i_S$  in logarithmischer Form in Abhängigkeit des Potentials. Am Schnittpunkt der beiden Geraden kann die Korrosionsstromdichte  $i_K$  auf der Ordinate abgelesen werden. Nach [161]



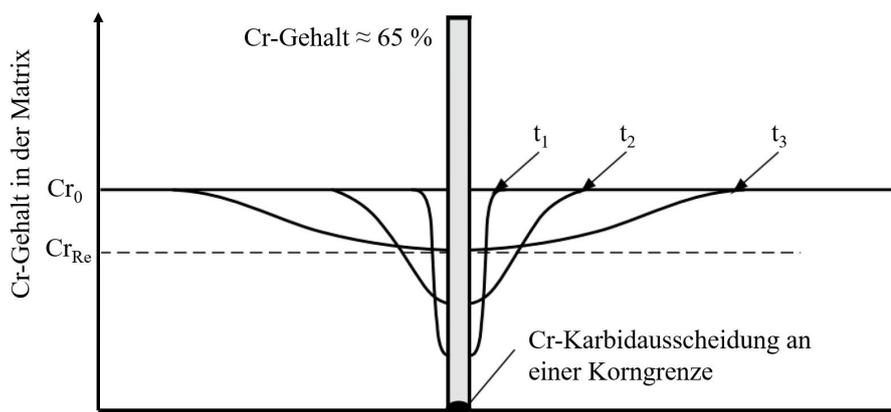
**Abbildung 17:** Vereinfachter schematischer Verlauf einer Stromdichtepotentialkurve. Bis zum Erreichen des Passivierungspotentials  $U_P$  liegt der Aktiv-Bereich vor. Bei  $U_P \leq U \leq U_A$  befindet sich das System im Übergangsbereich, bis ab  $U_A$  der Passivbereich vorliegt. Der Bereich ab  $U_D$  wird als Transpassivbereich bezeichnet. Nach [2]



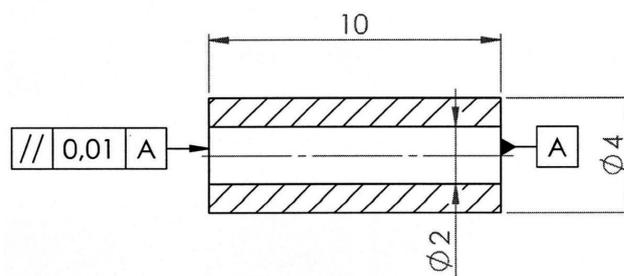
**Abbildung 18:** Vereinfachter schematischer Verlauf einer Stromdichtepotentialkurve ergänzt durch die Einflüsse verschiedener Legierungselemente. Dickere (grüne) Pfeile zeigen einen positiven Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit, dünnere (rote) Pfeile zeigen hingegen einen negativen Einfluss. Nach [159]



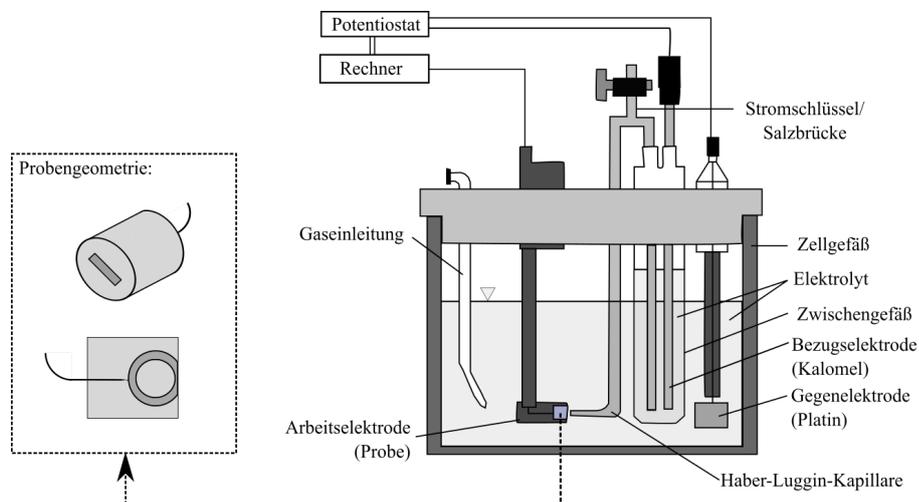
**Abbildung 19:** Schematischer Verlauf einer Stromdichtepotentialkurve für mehrphasige Stähle.  $U_{pass1}$  stellt das Passivierungspotential der karbidfernen Matrix dar und  $U_{pass2}$  das Passivierungspotential der karbidnahen Matrix. Das Passivierungspotential der chromreichen Karbide wird mit  $U_{pass3}$  definiert. Angelehnt an [163]



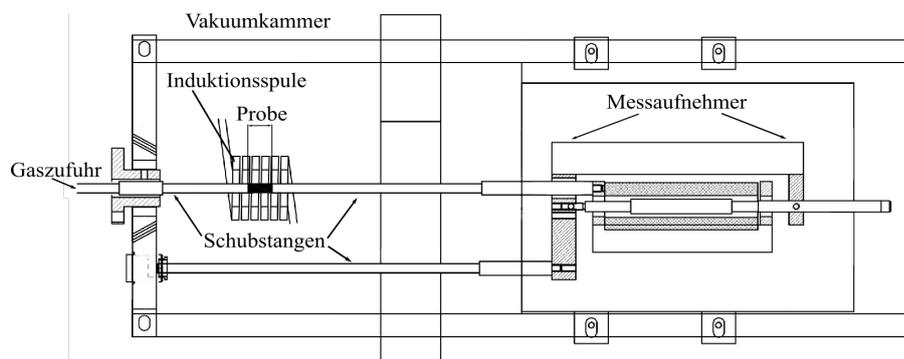
**Abbildung 20:** Wird bei  $t = t_1$  ein Chromkarbid an einer Korngrenze ausgeschieden, fällt der Chromgehalt der umliegenden Matrix in direkter Umgebung des Karbids unter die Resistenzgrenze  $Cr_{Re}$ . Erst mit zunehmender Zeit  $t$ , wobei gilt  $t_1 \leq t_2 \leq t_3$ , kann der Chromgehalt durch Diffusion ausgeglichen werden. Angelehnt an [167]



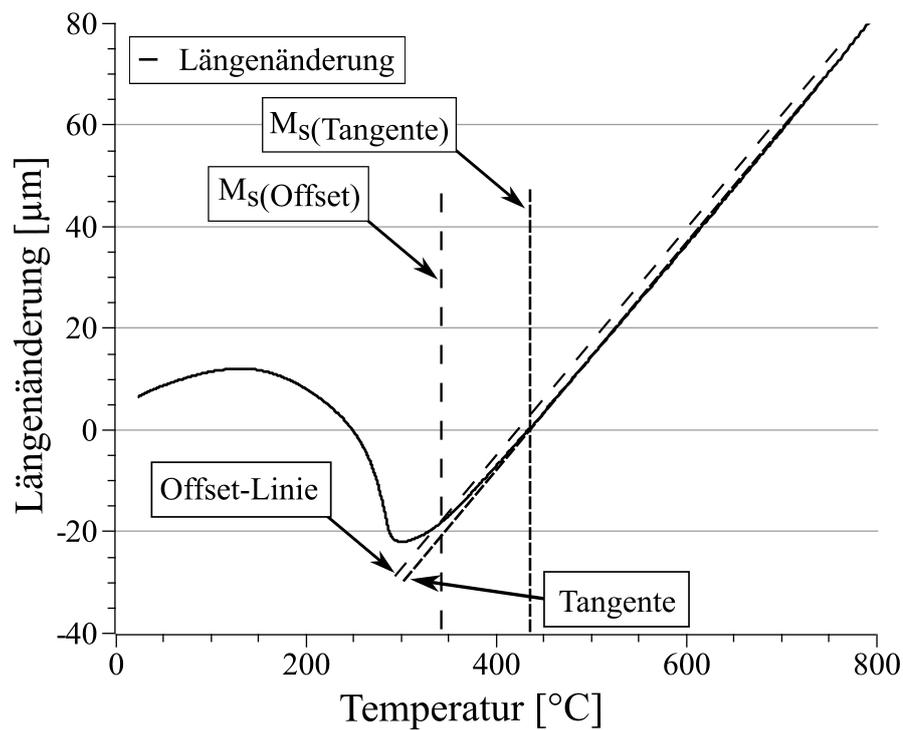
**Abbildung 21:** Zeichnung der verwendeten Proben für die Versuche mit dem Abschreckdilatometer [226]. Alle Kanten müssen entgratet sein, dürfen aber keine Fase aufweisen. Es gelten die Allgmeintoleranzen ISO 2768-fH, DIN 2310-IK.



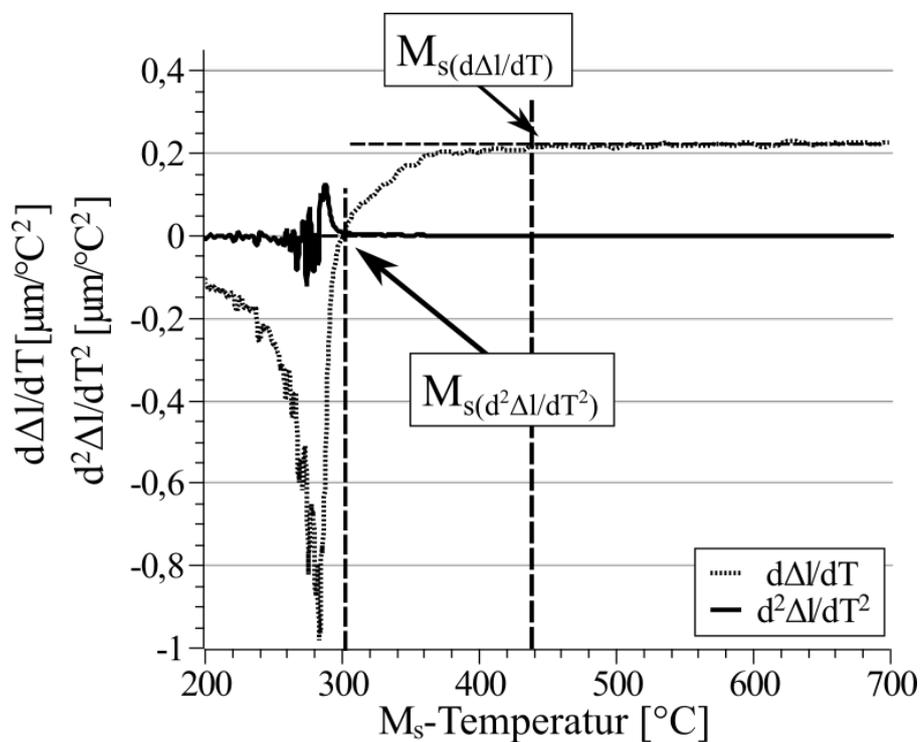
**Abbildung 22:** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Ermittlung von Stromdichtepotential-Kurven (nach [169]). Die Probengeometrie, basierend auf Dilatometerproben, ist vergrößert gezeigt.



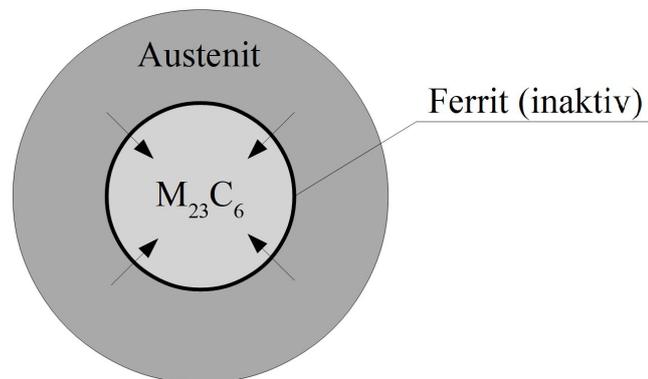
**Abbildung 23:** Schematische Zeichnung der Probenkammer eines Abschreckdilatometers (nach [169]). Um die hohen Abschreckraten sicherzustellen, wurde beim Abschrecken Stickstoff zusätzlich über die Gaszufuhr (links) durch die Probe geleitet.



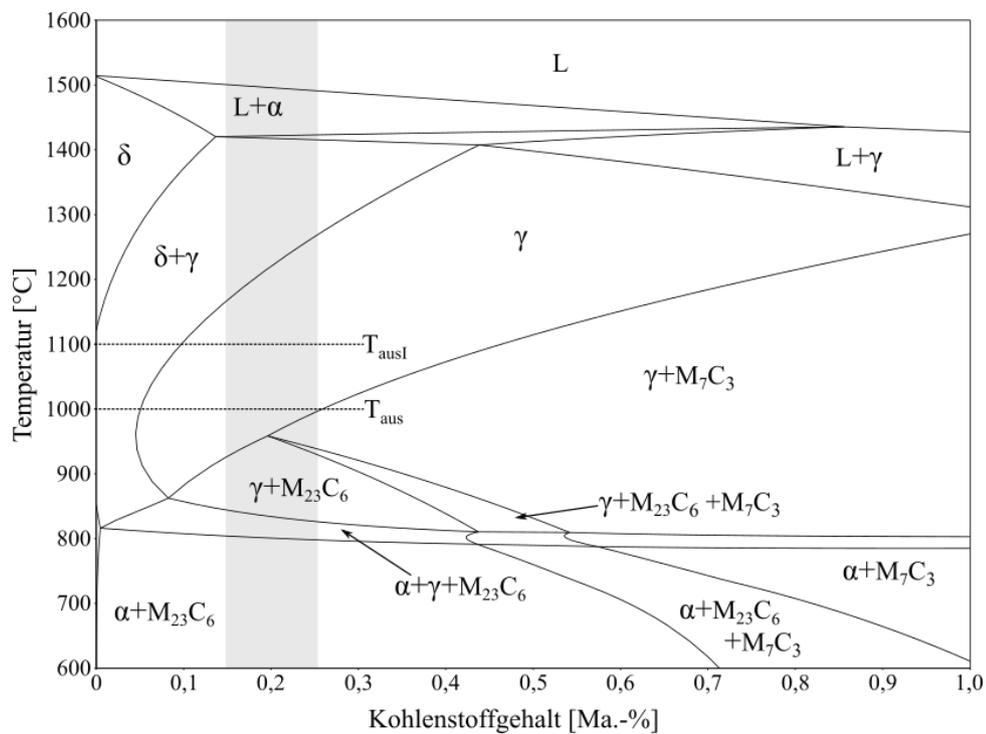
**Abbildung 24:** Darstellung der Tangenten- und Offset-Methode zur Ermittlung der Martensitstarttemperatur aus dem Signal der Längenänderung einer Probe im Dilatometer. Die gezeigten Messwerte der Längenänderung resultieren aus der Kurzzeitwärmebehandlung einer Probe der Charge C mit  $t_{aus} = 10$  min und  $t_{aus} = 1000$   $^{\circ}\text{C}$ .



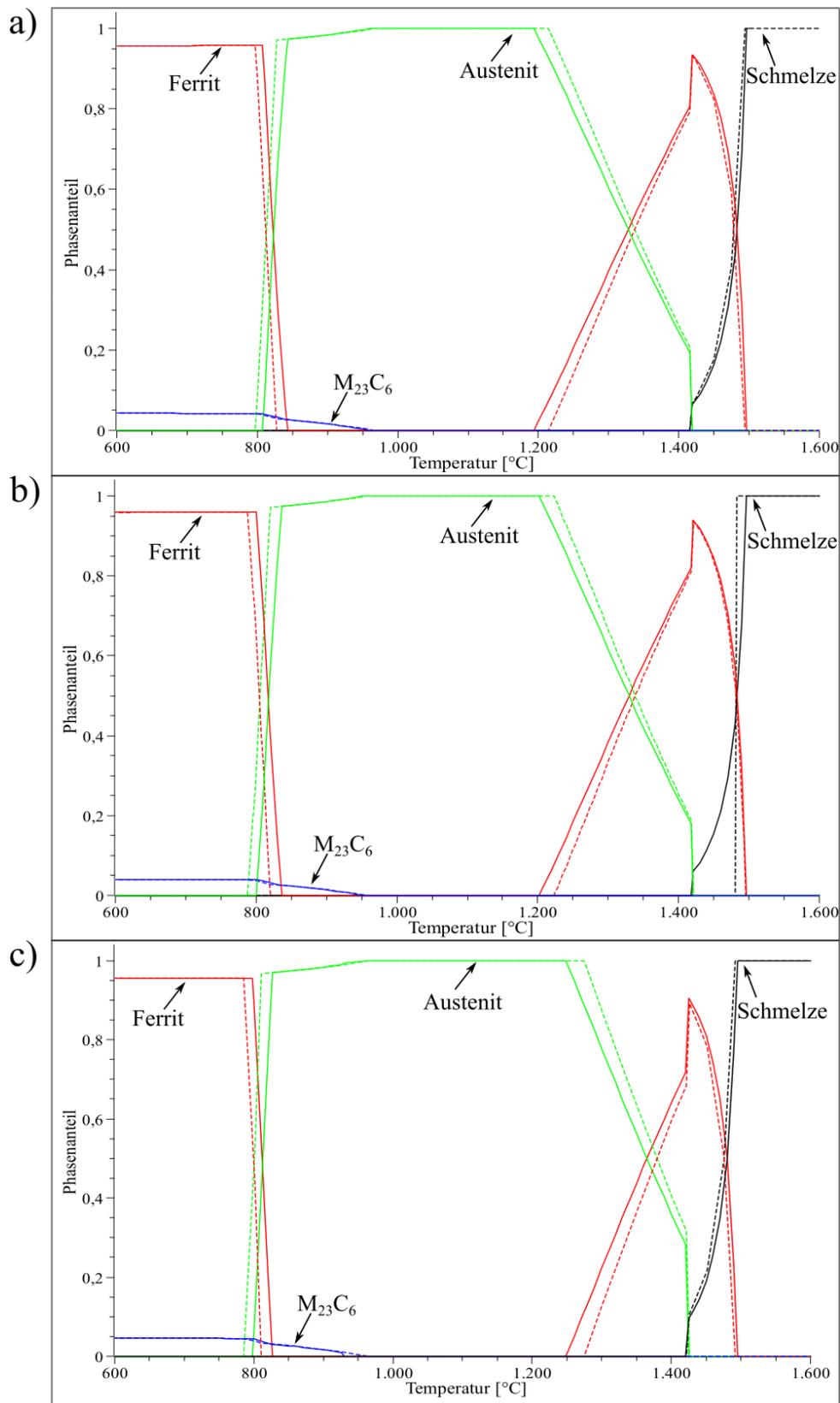
**Abbildung 25:** Darstellung der Methoden nach der jeweils die erste bzw. die zweite Ableitung der Längenänderung untersucht wird. Die gezeigten Messwerte der Längenänderung resultieren aus der Kurzzeitwärmebehandlung einer Probe der Charge C mit  $t_{aus} = 10$  min und  $t_{aus} = 1000$   $^{\circ}\text{C}$ .



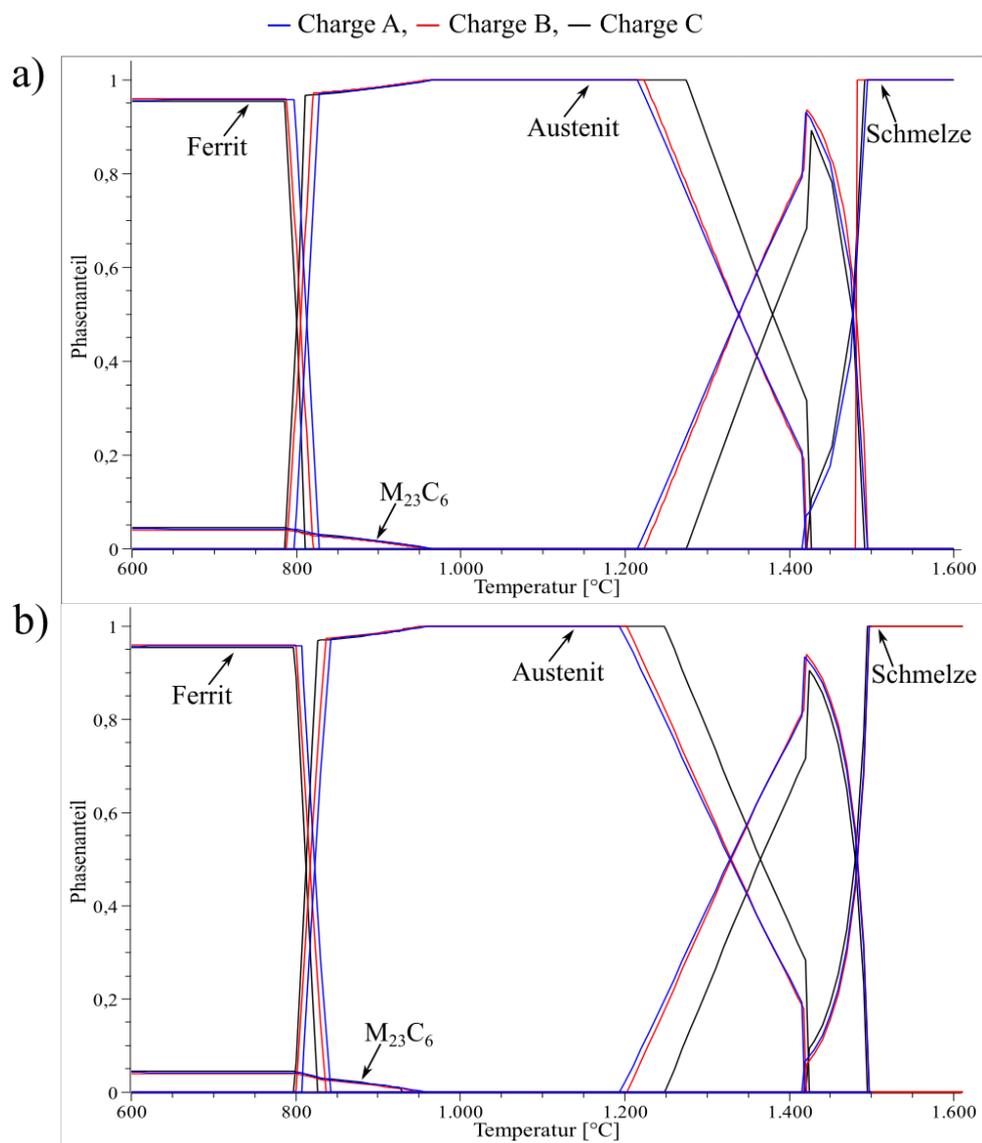
**Abbildung 26:** Schematische Darstellung des Simulationsmodells für die Rechnungen mit Dictra. An der Grenzfläche zwischen Karbid und Matrix (Austenit) liegt Ferrit als inaktive Phase vor. Damit kann Ferrit nukleieren, wenn es thermodynamisch günstiger ist. Nach [183].



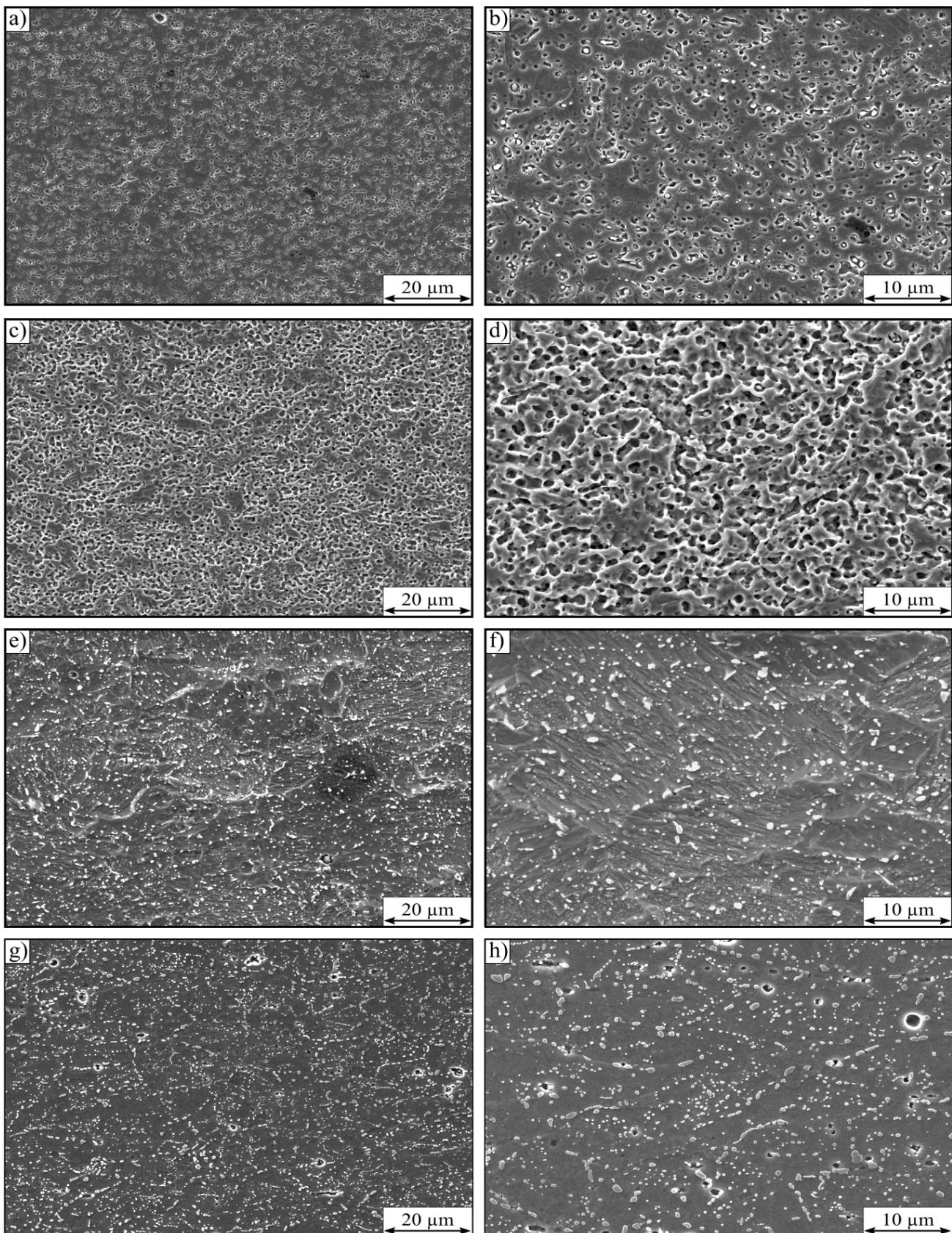
**Abbildung 27:** Mit ThermoCalc berechnetes Phasendiagramm des X20Cr13. Grundlage für die Legierungsgehalte bilden die Mittelwerte der Chargen A-C aus Tabelle 3. In grau dargestellt ist der Bereich des möglichen Kohlenstoffgehalts nach DIN EN 10088-3 [168]. Eingezeichnet sind zudem die Temperaturen  $T_{ausl}=1100$  °C für die Einstellung des ausscheidungsfreien Zustands und  $T_{aus}=1000$  °C als Austenitisierungstemperatur während der Kurzzeitwärmebehandlungen.



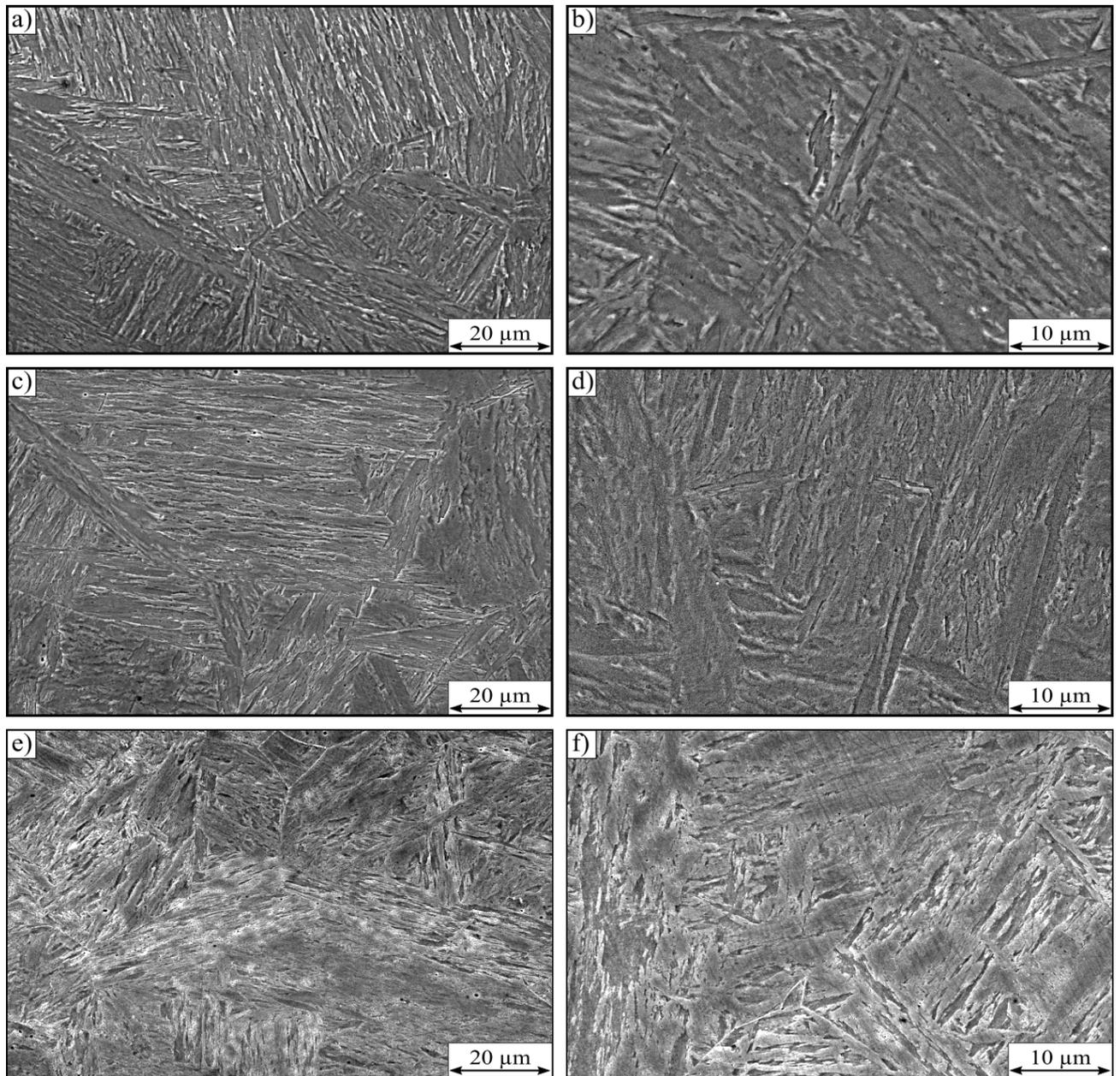
**Abbildung 28:** Mit ThermoCalc und MatCalc berechnete Phasenmengenschaubilder der verschiedenen Chargen des X20Cr13. Die jeweilige chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 3 notiert. a) Charge A, b) Charge B, c) Charge C. In allen Schaubildern zeigt die durchgehende Linie die Ergebnisse aus Rechnungen mit ThermoCalc, dem gegenübergestellt sind mit gestrichelten Linien die Ergebnisse aus Rechnungen mit MatCalc.



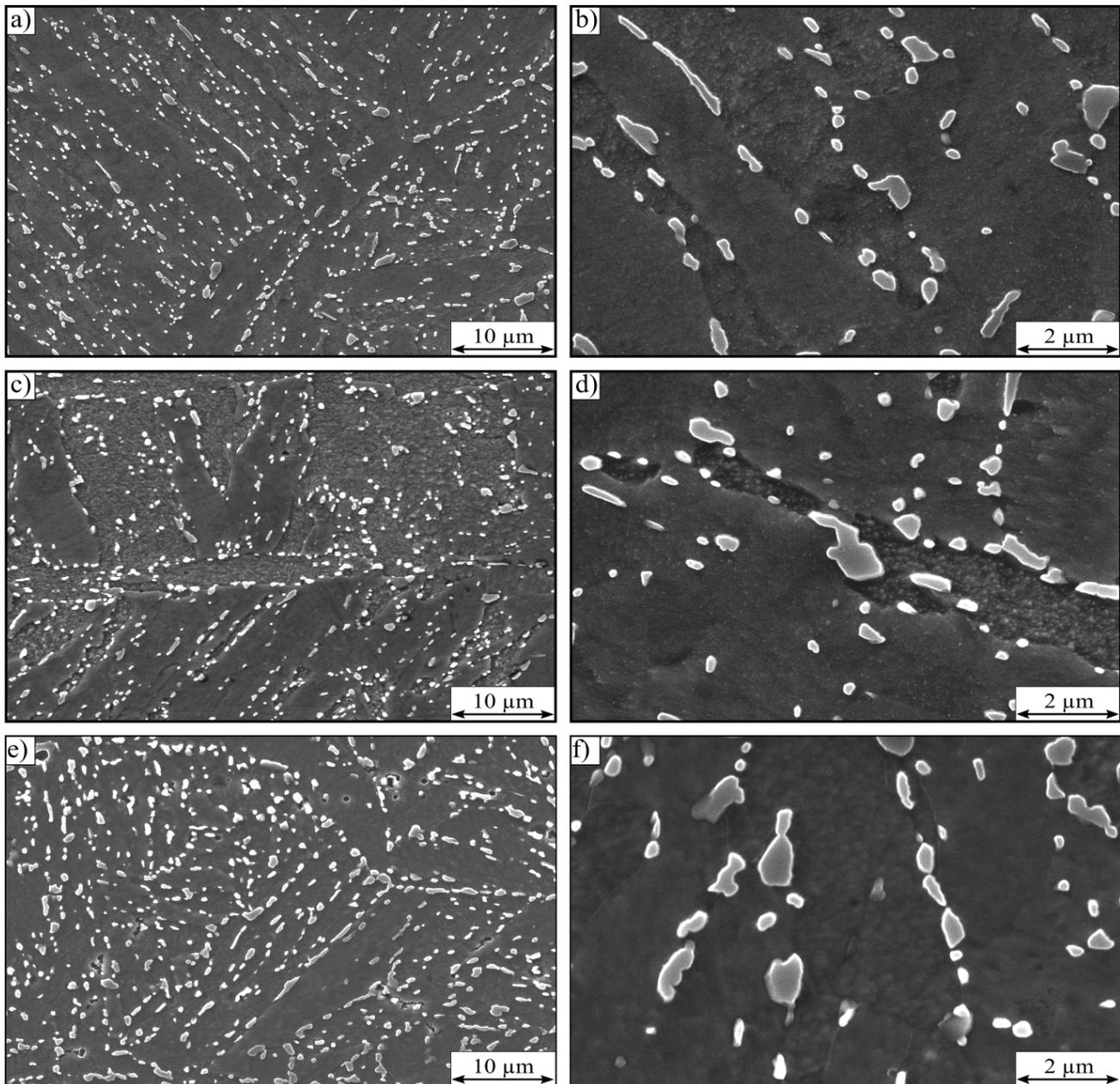
**Abbildung 29:** Mit ThermoCalc und MatCalc berechnete Phasenmengenschaubilder der verschiedenen Chargen des X20Cr13. Die jeweilige chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 3 notiert. a) Ergebnisse aus Rechnungen mit MatCalc, b) Ergebnisse aus Rechnungen mit ThermoCalc.



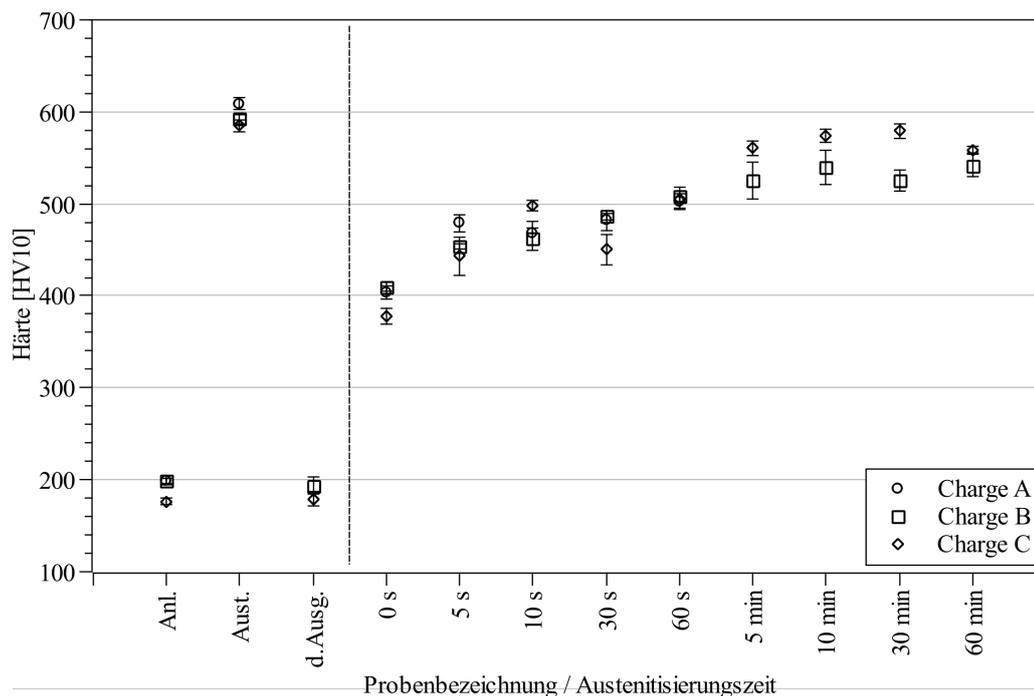
**Abbildung 30:** Gefüge der Anlieferungszustände der Proben des X20Cr13 mit Sekundärelektronenkontrast am Rasterelektronenmikroskop aufgenommen. Bilder der linken Seite sind in 2.500-facher Vergrößerung, Bilder der rechten Seite in 5.000-facher Vergrößerung aufgenommen.  
 a) bis d) Charge A, e) und f) Charge B, g) und h) Charge C.



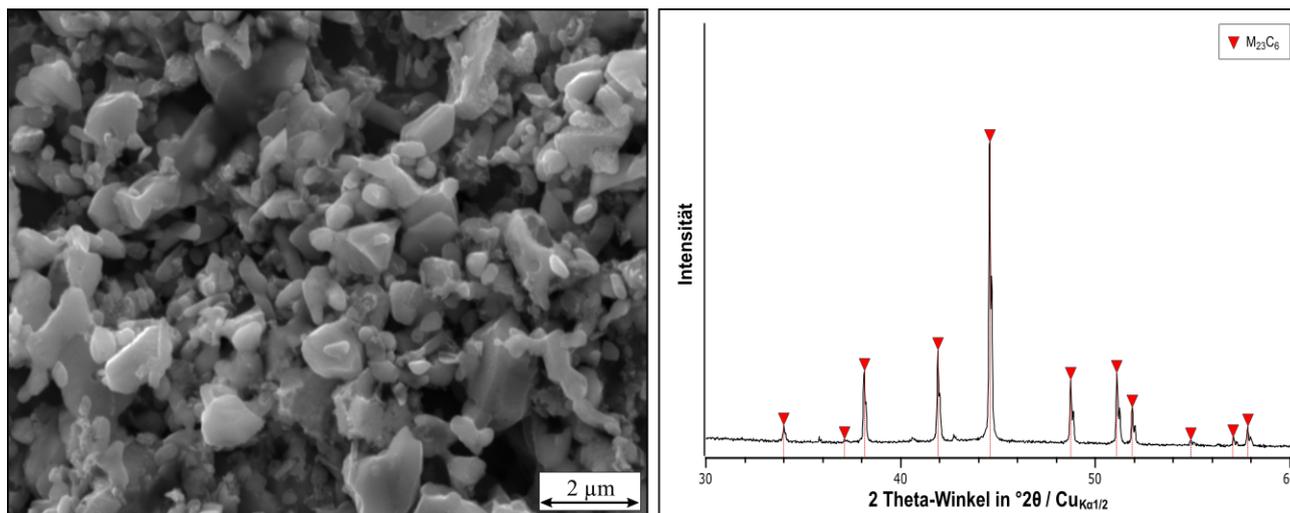
**Abbildung 31:** Gefüge der austenitisierten Proben des X20Cr13 mit Sekundärelektronenkontrast am Raster-elektronenmikroskop aufgenommen. Bilder der linken Seite sind in 2.500-facher Vergrößerung, Bilder der rechten Seite in 5.000-facher Vergrößerung aufgenommen.  
a) und b) Charge A, c) und d) Charge B, e) und f) Charge C.



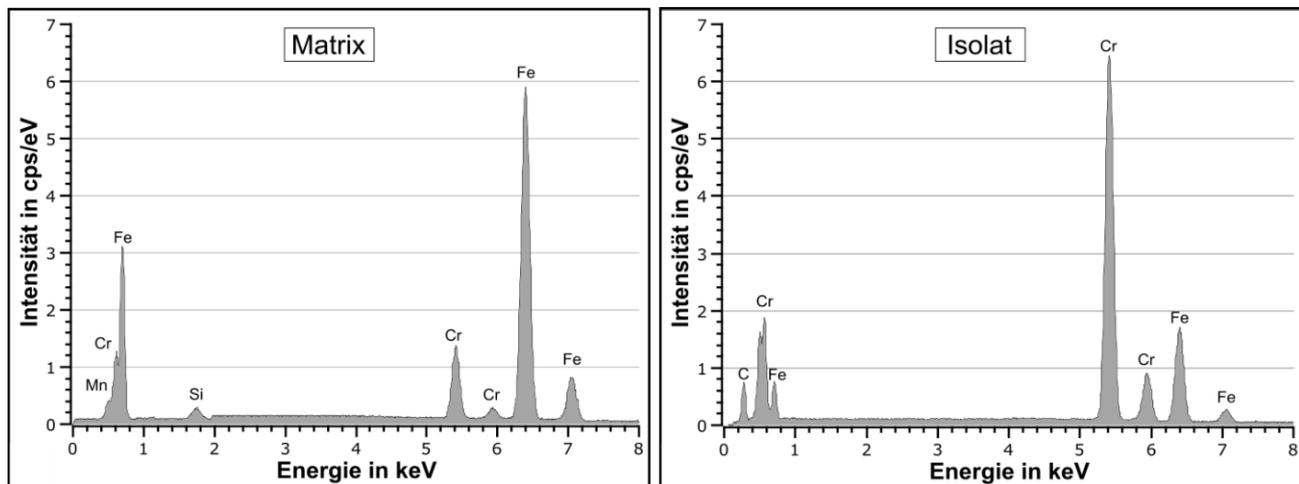
**Abbildung 32:** Gefüge des definierten Ausgangszustands der Proben des X20Cr13 nach dem Langzeitanlassen mit Sekundärelektronenkontrast am Rasterelektronenmikroskop aufgenommen. a) und b) Charge A, c) und d) Charge B, e) und f) Charge C. Bilder der linken Seite in 5.000-facher Vergrößerung. Bilder der rechten Seite in 20.000-facher Vergrößerung.



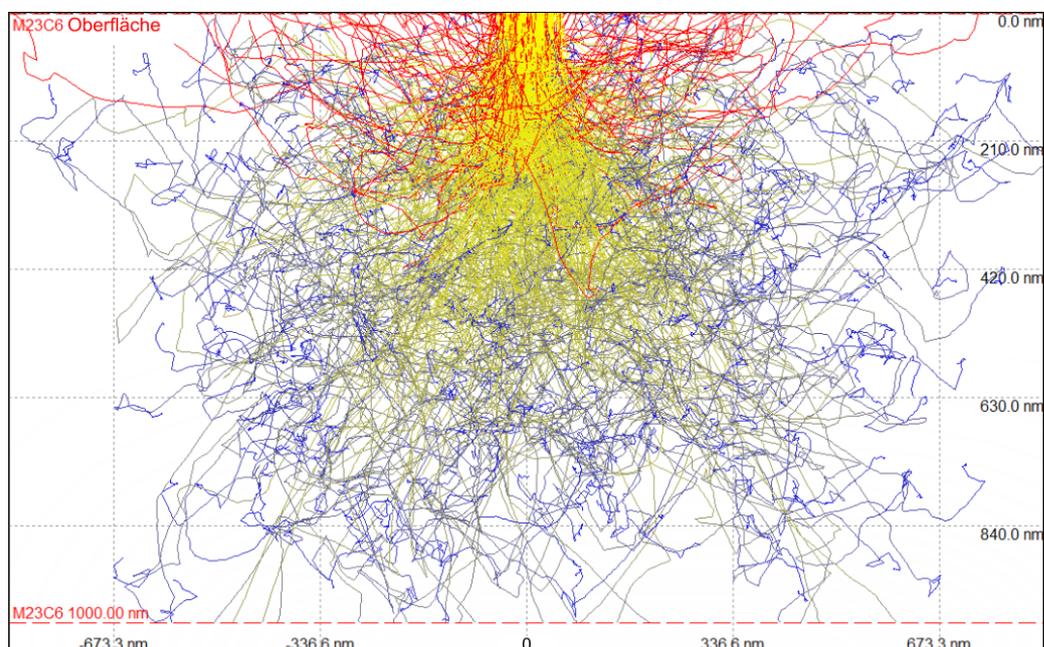
**Abbildung 33:** Ermittelte Werte der Ansprunghärte der Proben des X20Cr13 in verschiedenen Zuständen und in Abhängigkeit der Austenitisierungsdauer während der Kurzzeitwärmebehandlung. (Anl.= Anlieferungszustand, Aust.= ausscheidungsfreier Zustand, d.Ausg.= definierter Ausgangszustand)



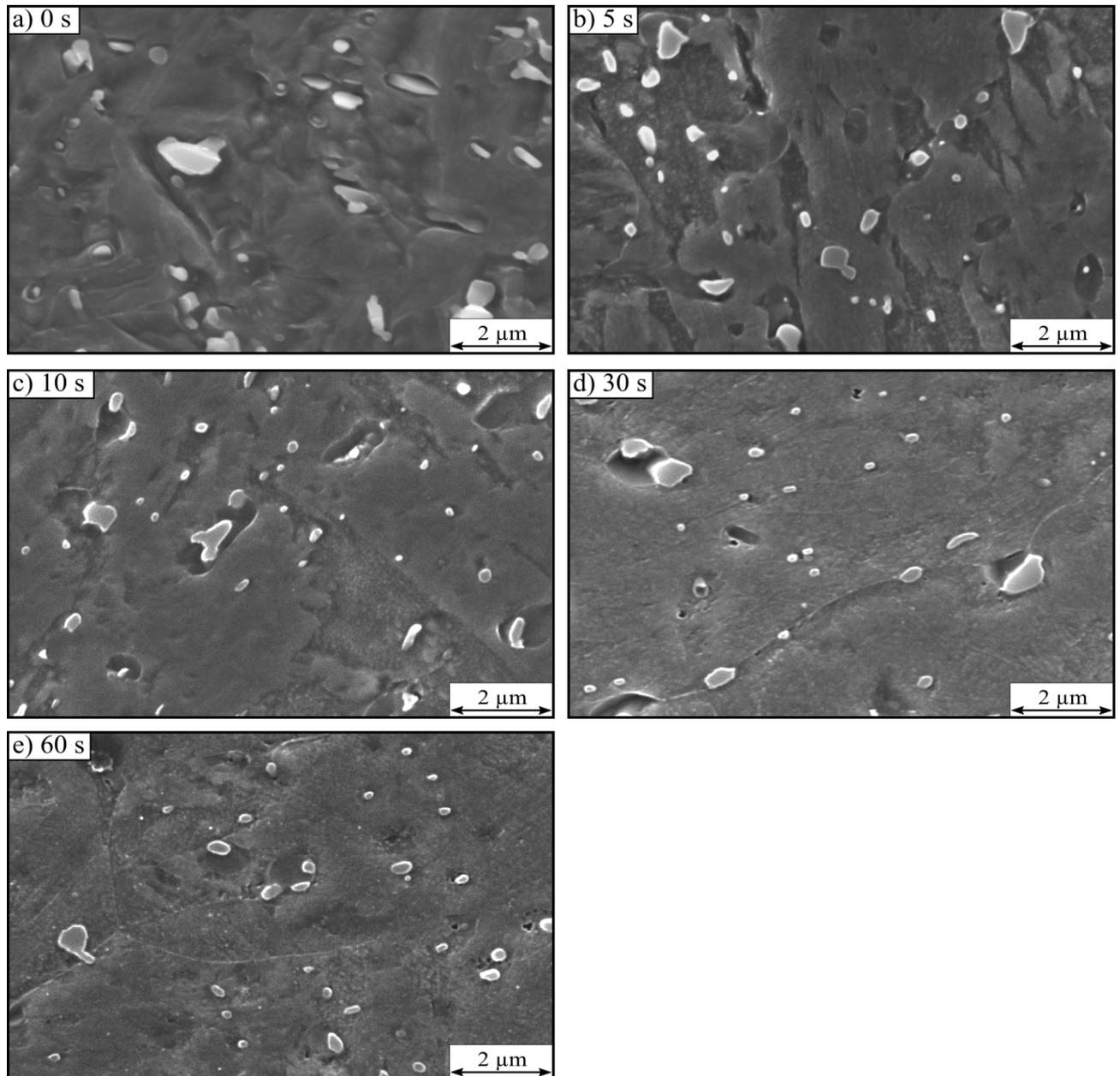
**Abbildung 34:** Beispielhafte Aufnahme mit Sekundärelektronenkontrast am Rasterelektronenmikroskop des Karbidisolats der Charge C mit 20.000-facher Vergrößerung (links) und zugehöriges Ergebnis der XRD-Messung (rechts), die zeigen, dass ausschließlich Karbide des Typs  $M_{23}C_6$  enthalten sind.



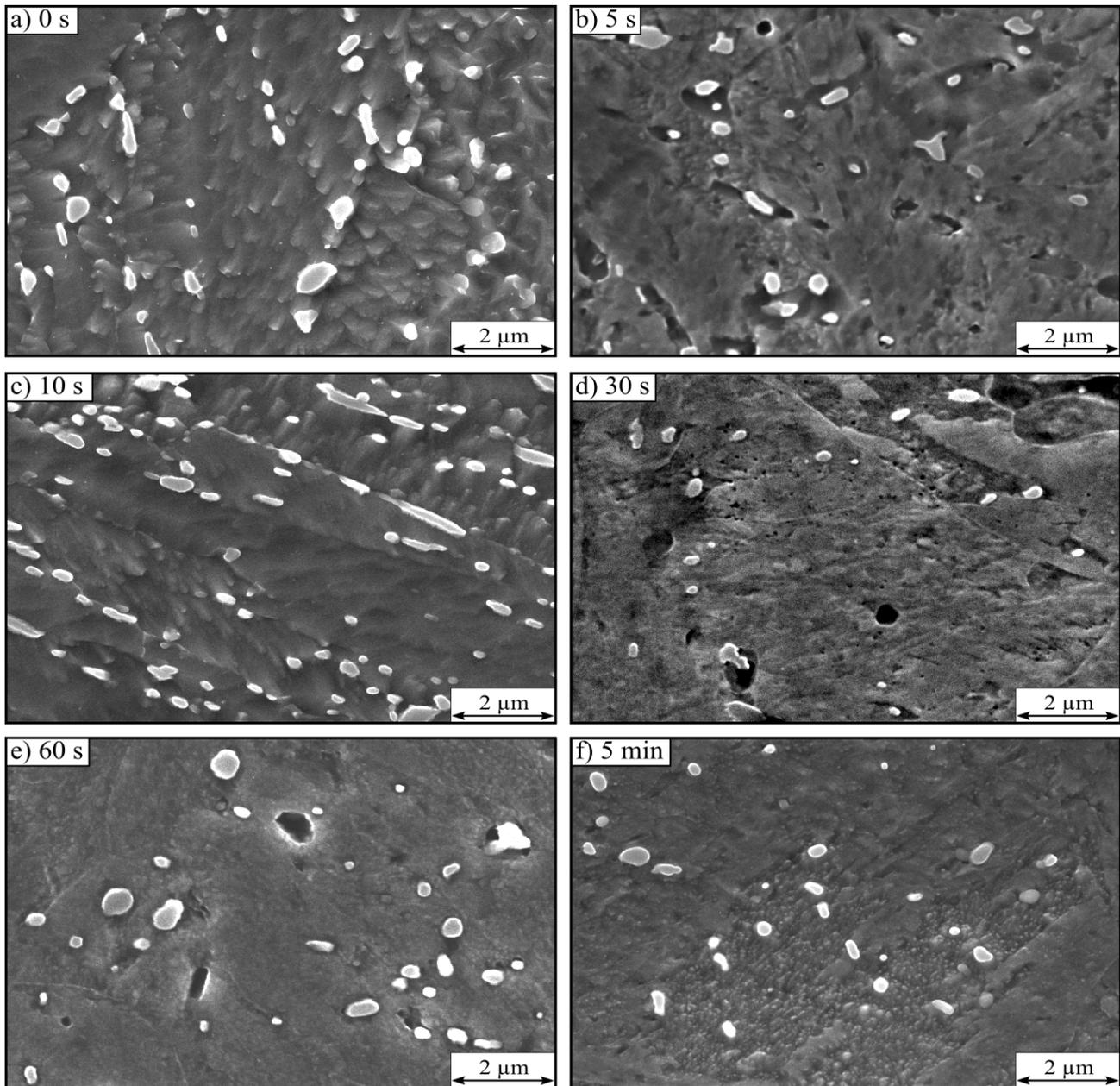
**Abbildung 35:** Ergebnisse von EDX-Messungen in der Matrix (links) und im Isolat (rechts) der Charge C. Die Messung der Matrix erfolgte an Bulk-Material, daher kann nicht ausgeschlossen werden, dass unterhalb der Oberfläche ein Karbid im Bereich der Anregungsbirne gelegen hat.



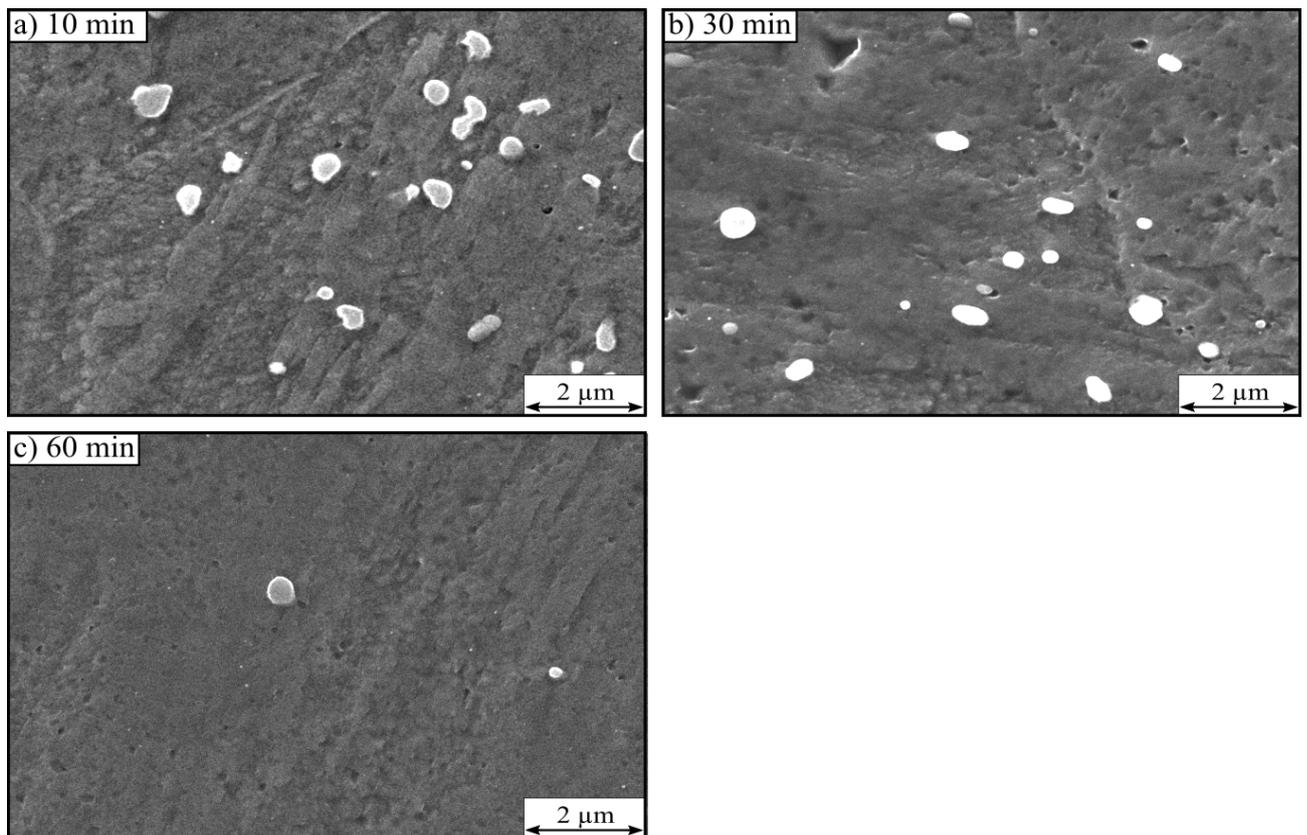
**Abbildung 36:** Ergebnis einer simulierten Anregungsbirne mit der Software Casino (Version v2.48(2.4.8.2)) in einem  $M_{23}C_6$ -Karbid. Es ist erkennbar, dass die Sekundär- und Rückstreuelektronen bis in eine Tiefe von  $1\mu\text{m}$  vordringen können, was mehr als der durchschnittlichen Größe eines Karbids entspricht.



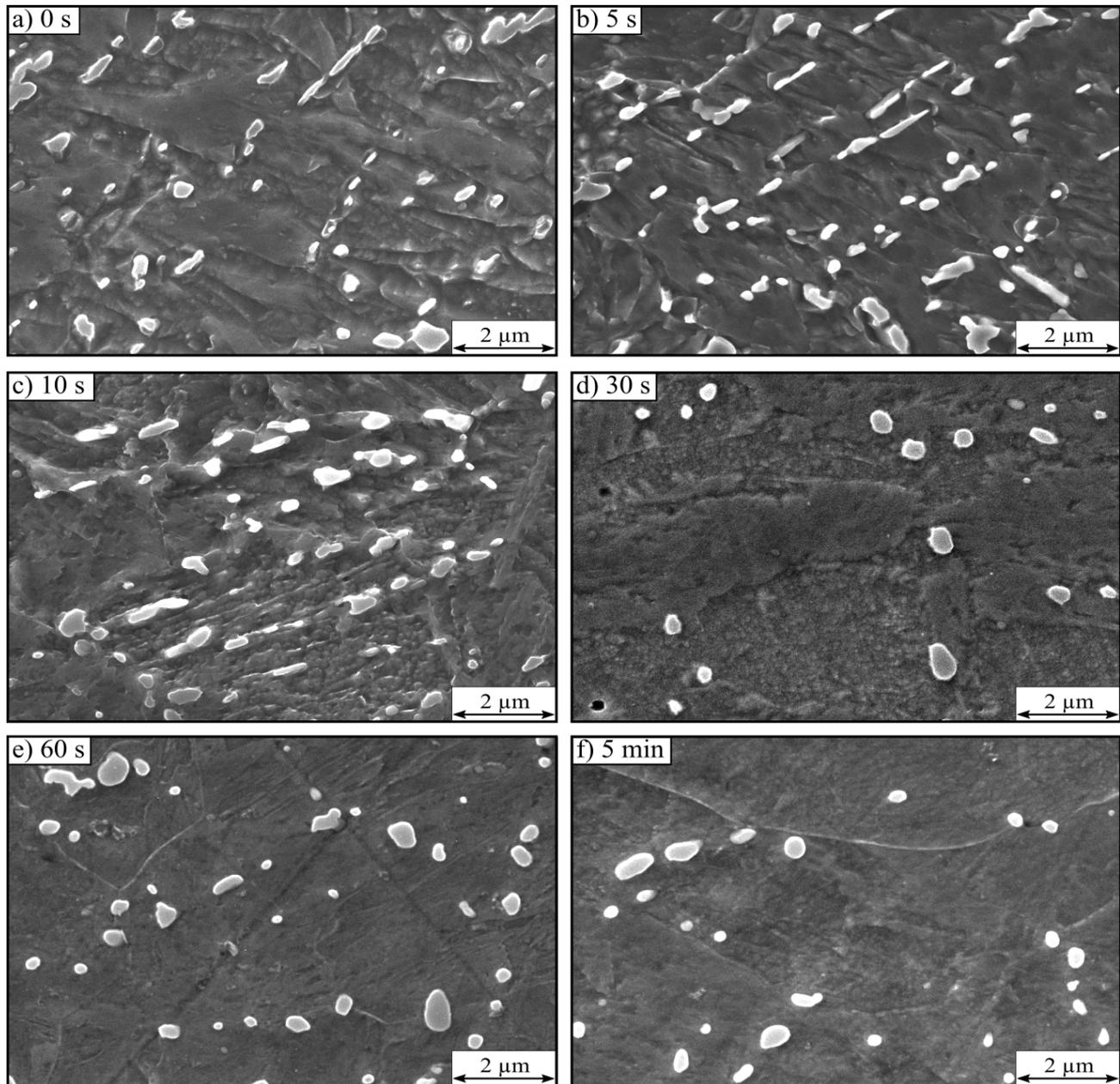
**Abbildung 37:** Gefüge der Proben der Charge A des X20Cr13 nach verschiedenen Austenitisierungszeiten (0 s bis 60 s) bei einer Temperatur von  $T_{aus}=1000$  °C. Alle Aufnahmen zeigen eine 20.000-fache Vergrößerung, mit Sekundärelektronenkontrast am Rasterelektronenmikroskop aufgenommen.



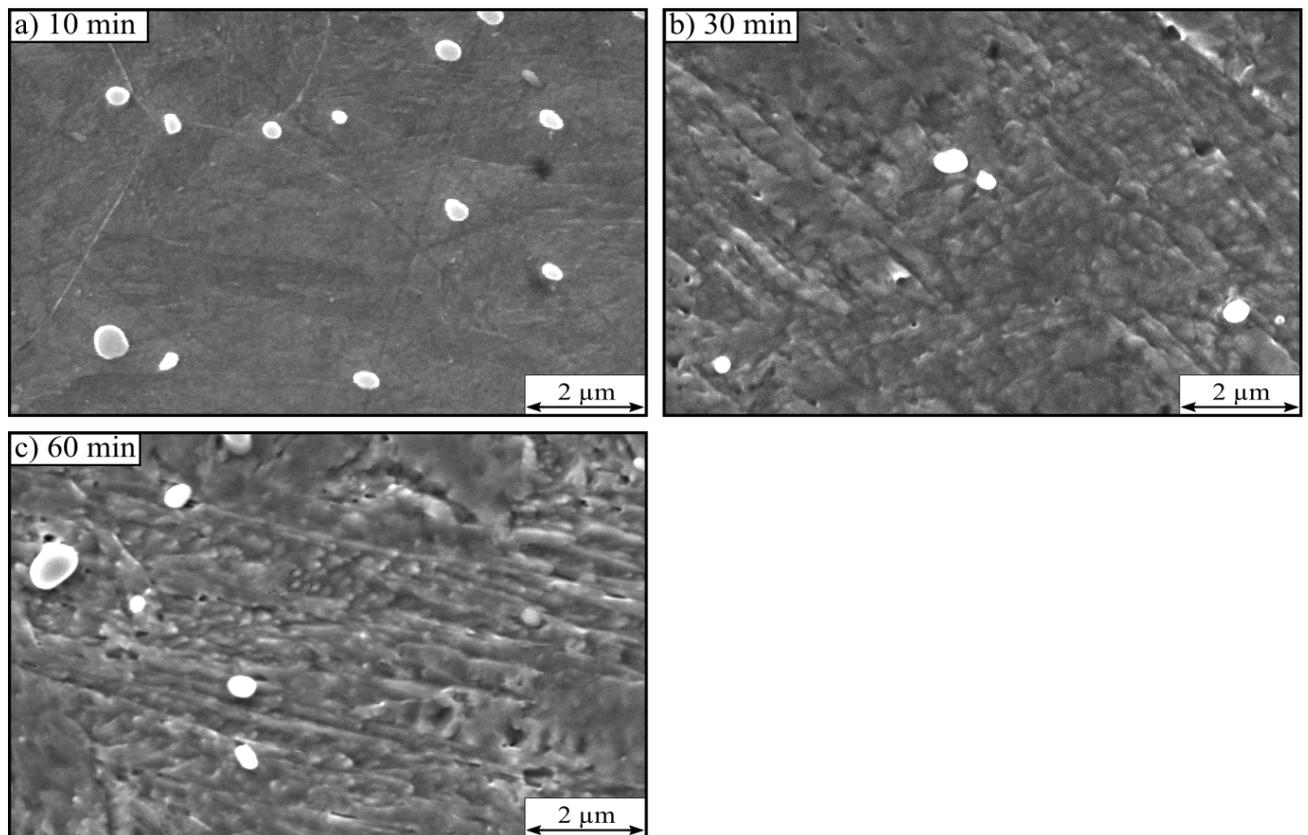
**Abbildung 38:** Gefüge der Proben der Charge B des X20Cr13 nach verschiedenen Austenitisierungszeiten (0 s bis 5 min) bei einer Temperatur von  $T_{aus}=1000$  °C. Alle Aufnahmen zeigen eine 20.000-fache Vergrößerung, mit Sekundärelektronenkontrast am Rasterelektronenmikroskop aufgenommen.



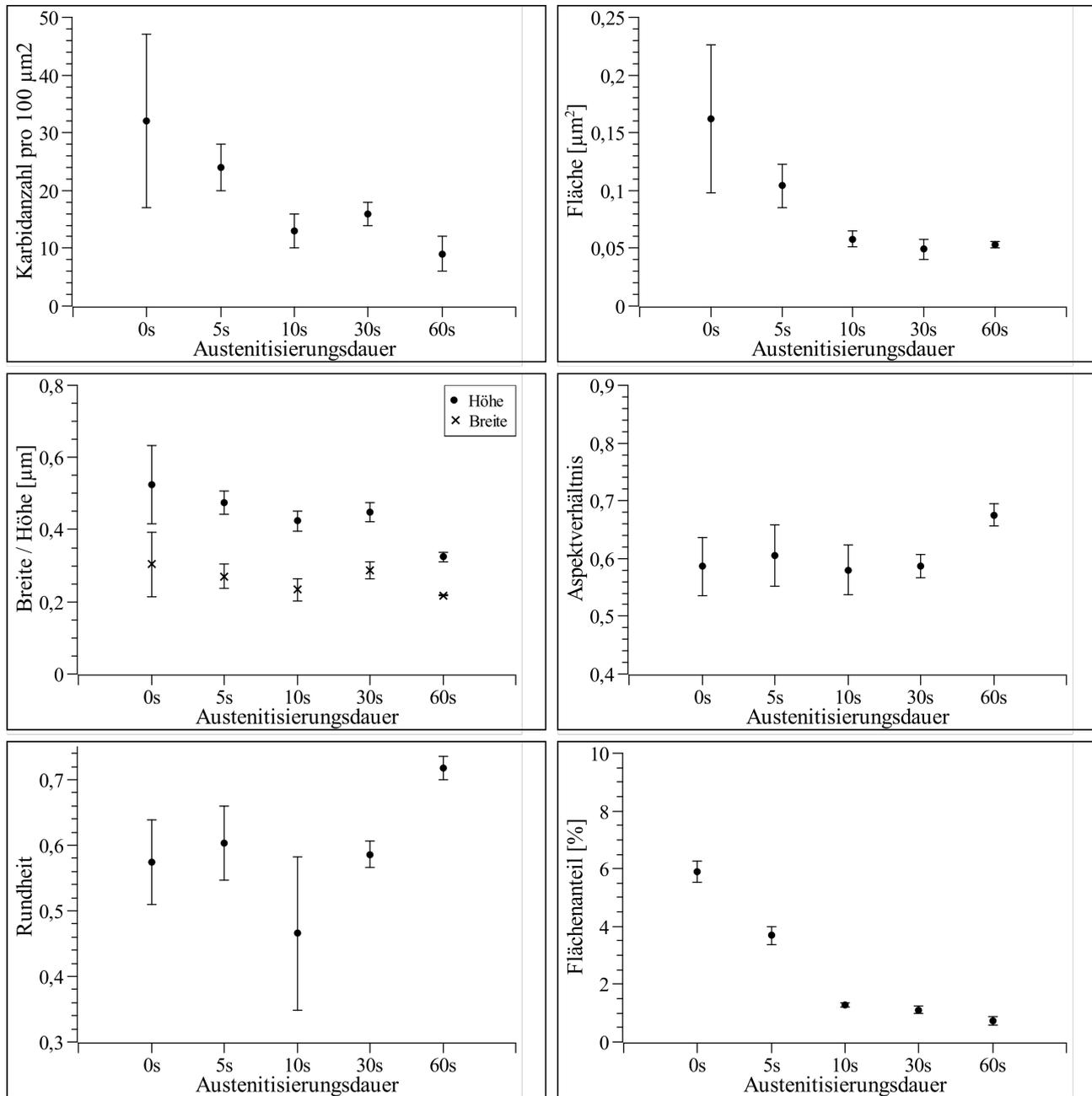
**Abbildung 39:** Gefüge der Proben der Charge B des X20Cr13 nach verschiedenen Austenitisierungszeiten (10 min, 30 min und 60 min) bei einer Temperatur von  $T_{aus}=1000$  °C. Alle Aufnahmen zeigen eine 20.000-fache Vergrößerung, mit Sekundärelektronenkontrast am Rasterelektronenmikroskop aufgenommen.



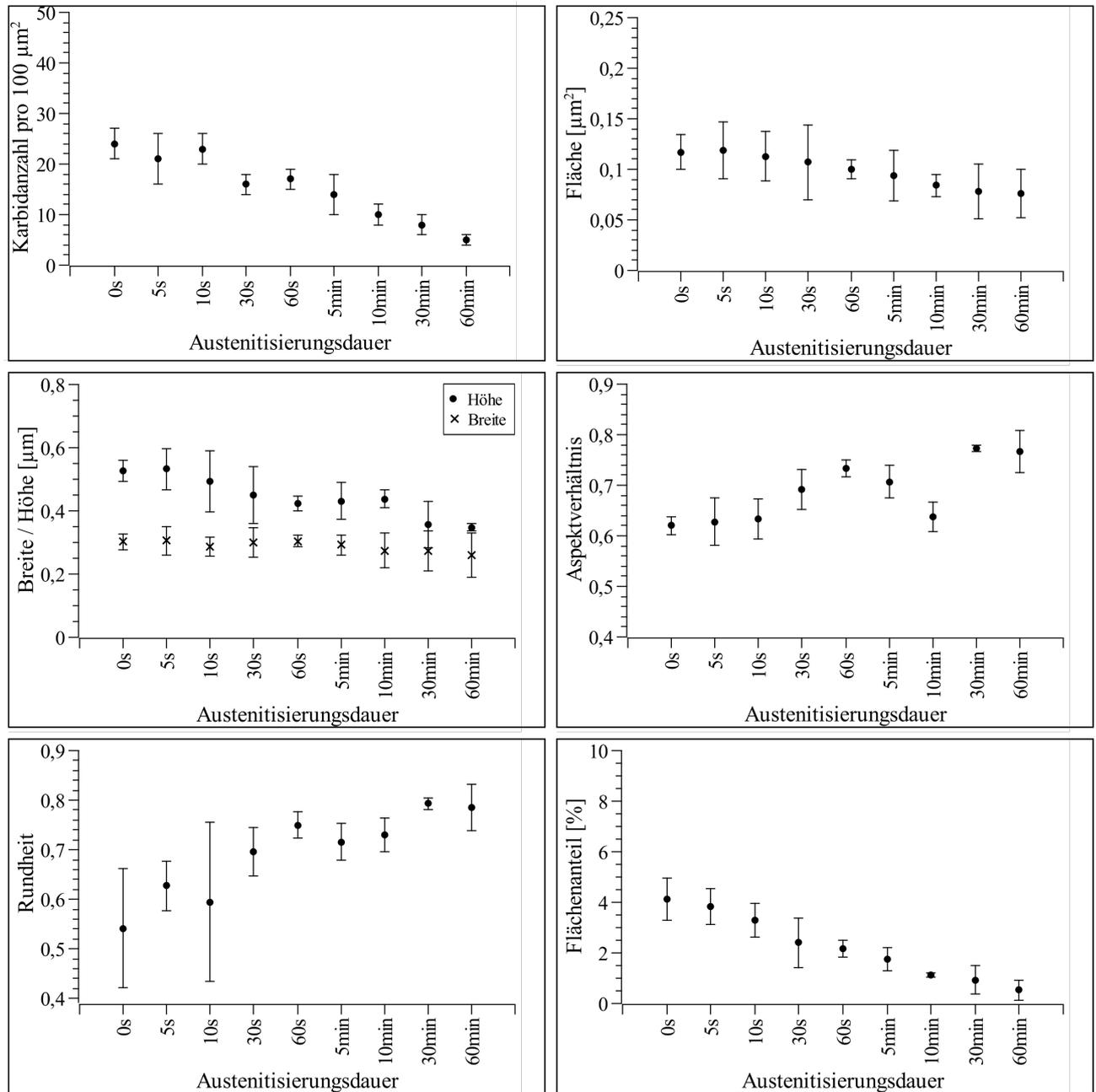
**Abbildung 40:** Gefüge der Proben der Charge C des X20Cr13 nach verschiedenen Austenitisierungszeiten (0 s bis 5 min) bei einer Temperatur von  $T_{aus}=1000$  °C. Alle Aufnahmen zeigen eine 20.000-fache Vergrößerung, mit Sekundärelektronenkontrast am Rasterelektronenmikroskop aufgenommen.



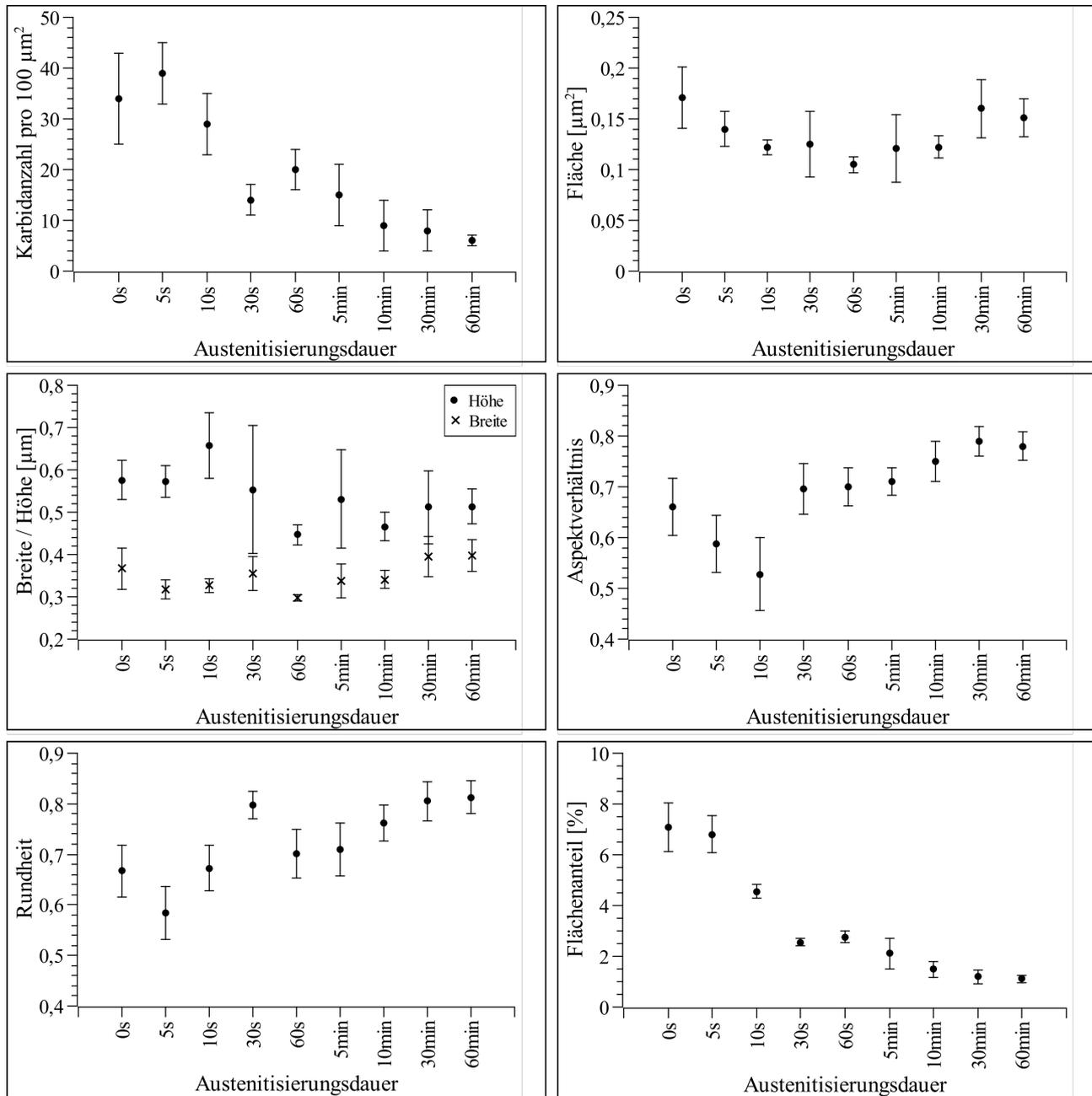
**Abbildung 41:** Gefüge der Proben der Charge C des X20Cr13 nach verschiedenen Austenitisierungszeiten (10 min, 30 min und 60 min) bei einer Temperatur von  $T_{aus}=1000$  °C. Alle Aufnahmen zeigen eine 20.000-fache Vergrößerung, mit Sekundärelektronenkontrast am Rasterelektronenmikroskop aufgenommen.



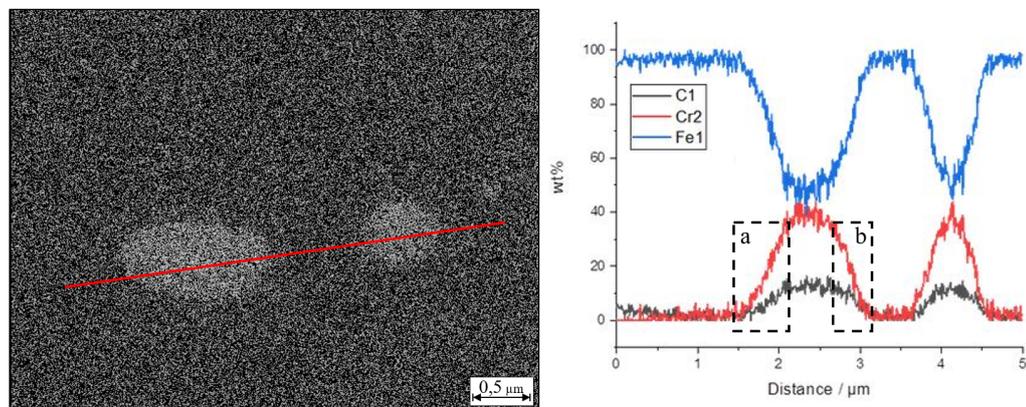
**Abbildung 42:** Grafische Darstellung der durchgeführten Karbidanalysen an den Proben der Charge A des X20Cr13. Gezeigt sind die statistischen Karbidzahlen bezogen auf eine Fläche von  $100 \mu\text{m}^2$ , die durchschnittliche Fläche eines Karbids, die Breite und Höhe eines Karbids (ausgewertet aus dem größten und kleinsten zu messenden Durchmesser), das Aspektverhältnis sowie die Rundheit der Karbide und der sich ergebende Flächenanteil.



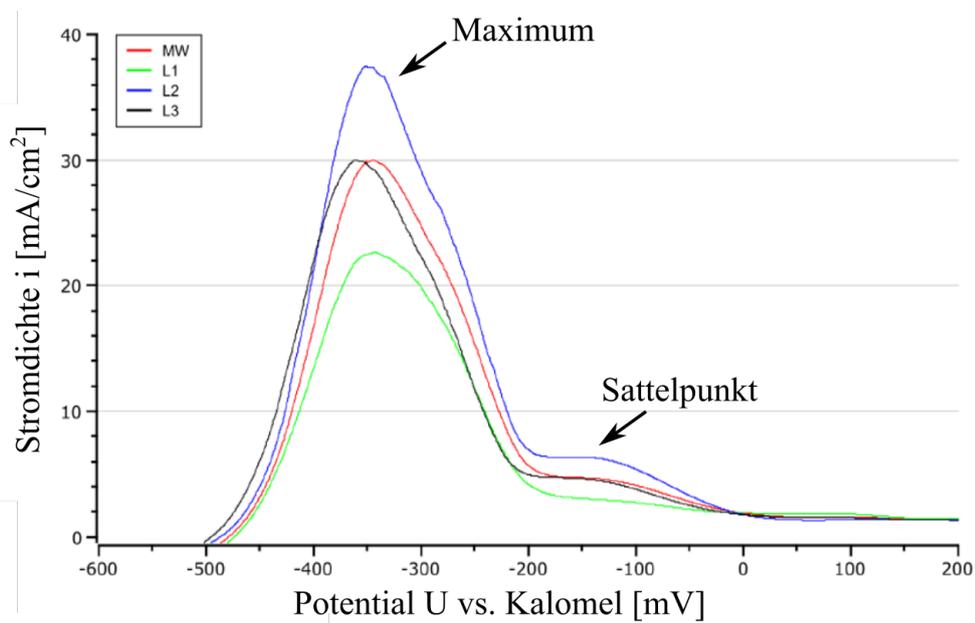
**Abbildung 43:** Grafische Darstellung der durchgeführten Karbidanalysen an den Proben der Charge B des X20Cr13. Gezeigt sind die statistischen Karbidzahlen bezogen auf eine Fläche von  $100 \mu\text{m}^2$ , die durchschnittliche Fläche eines Karbids, die Breite und Höhe eines Karbids (ausgewertet aus dem größten und kleinsten zu messenden Durchmesser), das Aspektverhältnis sowie die Rundheit der Karbide und der sich ergebende Flächenanteil.



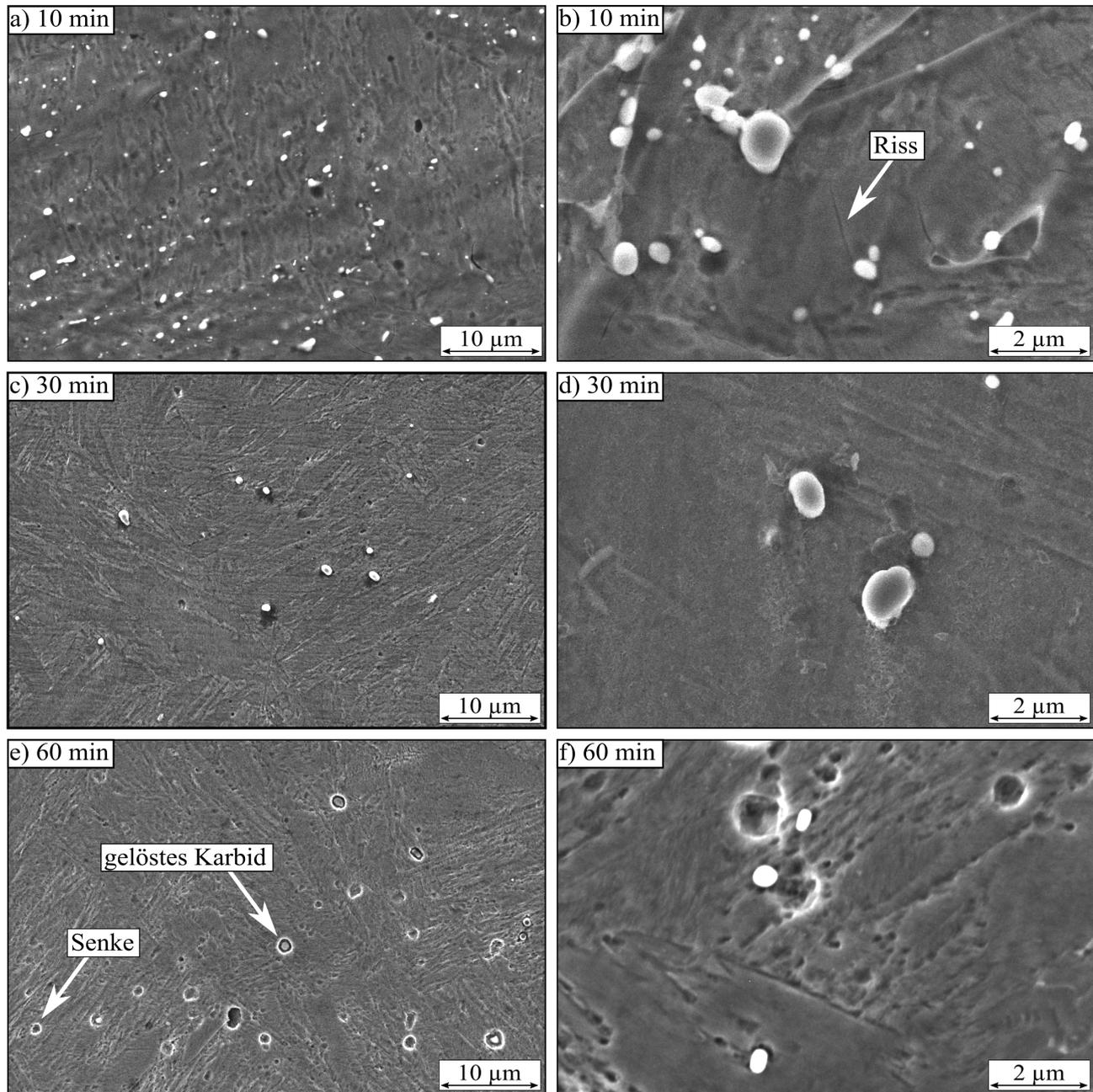
**Abbildung 44:** Grafische Darstellung der durchgeführten Karbidanalysen an den Proben der Charge C des X20Cr13. Gezeigt sind die statistischen Karbidzahlen bezogen auf eine Fläche von  $100 \mu\text{m}^2$ , die durchschnittliche Fläche eines Karbids, die Breite und Höhe eines Karbids (ausgewertet aus dem größten und kleinsten zu messenden Durchmesser), das Aspektverhältnis sowie die Rundheit der Karbide und der sich ergebende Flächenanteil.



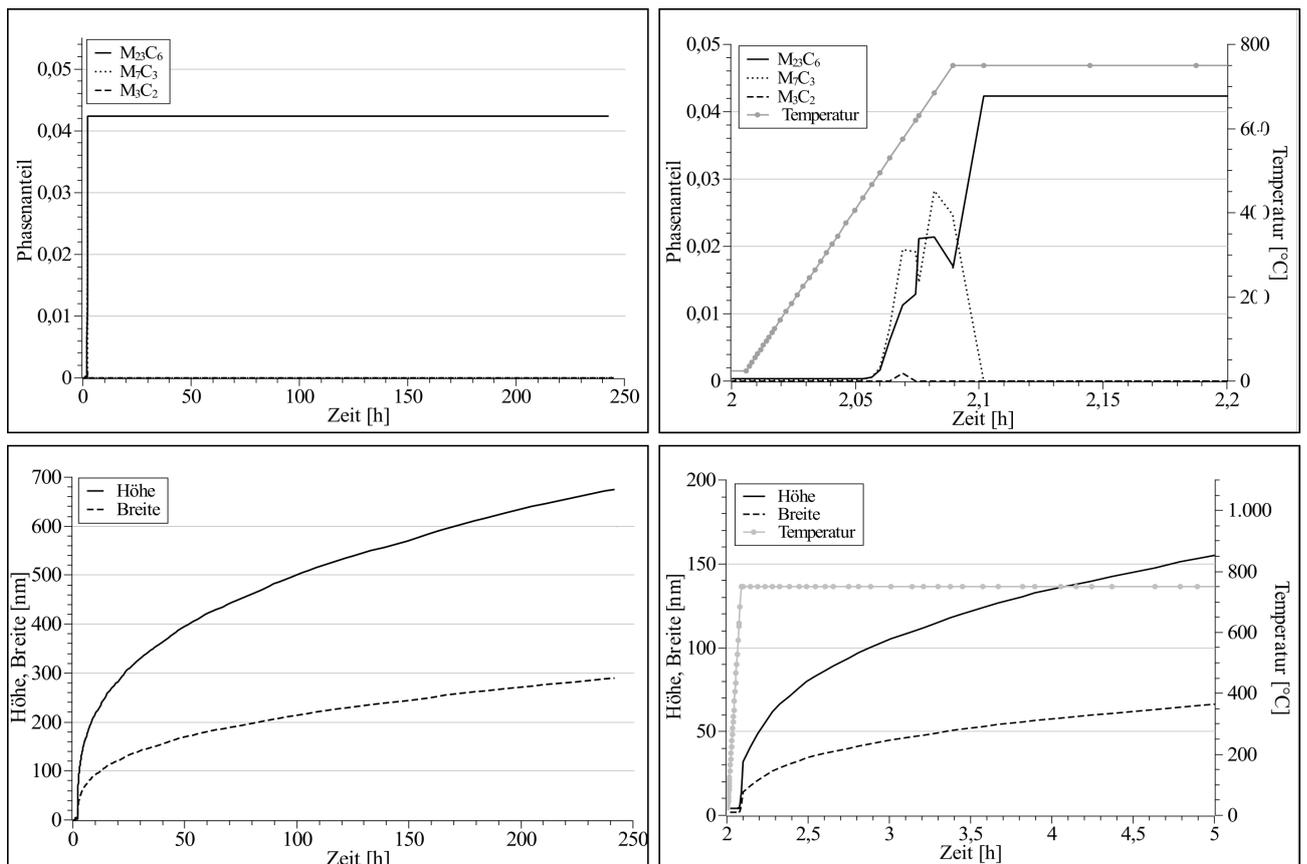
**Abbildung 45:** Ergebnis eines AES-Linescans über zwei Karbide hinweg in einer Probe der Charge C nach einer Austenitisierungszeit von  $t_{aus}=60$  s. Links ist die Lage des Linescans gezeigt. Auf der rechten Seite sind die ermittelten Gehalten der Elemente Fe, Cr und C in Ma.-% über die Länge der Messung gezeigt. Die Teilbereich a und b zeigen jeweils eine Grenzfläche von einem Karbid zur umliegenden Matrix.



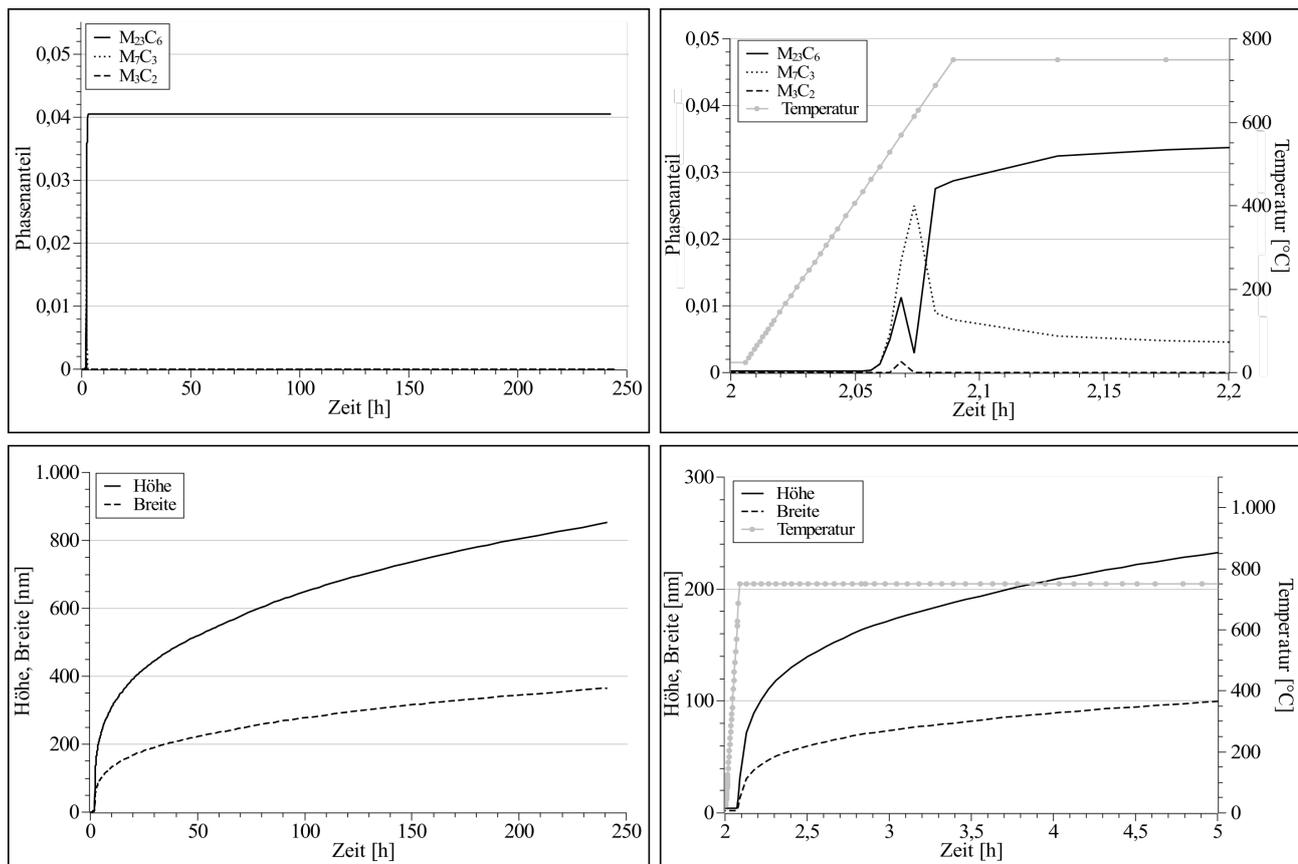
**Abbildung 46:** Gemessene Stromdichtepotentialkurven in 0,5 molarer  $H_2SO_4$  von Proben der Charge C. Die rote Kurve zeigt den rechnerischen Mittelwert der drei Einzelmessungen. Die Einzelmessungen sind mit L1 bis L3 benannt.



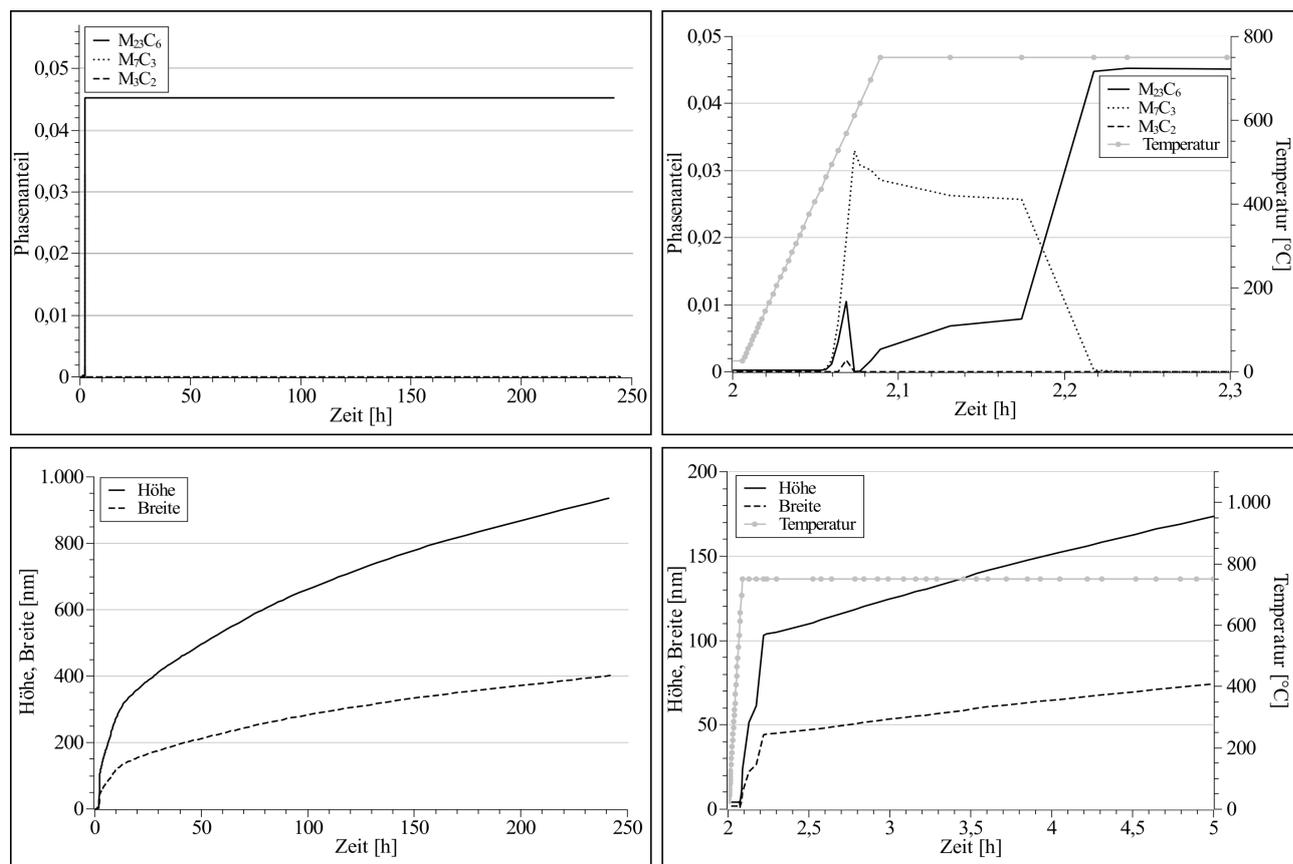
**Abbildung 47:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mit Sekundärelektronenkontrast der Korrosionsproben von Charge B nach verschiedenen Austenitisierungszeiten (10 min, 30 min, 60 min). Die Versuche wurden jeweils manuell nach Erreichen des Maximums der Stromdichtepotentialkurve abgebrochen. Die Bilder der linken Seite zeigen eine 5.000-fache Vergrößerung. Die Bilder der rechten Seite zeigen eine 20.000-fache Vergrößerung.



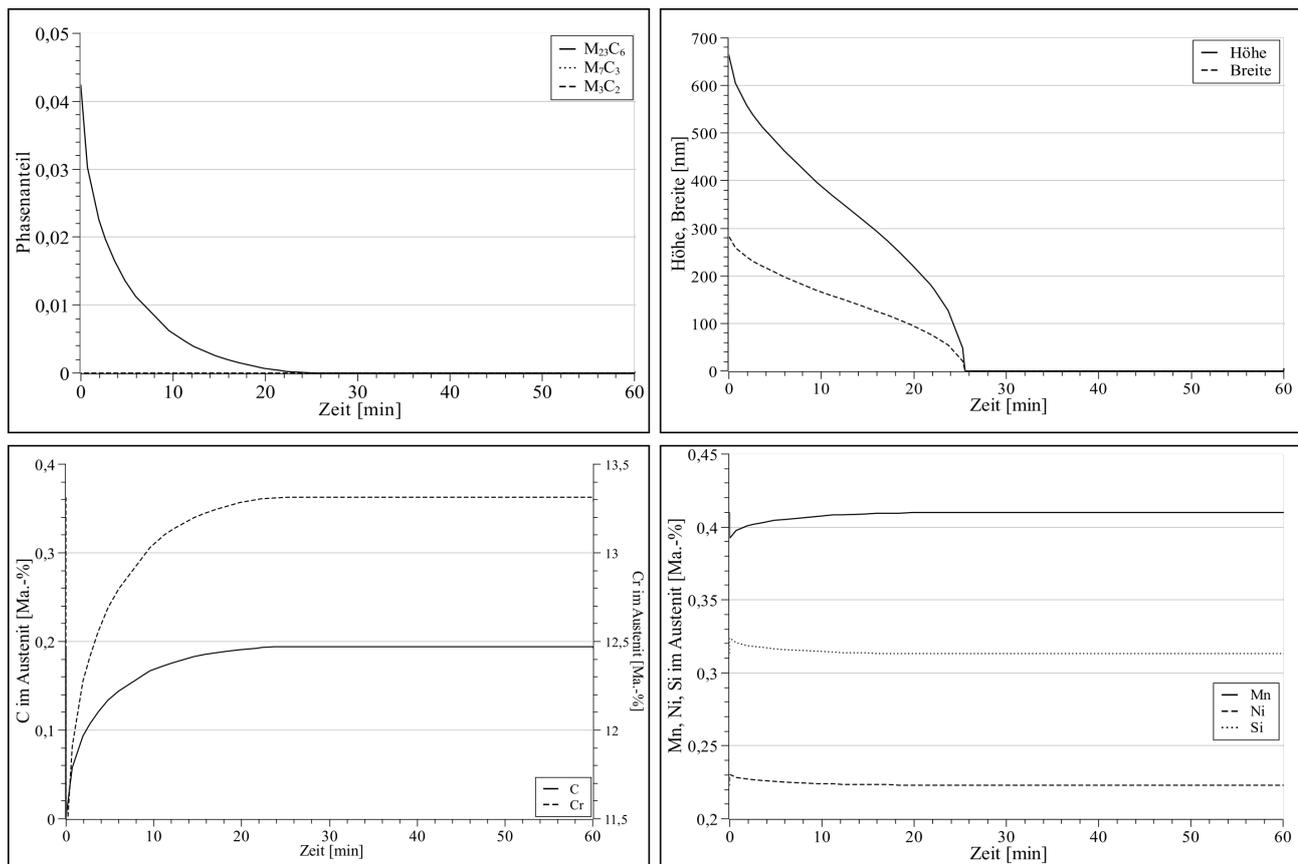
**Abbildung 48:** Grafische Darstellung der Simulationsergebnisse für die Einstellung des definierten Ausgangszustands mit Charge A des X20Cr13. Gezeigt sind die Phasenmengen der Ausscheidungen und die gemittelte Breite und Höhe einer betrachteten Ausscheidung in Abhängigkeit der Zeit. Die Darstellungen auf der rechten Seite zeigen jeweils den Beginn der Aufheizphase auf 750 °C als vergrößerten Ausschnitt.



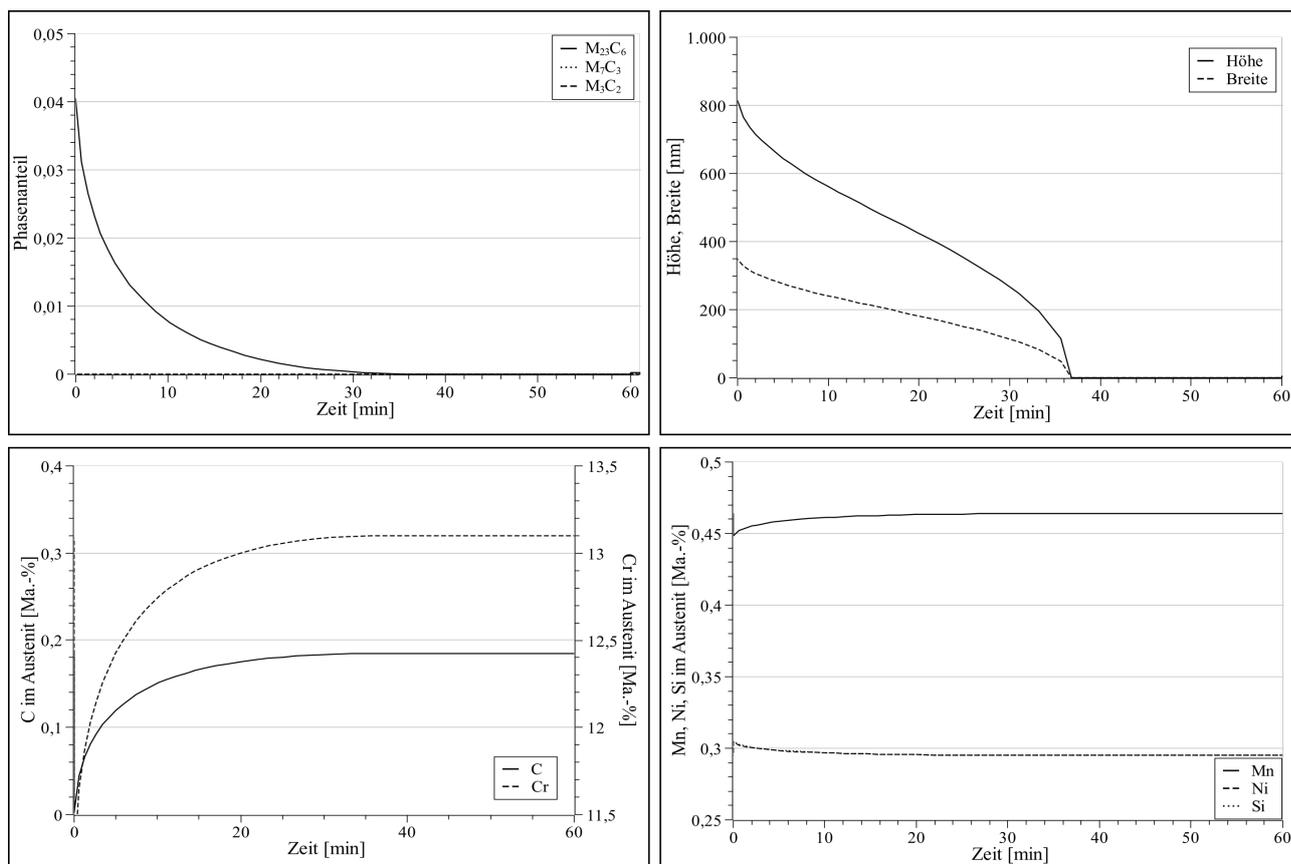
**Abbildung 49:** Grafische Darstellung der Simulationsergebnisse für die Einstellung des definierten Ausgangszustands mit Charge B des X20Cr13. Gezeigt sind die Phasenmengen der Ausscheidungen und die gemittelte Breite und Höhe einer betrachteten Ausscheidung in Abhängigkeit der Zeit. Die Darstellungen auf der rechten Seite zeigen jeweils den Beginn der Aufheizphase auf 750 °C als vergrößerten Ausschnitt.



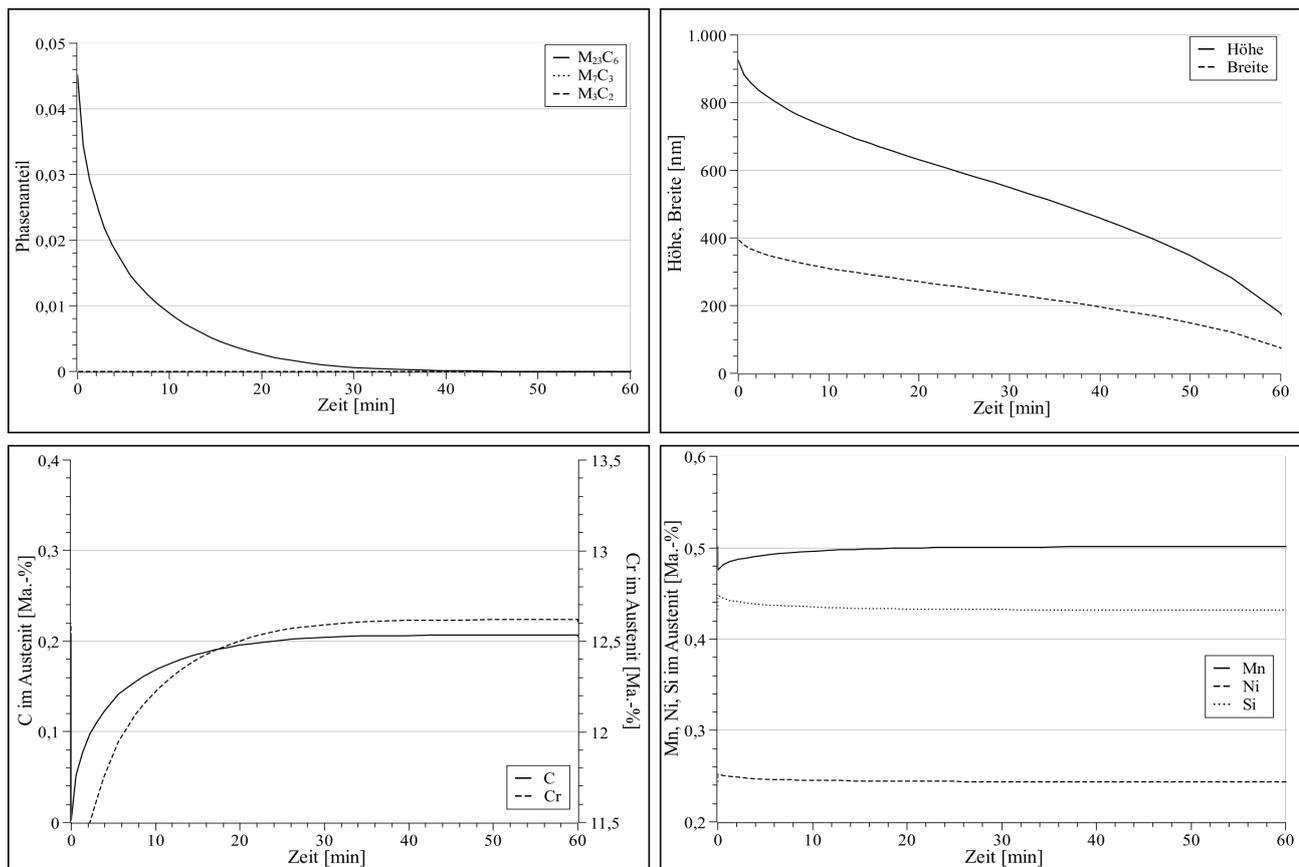
**Abbildung 50:** Grafische Darstellung der Simulationsergebnisse für die Einstellung des definierten Ausgangszustands mit Charge C des X20Cr13. Gezeigt sind die Phasenmengen der Ausscheidungen und die gemittelte Breite und Höhe einer betrachteten Ausscheidung in Abhängigkeit der Zeit. Die Darstellungen auf der rechten Seite zeigen jeweils den Beginn der Aufheizphase auf 750 °C als vergrößerten Ausschnitt.



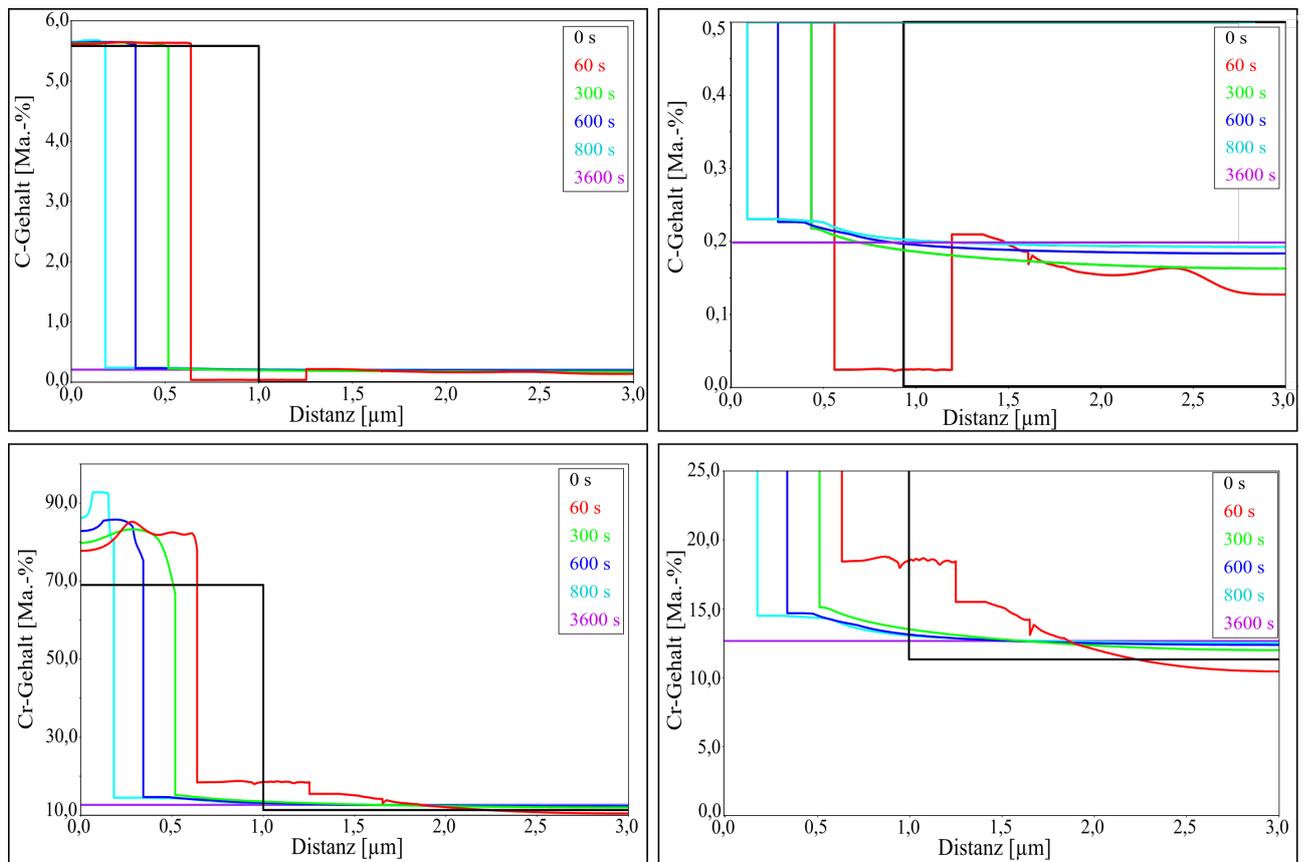
**Abbildung 51:** Grafische Darstellung der Simulationsergebnisse der Kurzzeitwärmebehandlung mit MatCalc von Charge A des X20Cr13. Basis war der definierte Ausgangszustand, der dann bei  $T_{aus}=1000\text{ °C}$  für eine Stunde virtuell wärmebehandelt wurde. Gezeigt sind die Phasenmengen der Ausscheidungen, die gemittelte Breite und Höhe einer betrachteten Ausscheidung sowie die chemische Zusammensetzung des Austenits in Abhängigkeit der Haltezeit.



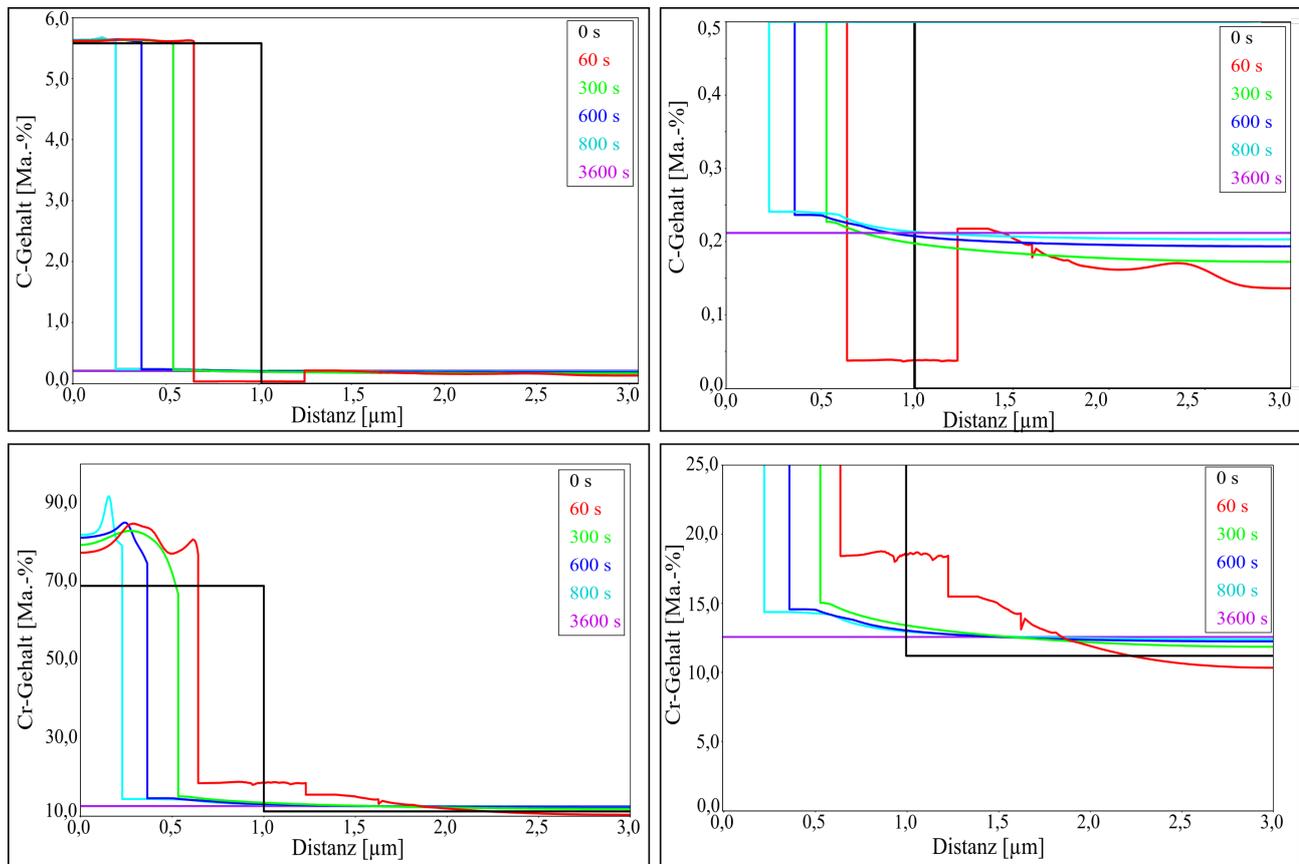
**Abbildung 52:** Grafische Darstellung der Simulationsergebnisse der Kurzzeitwärmebehandlung mit MatCalc von Charge B des X20Cr13. Basis war der definierte Ausgangszustand, der dann bei  $T_{aus}=1000\text{ °C}$  für eine Stunde virtuell wärmebehandelt wurde. Gezeigt sind die Phasenmengen der Ausscheidungen, die gemittelte Breite und Höhe einer betrachteten Ausscheidung sowie die chemische Zusammensetzung des Austenits in Abhängigkeit der Haltezeit.



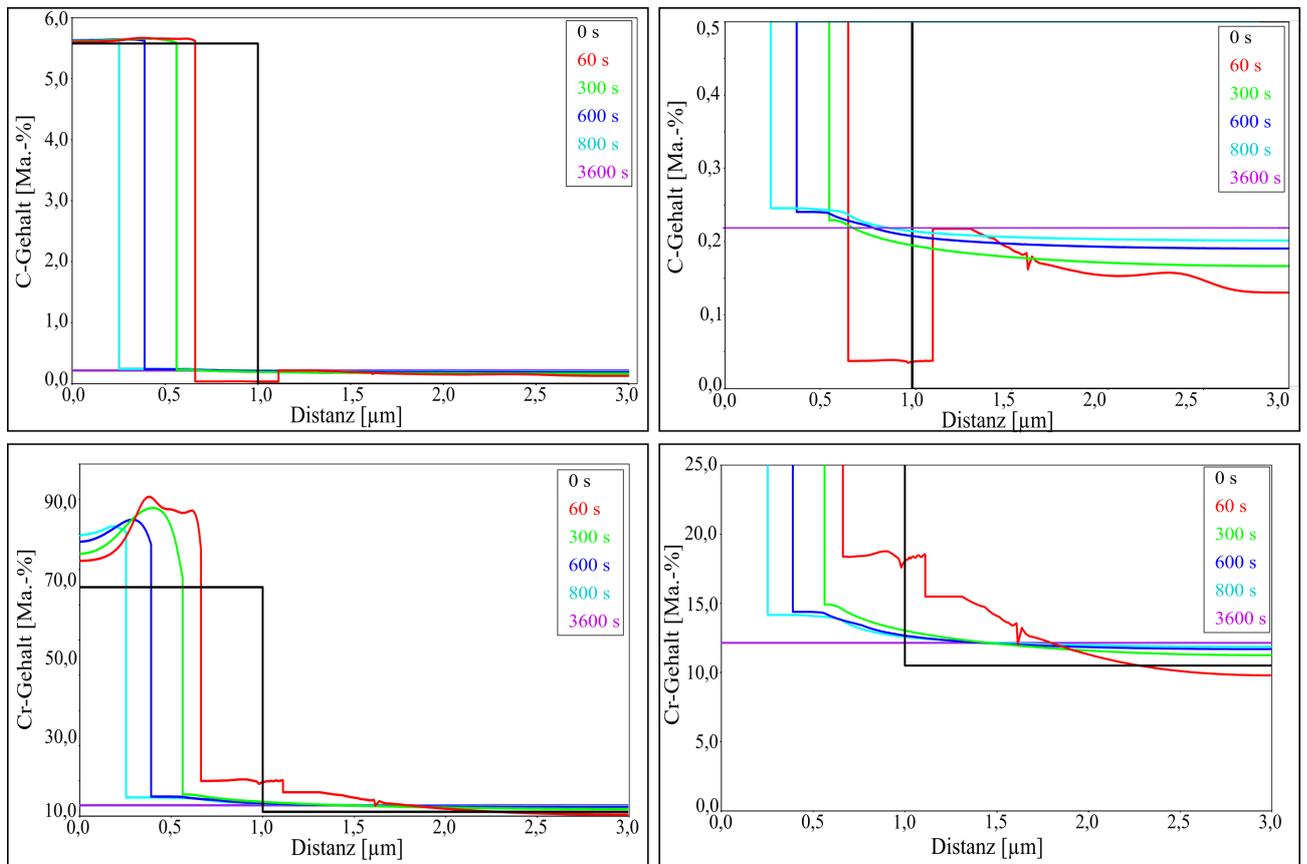
**Abbildung 53:** Grafische Darstellung der Simulationsergebnisse der Kurzzeitwärmebehandlung mit MatCalc von Charge C des X20Cr13. Basis war der definierte Ausgangszustand, der dann bei  $T_{aus}=1000\text{ °C}$  für eine Stunde virtuell wärmebehandelt wurde. Gezeigt sind die Phasenmengen der Ausscheidungen, die gemittelte Breite und Höhe einer betrachteten Ausscheidung sowie die chemische Zusammensetzung des Austenits in Abhängigkeit der Haltezeit.



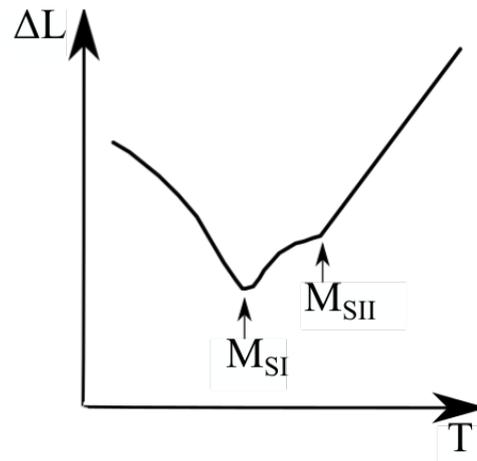
**Abbildung 54:** Simulationsergebnisse der Rechnungen mit Dictra zur Auflösung eines  $M_{23}C_6$ -Karbids bei  $T_{aus}=1000$  °C in der Charge A. Gezeigt sind die Elementverläufe von Kohlenstoff (oben) und Chrom (unten) bei verschiedenen Zeiten.



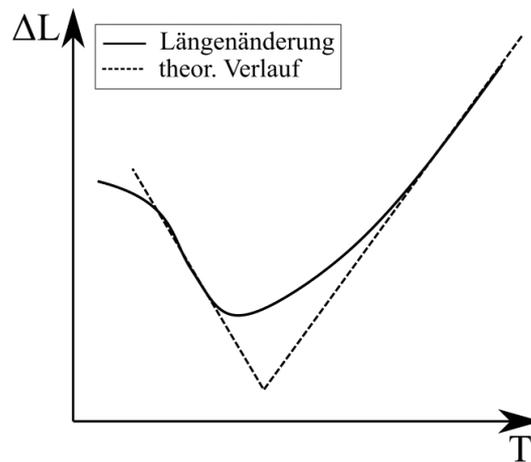
**Abbildung 55:** Simulationsergebnisse der Rechnungen mit Dictra zur Auflösung eines  $M_{23}C_6$ -Karbids bei  $T_{aus}=1000\text{ °C}$  in der Charge B. Gezeigt sind die Elementverläufe von Kohlenstoff (oben) und Chrom (unten) bei verschiedenen Zeiten.



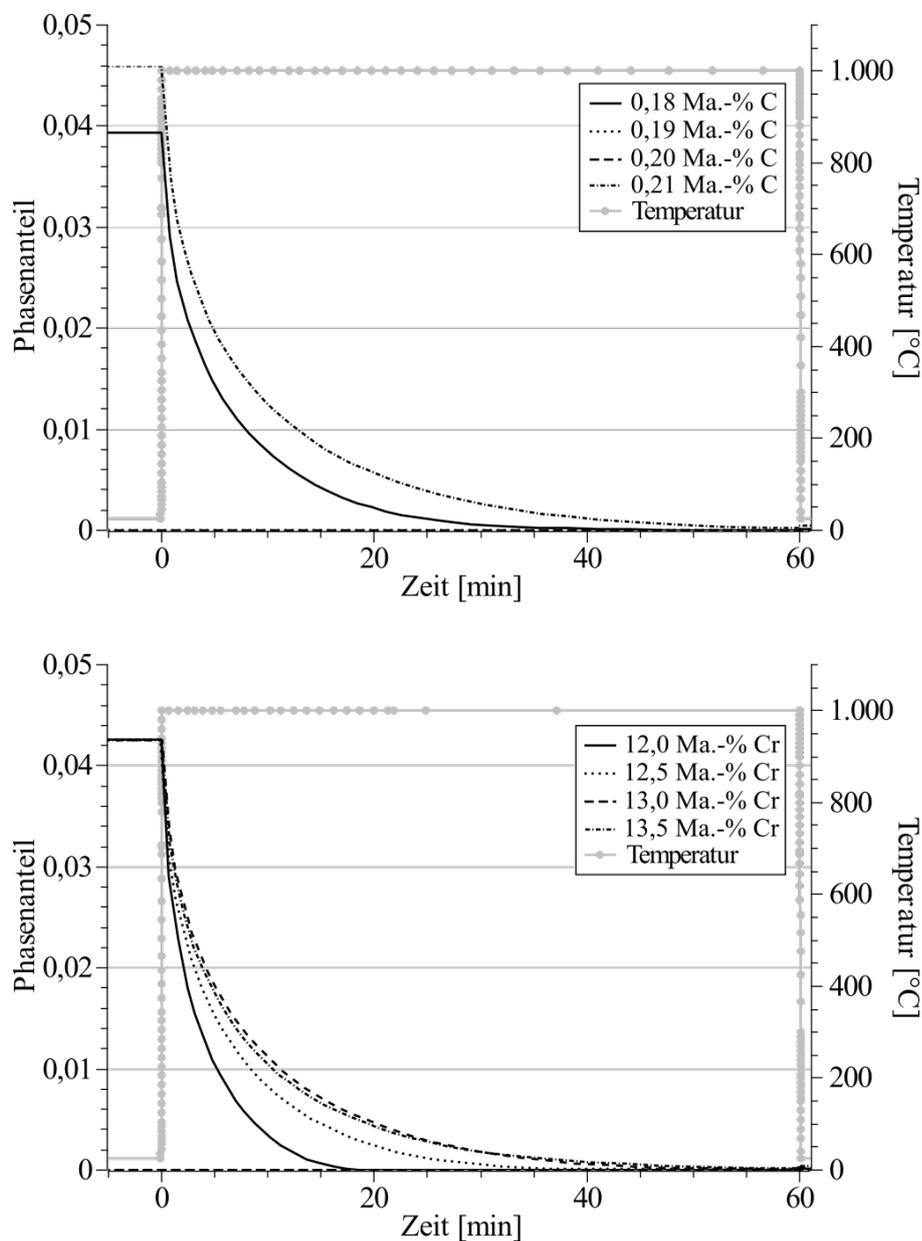
**Abbildung 56:** Simulationsergebnisse der Rechnungen mit Dictra zur Auflösung eines  $M_{23}C_6$ -Karbids bei  $T_{aus}=1000$  °C in der Charge C. Gezeigt sind die Elementverläufe von Kohlenstoff (oben) und Chrom (unten) bei verschiedenen Zeiten.



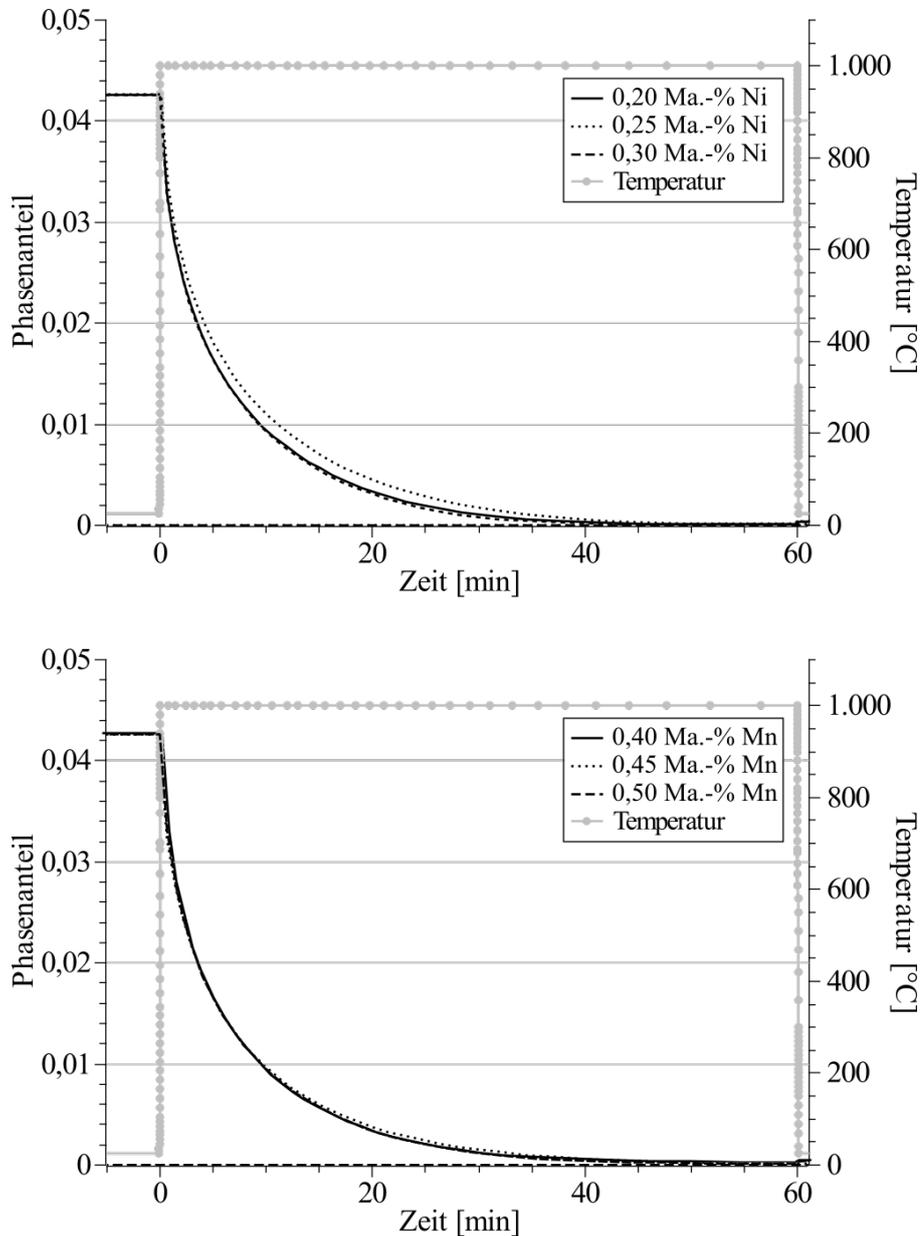
**Abbildung 57:** Schematische Darstellung des Splitting Phänomens, wie es in der Längenänderung einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur sichtbar wird. Nach [186]



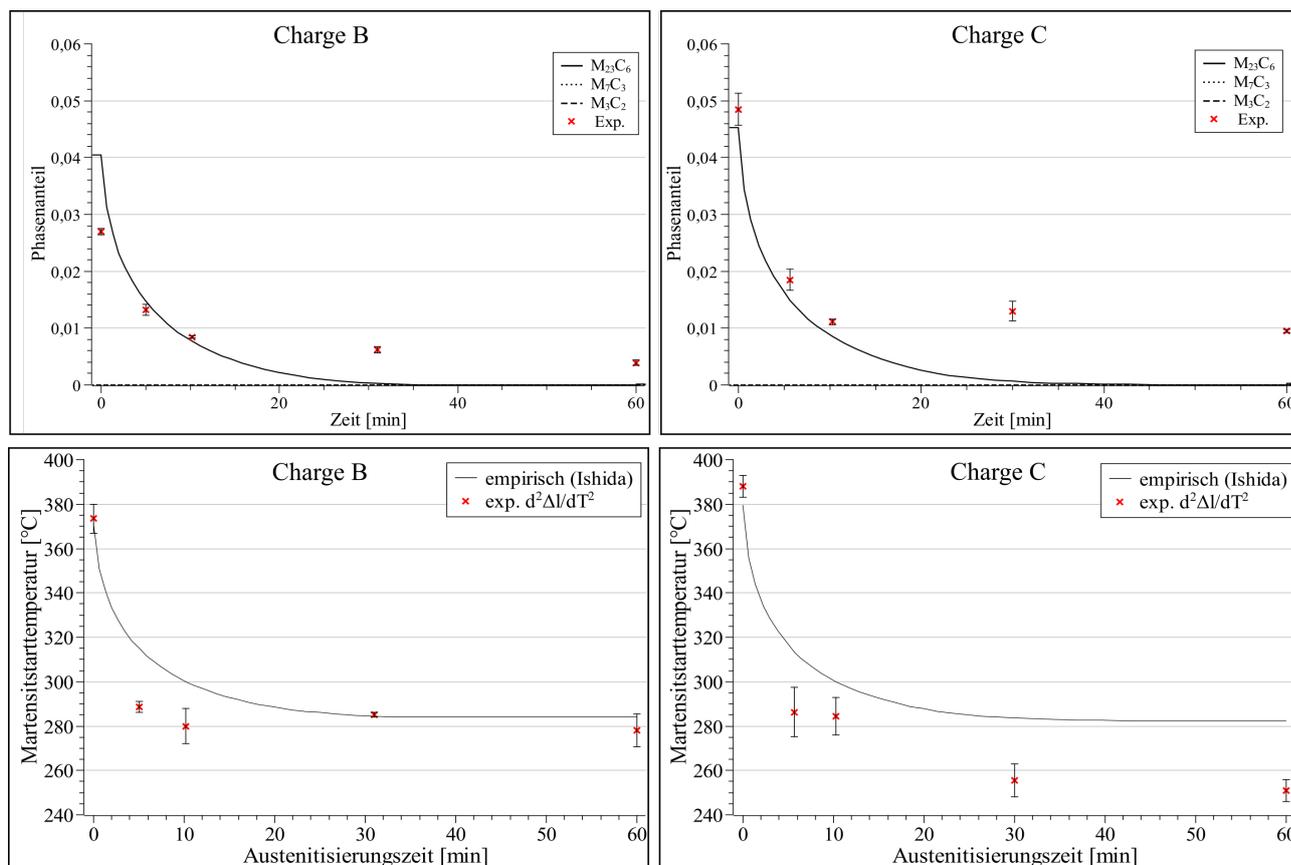
**Abbildung 58:** Schematische Darstellung des Slow-Start Phänomens, wie es in der Längenänderung einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur sichtbar wird. Nach [184]



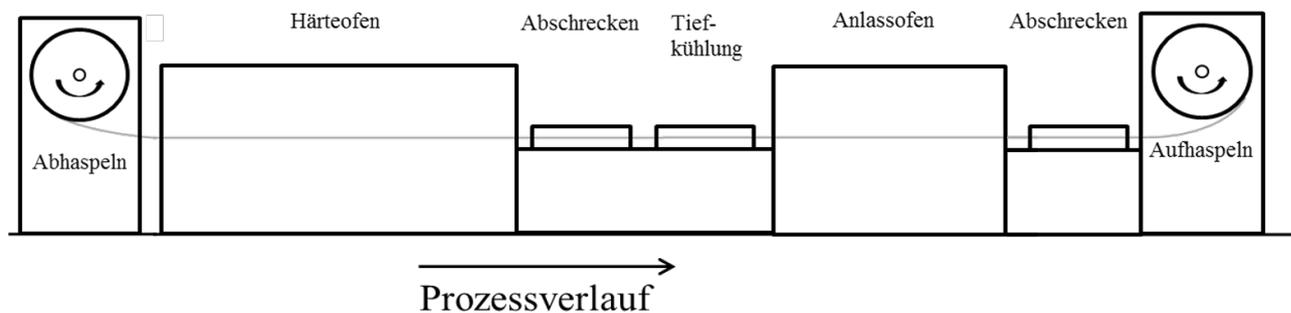
**Abbildung 59:** Simulationsergebnisse der Phasenmengen an  $M_{23}C_6$ -Karbiden während der Kurzzeitwärmebehandlung des Stahls X20Cr13. Oben: Variation des C-Gehalts zwischen 0,18 Ma.-% und 0,21 Ma.-% (mit 13,0 Ma.-% Cr). Unten: Variation des Cr-Gehalts zwischen 12,0 Ma.-% und 13,5 Ma.-% (mit 0,195 Ma.-% C). In beiden Berechnungen wurden für die Elemente Ni, Si und Mn die Mittelwerte der jeweiligen Gehalte aus allen drei Chargen (siehe auch Tabelle 3) gebildet.



**Abbildung 60:** Simulationsergebnisse der Phasenmengen an  $M_{23}C_6$ -Karbiden während der Kurzzeitwärmebehandlung des Stahls X20Cr13. Oben: Variation des Ni-Gehalts zwischen 0,2 Ma.-% und 0,3 Ma.-% (mit 0,458 Ma.-% Mn). Unten: Variation des Mn-Gehalts zwischen 0,4 Ma.-% und 0,5 Ma.-% (mit 0,254 Ma.-% Ni). In beiden Berechnungen wurden für die Elemente C, Cr und Si die Mittelwerte der jeweiligen Gehalte aus allen drei Chargen (siehe auch Tabelle 3) gebildet.



**Abbildung 61:** Gegenüberstellung der Ergebnisse aus der Simulation und den experimentellen Wärmebehandlungen für die Chargen B (links) und C (rechts). Die oberen Diagramme zeigen den gemessenen und simulierten Verlauf des Phasengehalts an  $M_{23}C_6$ -Karbiden in Abhängigkeit der Austenitisierungsdauer bei  $T_{aus}=1000$  °C. Die unteren Diagramme zeigen den Verlauf der Martensitstarttemperatur in der gleichen Abhängigkeit. Hier werden die Ergebnisse der Analyse der zweiten Ableitung der Längenänderung in Abhängigkeit der Temperatur und die empirisch ermittelten  $M_S$ -Temperaturen nach *Ishida* [63] in Abhängigkeit der simulierten chemischen Zusammensetzung gezeigt.



**Abbildung 62:** Schematisch Skizze eines beispielhaften Prozesses, wie er für die Kurzzeitwärmebehandlung von Spaltbändern aus Feinstblech eingesetzt wird.



## Literaturverzeichnis

- [1] WEISSBACH, W.: *Werkstoffkunde - Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*, Vieweg + Teubner Verlag, 2010 (siehe S. 1)
- [2] KUNZE, E.: *Korrosion und Korrosionsschutz - Einführung und wissenschaftliche Grundlagen*, Wiley-VCH, 2001 (siehe S. 1, 30–33, 107)
- [3] ILSCHNER, B. und SINGER, R. F.: *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik - Eigenschaften, Vorgänge, Technologien*, Springer Vieweg, 2016 (siehe S. 1, 3, 4, 17–20, 33, 65, 67, 69, 78, 83, 84, 102, 103)
- [4] KNIPEX: <https://www.knipex.de/unternehmen/unsere-geschichte>, 2022 (siehe S. 1)
- [5] LANDES, R.: *Messerklingen und Stahl - Technologische Betrachtung von Messerschneiden*, Wieland Verlag, 2006 (siehe S. 1)
- [6] KRAUSS, G.: „Tempering of lath martensite in low and medium carbon steels: assessment and challenges“, in: *steel research international* 88 (10) (2017) (siehe S. 2)
- [7] SEIDMAN, D. N.: „Three-Dimensional Atom-Probe Tomography: Advances and Applications“, in: *Annual Review of Materials Research* 37 (1) (2007), S. 127–158 (siehe S. 2)
- [8] SEIDMAN, D. N. und STILLER, K.: „An Atom-Probe Tomography Primer“, in: *MRS Bulletin* 34 (10) (2009), S. 717–724 (siehe S. 2)
- [9] OLSON, G. B. und OWEN, W. S.: *Martensite*, ASM International, 1992 (siehe S. 2, 10, 80, 81)
- [10] KOZESCHNIK, E.: *Modeling solid-state precipitation*, Momentum press, 2013 (siehe S. 2)
- [11] CHEN, Q., JEPSSON, J. und ÅGREN, J.: „Analytical treatment of diffusion during precipitate growth in multicomponent systems“, in: *Acta Materialia* 56 (8) (2008), S. 1890–1896 (siehe S. 2)
- [12] HOU, Z. u. a.: „Quantitative modeling and experimental verification of carbide precipitation in a martensitic Fe–0.16wt%C–4.0wt%Cr alloy“, in: *Calphad* 53 (2016), S. 39–48 (siehe S. 2)

- [13] WEISSBACH, W., DAHMS, M. und JAROSCHEK, C.: *Werkstoffe und ihre Anwendungen: Metalle, Kunststoffe und mehr, 20., überarbeitete Auflage*, Springer Vieweg, 2018 (siehe S. 2–4, 10, 14, 15, 69, 75, 86)
- [14] *DIN EN 10088-1: Nichtrostende Stähle - Teil 1: Verzeichnis der nichtrostenden Stähle*, 2014 (siehe S. 3)
- [15] BERNS, H. und THEISEN, W.: *Eisenwerkstoffe - Stahl und Gusseisen, 4. Auflage*, Springer Verlag, 2008 (siehe S. 3, 4, 10, 12, 14, 16, 19–21, 27, 30, 31, 48, 64, 65, 69, 71, 78, 80, 86)
- [16] BAUER, H. und SCHADT, W.: *Walzen von Flachprodukten*, Springer Verlag, 2017 (siehe S. 3, 69)
- [17] BAEHR, H. D. und KABELAC, S.: *Thermodynamik – Grundlagen und technische Anwendung. 16. Auflage*, Springer Verlag, 2016 (siehe S. 7)
- [18] LUKAS, H., FRIES, S. G. und SUNDMANN, B.: „Computational Thermodynamics – The Calphad Method“, in: *Cambridge University Press* (2007) (siehe S. 7, 25)
- [19] GOTTSTEIN, G.: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde, 2. Auflage*, Springer Verlag, 2001 (siehe S. 7, 8, 16, 18–20, 64, 67, 76, 99)
- [20] GOTTSTEIN, G.: *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik - Physikalische Grundlagen*, Springer Vieweg, 2014 (siehe S. 7–9, 11, 13, 15–20, 25, 60, 65, 67–69, 76, 82, 99, 101, 103)
- [21] ÅGREN, J.: „Numerical treatment of diffusional reaction in multicomponent alloys“, in: *J. Phys. Chem. Solids* 43 (1982) (siehe S. 9)
- [22] HILLERT, M. und ÅGREN, J.: „On the definitions of paraequilibrium and orthoequilibrium“, in: *Scripta Materialia* 50 (2004) (siehe S. 9, 10)
- [23] COSTA E SILVA, A. u. a.: „Applications of computational thermodynamics — the extension from phase equilibrium to phase transformations and other properties“, in: *Calphad* 31 (2007) (siehe S. 9)
- [24] COATES, D. E.: „Diffusional growth limitation and hardenability“, in: *Metallurgical Transactions* 4 (1973) (siehe S. 9)
- [25] ZUROB, H. S., HUTCHINSON, C. R. und BÉCHÉ, A.: „A transition from local equilibrium to paraequilibrium kinetics for ferrite growth in Fe-C-Mn: A possible role of interfacial segregation“, in: *Acta Materialia* 56 (2008) (siehe S. 9)
- [26] INDEN, G.: *Kinetics of phase transformations in multi-component systems*, Springer Science + Business Media, 2008 (siehe S. 9, 10, 80)

- [27] OLSON, G. B. und ROITBURD, A. L.: „Martensitic Nucleation“, in: , *Martensite*, hrsg. von OLSON, G. B. und OWEN, W. S., ASM International, 1992, Kap. 9 (siehe S. 10, 12, 71, 80)
- [28] HORNBOGEN, E. und THUMANN, M.: *Die martensitische Phasenumwandlung und deren werkstofftechnische Anwendungen*, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V, 1986 (siehe S. 10, 80)
- [29] PALUMBO, M.: „Thermodynamics of martensitic transformations in the framework of the Calphad approach“, in: *CALPHAD* 32 (2008), S. 693–708 (siehe S. 10)
- [30] HORNBOGEN, E.: *Werkstoffe: Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen, 7., neu bearbeitete und ergänzte Auflage*, Springer, 2002 (siehe S. 10, 15, 68, 69)
- [31] BHADESHIA, H. K. D. H. und HONEYCOMBE, R. W. K.: *Steels: Microstructure and Properties*, Butterworth-Heinemann, 2017 (siehe S. 10–12, 71, 80, 81, 101)
- [32] WEBER, S.: „Gefügedesign hochlegierter Stähle unter Berücksichtigung werkstofftechnischer Aspekte“, Habilitationsschrift, Ruhr–Universität Bochum, 2013 (siehe S. 10, 72)
- [33] OPPENKOWSKI, A.: „Cryobehandlung von Werkzeugstahl“, Diss., Ruhr–Universität Bochum, 2011 (siehe S. 11)
- [34] BOWLES, J. S. und WAYMAN, C. M.: „The bain strain, lattice correspondences, and deformations related to martensitic transformations“, in: *Metallurgical Transactions* 3 5 (1972), S. 1113–1121 (siehe S. 11)
- [35] KELLY, P., JOSTSONS, A. und BLAKE, R. G.: „The orientation relationship between lath martensite and austenite in low carbon, low alloy steels“, in: *Acta Metallurgica et Materialia*, 38 6 (1990), S. 1075–1081 (siehe S. 11)
- [36] SPEICH, G. R. und TAYLOR, K. A.: „Tempering of Ferrous Martensite“, in: , *Martensite*, hrsg. von OLSON, G. B. und OWEN, W. S., ASM International, 1992, Kap. 13 (siehe S. 11)
- [37] BERGMANN, W.: *Werkstofftechnik 1: Struktureller Aufbau von Werkstoffen, Metallische Werkstoffe, Polymerwerkstoffe, Nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe, 6., bearb. Auflage*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2008 (siehe S. 11–13)
- [38] HARWARTH, M. u. a.: „Influence of Carbon on the Microstructure Evolution and Hardness of Fe-13Cr-xC (x = 0-0.7 wt.%) Stainless Steel“, in: *Materials* 14 (1921) (siehe S. 11, 70, 74, 80, 82)
- [39] ROBERTS, C. S.: „Effect of Carbon on the Volume Fractions and Lattice Parameters Of Retained Austenite and Martensite“, in: *JOM* 5 2 (1953), S. 203–204 (siehe S. 11)

- [40] HUTCHINSON, B. u. a.: „Microstructures and hardness of as-quenched martensites (0.1–0.5% C)“, in: *Acta Materialia* 59 14 (2011), S. 5845–5858 (siehe S. 11)
- [41] MACHERAUCH, E. und VÖHRINGER, O.: „Verformungsverhalten gehärteter Stähle“, in: *HTM Journal of Heat Treatment and Materials* 41 (2) (1986), S. 71–91 (siehe S. 11)
- [42] VÖHRINGER, O. und MACHERAUCH, E.: „Struktur und mechanische Eigenschaften von Martensit“, in: *HTM Journal of Heat Treatment and Materials* 32 (4) (1977), S. 153–168 (siehe S. 11)
- [43] KRAUSS, G. und MARDER, A. R.: „The morphology of martensite in iron alloys“, in: *Metallurgical Transactions* 2 9 (1971), S. 2343 (siehe S. 11)
- [44] MORS DORF, L. u. a.: „3d structural and atomic-scale analysis of lath martensite: effect of the transformation sequence“, in: *Acta Materialia* 95 (2015), S. 366–377 (siehe S. 11)
- [45] BLECK, W.: *Werkstoffkunde Stahl*, Verlag Mainz, 2010 (siehe S. 12)
- [46] UEDA, M., YASUDA, H. Y. und UMAKOSHI, Y.: „Controlling factor for nucleation of martensite at grain boundary in Fe-Ni bicrystals“, in: *Acta Materialia*, 54 4 (2003), S. 1007–1017 (siehe S. 12, 13, 71, 80, 81)
- [47] NAMBU, S. u. a.: „In situ observations and crystallographic analysis of martensitic transformation in steel.“, in: *Acta Materialia*, 61 13 (2013), S. 4831–4839 (siehe S. 12, 71)
- [48] RIOS, P. R. und GUIMARÃES, J. R. C.: „Microstructural path analysis of martensite burst“, in: *Materials Research*, 13 1 (2010), S. 119–124 (siehe S. 12)
- [49] RAGHAVAN, V.: „Kinetics of Martensitic Transformations“, in: , *Martensite*, hrsg. von OLSON, G. B. und OWEN, W. S., ASM International, 1992, Kap. 11 (siehe S. 12, 81)
- [50] MANG, H. A. und HOFSTETTER, G.: *Festigkeitslehre*, Springer, 2008 (siehe S. 13)
- [51] SCHOOF, E.: „Chemomechanische Modellierung der Wärmebehandlung von Stählen mit der Phasenfeldmethode“, Diss., Karlsruher Institut für Technologie, 2020 (siehe S. 13)
- [52] KOISTINEN, P. D. und MARBURGER, E. R.: „A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels“, in: *Acta Metallurgica et Materialia*, 7 1 (1959), S. 59–60 (siehe S. 13)
- [53] SEIDEL W. W. UND HAHN, F.: *Werkstofftechnik: Werkstoffe - Eigenschaften - Prüfung - Anwendung : mit 389 Bildern sowie zahlreichen Tabellen, Beispielen, Übungen und Testaufgaben, 11., aktualisierte Auflage*, Hanser, 2018 (siehe S. 13, 14)
- [54] TOTTEN, G. E.: *Steel heat treatment handbook, 2. ed.*, Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2007 (siehe S. 13)

- [55] BLECK W. UND MOELLER, E.: *Handbuch Stahl: Auswahl, Verarbeitung, Anwendung*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2017 (siehe S. 13, 14)
- [56] SKROTZKI, B.: „Temperaturen und Verlauf der martensitischen Umwandlung in Eisenlegierungen“, Diss., Ruhr-Universität Bochum, 1992 (siehe S. 14)
- [57] BERNS, H. u. a.: „Steigerung der Härte nichtrostender martensitischer Stähle“, in: *HTM Journal of Heat Treatment and Materials* 59 (2004), S. 87–97 (siehe S. 14)
- [58] LIEDTKE, D.: „Merkblatt 450: Wärmebehandlung von Stahl - Härten, Anlassen, Vergüten, Bainitisieren“, in: *Wirtschaftsvereinigung Stahl* (2005) (siehe S. 14, 71, 102)
- [59] GHOSH, G. und OLSON, G. B.: „Kinetics of fcc to bcc heterogeneous martensitic nucleation—I. The critical driving force for athermal nucleation“, in: *Acta Metallurgica et Materialia* 42 10 (1994), S. 3361–3370 (siehe S. 14, 81)
- [60] GHOSH, G. und OLSON, G. B.: „Kinetics of fcc to bcc heterogeneous martensitic nucleation—II. The critical driving force for athermal nucleation“, in: *Acta Metallurgica et Materialia* 42 10 (1994), S. 3371–3379 (siehe S. 14)
- [61] ANDREWS, K. W.: „Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures“, in: *Journal of the Iron and Steel Institute* 203 (1965), S. 721–727 (siehe S. 14, 71)
- [62] STEVEN W. UND HAYNES, A. G.: „The temperature of formation of martensite and bainite in low-alloy steels: Some effects of chemical composition“, in: *Journal of the Iron and Steel Institute* 183 (1956), S. 349–359 (siehe S. 14, 71)
- [63] ISHIDA, K.: „Calculation of the effect of alloying elements on the Ms temperature in steels“, in: *Journal of Alloys and Compounds* 220 (1995), S. 126–131 (siehe S. 14, 15, 70, 71, 83, 141)
- [64] BARBIER, D.: „Extension of the Martensite Transformation Temperature Relation to Larger Alloying Elements and Contents“, in: *Advanced Engineering Materials* 16 1 (2014), S. 122–127 (siehe S. 14)
- [65] HE, B. B., XU, W. und HUANG, M. X.: „Increase of martensite start temperature after small deformation of austenite“, in: *Materials Science and Engineering: A* 609 (2014), S. 141–146 (siehe S. 14)
- [66] PEET, M.: „Prediction of martensite start temperature“, in: *Materials Science and Technology* 31 11 (2015), S. 1370–1375 (siehe S. 14)
- [67] GILBERT, A. und OWEN, W.: „Diffusionless transformation in iron-nickel, iron-chromium and iron-silicon alloys“, in: *Acta Metallurgica* 10 (1962), S. 45–54 (siehe S. 15)
- [68] SCHUMANN, H. und OETTEL, H.: *Metallografie*, Wiley, 2005 (siehe S. 16)

- [69] FORKHARD, E.: *Metallurgie der Schweißung nichtrostender Stähle*, Springer Verlag, 1984 (siehe S. 17)
- [70] WILLIAMS, R. und PAXTON, H.: „The nature of ageing of binary iron- chromium alloys around 500°C“, in: *Journal of the Iron and Steel Institute* ( 185) (1957), S. 358–374 (siehe S. 17)
- [71] CHANDRA, D. und SCHWARTZ, L.: „Mössbauer effect study of the 475°C decomposition of Fe-Cr“, in: *Metallurgical Transactions* ( 2) (1971), S. 511–519 (siehe S. 17)
- [72] BÜRCEL, R.: *Handbuch Hochtemperatur - Werkstofftechnik*, Vieweg + Sohn Verlagsgesellschaft, 2001 (siehe S. 17–20, 25, 27, 64, 65, 67, 76, 84, 103, 105)
- [73] JANSSENS, K. G. F. u. a.: *Computational Materials Engineering - An Introduction to Microstructure Evolution*, Elsevier Academic Press, 2007 (siehe S. 17, 19, 20, 25–27, 64)
- [74] PEREZ, M.: „Gibbs–Thomson effects in phase transformations“, in: *Scripta Materialia* 52 (2005), S. 709–712 (siehe S. 19)
- [75] KAPTAY, G.: „The Gibbs Equation versus the Kelvin and the Gibbs-Thomson Equations to Describe Nucleation and Equilibrium of Nano-Materials“, in: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 12 (2011), S. 1–9 (siehe S. 19)
- [76] WAGNER, C.: „Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung)“, in: *Elektrochemie* 65 (1961), S. 581–591 (siehe S. 19)
- [77] LIFSHITZ, I. und SLYOZOV, V.: „The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions“, in: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 19 (1961), S. 35–50 (siehe S. 19)
- [78] GARCIA, C., ALVAREZ, L. F. und CARSI, M.: „Effects of heat-treatment parameters on non-equilibrium transformations and properties of X45Cr13 and X60Cr14MoV martensitic stainless steels“, in: *Welding International* 6:8 (1992), S. 612–621 (siehe S. 20, 60, 74, 82)
- [79] EPP, J. u. a.: „In situ X-ray phase analysis and computer simulation of carbide dissolution of ball bearing steel at different austenitizing temperatures“, in: *Acta Materialia* 55 (2007), S. 5959–5967 (siehe S. 20)
- [80] BARLOW, L. D. und DU TOIT, M.: „Effect of the austenitising heat treatment on the microstructure and hardness of martensitic stainless steel AISI 420“, in: *Journal of Materials Engineering and Performance*, 21 7 (2012), S. 1327–1336 (siehe S. 20)
- [81] BRATBERG, J., ÅGREN, J. und FRISK, K.: „Diffusion simulations of MC and M7C3 carbide coarsening in bcc and fcc matrix utilising new thermodynamic and kinetic description“, in: *Materials Science and Technology*, 6 24 (2008) (siehe S. 20)

- [82] CHANG, C., CHEN, Y. und WU, W.: „Microstructural and abrasive characteristics of high carbon Fe-Cr-C hardfacing alloy“, in: *Tribology International*, 43 5 (2010), S. 929–934 (siehe S. 21)
- [83] POWELL, G., CARLSON, R. und RANDLE, V.: „The morphology and microtexture of M7C3 carbides in Fe-Cr-C and Fe-Cr-C-Si alloys of near eutectic composition“, in: *Journal of Materials Science* 29 (1994), S. 4889–4896 (siehe S. 21)
- [84] WIENGMOON, A.: „Carbides in high chromium cast irons“, in: *Naresuan University Journal: Science and Technology* 6 (2011), S. 64–70 (siehe S. 21)
- [85] RIVLIN, V.: „Critical review of constitution of carbon-chromium- iron and carbon-iron-manganese systems“, in: *International Metals Reviews* 29 (1984), S. 299–327 (siehe S. 21)
- [86] KHVAN, A., HALLSTEDT, B. und BROECKMANN, C.: „A thermodynamic evaluation of the Fe-Cr-C system“, in: *Calphad* 46 (2014), S. 24–33 (siehe S. 21)
- [87] YAMASAKI, S. und BHADESHIA, H. K. D. H.: „M4C3 precipitation in Fe–C–Mo–V steels and relationship to hydrogen trapping“, in: *Proceedings of the royal society A* 462 (2006), S. 2315–2330 (siehe S. 21)
- [88] YAMASAKI, S.: „Modelling Precipitation of Carbides in Martensitic Steels“, Diss., University of Cambridge, 2004 (siehe S. 21, 22, 64)
- [89] THOMSON, R. C. und BHADESHIA, H. K. D. H.: „Changes in the Chemical Composition of Carbides in 2.25Cr1Mo Power Plant Steel Part I - Bainitic Microstructures“, in: *Materials Science and Technology*, 10 3 (1994), S. 193–203 (siehe S. 21)
- [90] BHADESHIA, H. K. D. H.: *Bainite in Steels: Theory and Practice*, Maney Publishing, 2015 (siehe S. 21, 102)
- [91] BHADESHIA, H. K. D. H.: „Cementite“, in: *INTERNATIONAL MATERIALS REVIEWS*, 1 65 (2020), S. 1–27 (siehe S. 21)
- [92] KAGAWA, A. und OKAMOTO, T.: „Lattice Parameters of Cementite in Fe-C-X (X=Cr, Mn, Mo, and Ni) Alloys“, in: *Transactions of the Japan Institute of Metals* 20 (11) (1979), S. 659–666 (siehe S. 21)
- [93] WIECZERZAK, K. u. a.: „The effect of temperature on the evolution of eutectic carbides and M7C3/M23C6 carbides reaction in the rapidly solidified Fe-Cr-C alloy“, in: *Journal of Alloys and Compounds* 698 (2017), S. 673–684 (siehe S. 21, 22, 64, 73, 104)

- [94] JANOVEC, J., VYROSTKOVA, A. und SVOBODA, M.: „Influence of Tempering Temperature on Stability of Carbide Phases in 2.6Cr-0.7Mo-0.3V Steel with Various Carbon Content“, in: *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A* 25A (2) (1994), S. 267–275 (siehe S. 21, 64)
- [95] LI, Y. u. a.: „The electronic, mechanical properties and theoretical hardness of chromium carbides by first-principles calculations“, in: *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011), S. 5242–5249 (siehe S. 21)
- [96] KONYAEVA, M. und MEDVEDEVA, N.: „Electronic structure, magnetic properties, and stability of the binary and ternary carbides (Fe,Cr)<sub>3</sub>C and (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>“, in: *Physics of the Solid State* 51 (2009), S. 2084–2089 (siehe S. 22, 64)
- [97] PILLING, J. und RIDLEY, N.: „Tempering of Low Carbon 2.25Cr-1Mo Steels“, in: *Metallurgical Transactions* 13A (1982), S. 557–563 (siehe S. 22)
- [98] WIENGMON, A.: „Carbides in High Chromium Cast Irons“, in: *NARESUAN UNIVERSITY ENGINEERING JOURNAL* 6 (1) (2011), S. 64–70 (siehe S. 22)
- [99] WIENGMON, A. u. a.: „Microstructural and crystallographical study of carbides in 30wt.%Cr cast irons“, in: *Acta Materialia* 53 (15) (2005), S. 4143–4154 (siehe S. 22)
- [100] PEARCE, J. u. a.: „Use of electron microscopy on microstructure characterization of high chromium cast irons“, in: *China Foundry* 4 (Feb. 2007) (siehe S. 22)
- [101] PEARCE, J. T. H. und ELWELL, D. W. L.: „Duplex nature of eutectic carbides in heat treated 30% chromium cast iron“, in: *Journal of Materials Science Letters* 5 (10) (1986), S. 1063–1064 (siehe S. 22)
- [102] BALTUSNIKAS, A. u. a.: „Influence of Thermal Exposure on Structural Changes of M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> Carbide in P91 Steel“, in: *Journal of Materials Engineering and Performance* 25 (2016) (siehe S. 22)
- [103] XIE, J. u. a.: „Atomistic study on the site preference and thermodynamic properties for CrFeC“, in: *Acta Materialia* 53 (2005), S. 5305–5312 (siehe S. 22)
- [104] SVOBODA, J. u. a.: „Modelling of Kinetics in Multi-Component Multi-Phase Systems with Spherical Precipitates I - Theory“, in: *Materials Science and Engineering A* 385 (2004), S. 166–174 (siehe S. 23–27)
- [105] KOZESCHNIK, E. u. a.: „Modelling of Kinetics in Multi-Component Multi-Phase Systems with Spherical Precipitates II – Numerical Solution and Application“, in: *Materials Science and Engineering A* 385 (2004), S. 157–165 (siehe S. 23–25)

- [106] E. KOZESCHNIK, J. S. und FISCHER, F.: „Modified Evolution Equations for the Precipitation Kinetics of Complex Phases in Multi-Component Systems“, in: *CALPHAD* 28 (2004), S. 379–382 (siehe S. 23, 24, 27)
- [107] CHANGA, Y. A. u. a.: „Phase diagram calculation: past, present and future“, in: *Progress in Materials Science* 49 (2004), S. 313–345 (siehe S. 23, 24, 104)
- [108] LAAR, J. J. VAN: „Die Schmelz- oder Erstarrungskurven bei binären Systemen, wenn die feste Phase ein Gemisch (amorphe feste Lösung oder Mischkristalle) der beiden Komponenten ist“, in: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 63U (1) (1908), S. 216–253 (siehe S. 23)
- [109] KAUFMAN, L. und BERNSTEIN, H.: „Computer calculation of phase diagrams with special reference to refractory metals“, in: *Academic Press Inc* (1970) (siehe S. 23)
- [110] HILLERT, M.: „Some viewpoints on the use of a computer for calculating phase diagrams“, in: *Physica* ( 103B) (1981), S. 31–40 (siehe S. 23)
- [111] KATTNER, U. R.: „The CALPHAD method and its role in material and process“, in: *Tecnol Metal Mater Min* ( 13) (2016), S. 3–15 (siehe S. 23, 24)
- [112] CHEN, S.-L., CHOU, K.-C. und CHANG, Y. A.: „On a new strategy for phase diagram calculation, 2. Binary Systems“, in: *Calphad* ( 17) (1993), S. 287–302 (siehe S. 24)
- [113] SHOBU, K. und TABARU, T.: „Development of new equilibrium calculation software: CaTCalc“, in: *Materials Transactions* ( 46) (2005), S. 1175–1179 (siehe S. 24)
- [114] SUNDMAN, B., LU, X.-G. und OHTANI, H.: „The implementation of an algorithm to calculate thermodynamic equilibria for multi-component systems with non-ideal phases in a free software“, in: *Computational Materials Science* ( 101) (2015), S. 127–137 (siehe S. 24)
- [115] BRAGG, W. L. und WILLIAMS, E. J.: „The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys“, in: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 145 ( 855) (1934), S. 699–730 (siehe S. 24, 28, 91)
- [116] BRAGG, W. L. und WILLIAMS, E. J.: „The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys II“, in: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 151 ( 874) (1935), S. 540–566 (siehe S. 24)
- [117] ZHANG, F., HUANG, W. und CHANG, Y.: „Equivalence of the generalized bond-energy model, the Wagner–Schottky-type model and the compound-energy model for ordered phases“, in: *Calphad* ( 21) (1997), S. 337–348 (siehe S. 24)
- [118] HILLERT, M. und STAFFANSON, L. I.: „The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts“, in: *Acta Chemica Scandinavica* ( 24) (1970), S. 3618–3626 (siehe S. 24)

- [119] ANDERSSON, J.-O. u. a.: „A compound-energy model of ordering in a phase with sites of different coordination numbers“, in: *Acta Metallurgica*, 3 ( 34) (1986), S. 437–445 (siehe S. 24)
- [120] CHOU, K.-C. und CHANG, Y.: „A study of ternary geometrical models“, in: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* ( 93) (1989), S. 735–741 (siehe S. 24)
- [121] LUKAS, H., FRIES, S. G. und SUNDMAN, B.: *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*, 2007 (siehe S. 24)
- [122] KROUPA, A.: „Modelling of phase diagrams and thermodynamic properties using Calphad method – Development of thermodynamic databases“, in: *Computational Materials Science* ( 66) (2013), S. 3–13 (siehe S. 24)
- [123] R., K. U.: „The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria“, in: *Journal of Metals* 49 ( 12) (1997), S. 14–19 (siehe S. 24)
- [124] GRAFE, U. u. a.: „Coupling of multicomponent thermodynamic databases to a phase field model: Application to solidification and solid state transformations of superalloys“, in: *Scripta Materialia* ( 42) (2000), S. 1179–1186 (siehe S. 24)
- [125] STEINBACH, L. u. a.: „CALPHAD and phase-field modeling: A successful liaison“, in: *Journal of Phase Diagrams and Diffusion* ( 28) (2007), S. 101–106 (siehe S. 24)
- [126] KITASHIMA, T.: „Coupling of the phase-field and CALPHAD methods for predicting multicomponent, solid-state phase transformations“, in: *Philosophical Magazine* ( 88) (2008), S. 1615–1637 (siehe S. 24)
- [127] RADIS, R.: „Numerical Simulation of the Precipitation Kinetics of Nitrides and Carbides in Microalloyed Steel“, Dissertation, Graz University of Technology, 2010 (siehe S. 24–27, 29, 46, 69)
- [128] KOZESCHNIK, E., SVOBODA, J. und FISCHER, F. D.: *On the Role of Chemical Composition in Multi-Component Nucleation*, 2005 (siehe S. 25, 26)
- [129] RUSSELL, K.: „Nucleation in Solids - The Induction and Steady-State Effects“, in: *Advances in Colloid and Interface Science* 13 (3-4) (1980), S. 205–318 (siehe S. 25, 26)
- [130] BECKER, R. und DÖRING, W.: „Kinetische Behandlung der Keimbildung in Übersättigten Dämpfen“, in: *Annalen der Physik* 24 (1935) (siehe S. 25)
- [131] VEHKAMÄKI, H. u. a.: „Technical Note: The heterogeneous Zeldovich factor“, in: *Atmospheric Chemistry and Physics* 7 (2007), S. 309–313 (siehe S. 25)
- [132] BALLUFI, R. W. und MEHL, R. F.: „Grain Boundary Diffusion Mechanisms in Metals“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 13 (12) (1982), S. 2069–2095 (siehe S. 26)

- [133] KOZESCHNIK, E. u. a.: „Mean-field model for the growth and coarsening of stoichiometric precipitates at grain boundaries“, in: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 18 (1) (1999) (siehe S. 26, 27, 66, 105)
- [134] BUTLER, E. und SWANN, P.: „In situ observations of the nucleation and initial growth of grain boundary precipitates in an Al-Zn-Mg alloy“, in: *Acta Metallurgica* 24 (4) (1976), S. 343–352 (siehe S. 26)
- [135] FUJII, T. u. a.: „Growth of grain-boundary precipitates in Cu-Fe-Co bicrystals“, in: *Philosophical Magazine A* 68 (1) (1993), S. 137–149 (siehe S. 26)
- [136] MONZEN, R. und ECHIGO, T.: „Coarsening of bcc Fe-Co precipitate particles on [001] twist boundaries of Cu“, in: *Scripta Materialia* 40 (8) (1999) (siehe S. 26)
- [137] IWASHITA, C. und WEI, R.: „Coarsening of grain boundary carbides in a nickel-based ternary alloy during creep“, in: *Acta Materialia* 48 (12) (2000), S. 3145–3156 (siehe S. 26)
- [138] MARTIN, J. W., DOHERTY, R. D. und CANTOR, B.: *Stability of microstructure in metallic systems*, Cambridge University Press, 1997 (siehe S. 27, 28, 76)
- [139] RAJEK, H.-J.: „Computer simulation of precipitation kinetics in solid metals and application to the complex power plant steel CB8“, Dissertation, Graz University of Technology, 2005 (siehe S. 28, 29, 46, 69, 76)
- [140] SONDEREGGER, B. und KOZESCHNIK, E.: „Generalized Nearest-Neighbor Broken-Bond Analysis of Randomly Oriented Coherent Interfaces in Multicomponent Fcc and Bcc Structures“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 40A (2009), S. 499–510 (siehe S. 28, 29, 91)
- [141] NICHOLAS, J.: „Calculation of Surface Energy as a Function of Orientation for Cubic Crystals“, in: *Australian Journal of Physics* 21 (1968), S. 21–34 (siehe S. 28, 91)
- [142] YANG, Z. und ENOMOTO, M.: „Calculation of the interfacial energy of B1-type carbides and nitrides with austenite“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 32 (2001), S. 267–274 (siehe S. 28, 29, 91)
- [143] SONDEREGGER, B. und KOZESCHNIK, E.: „Size dependence of the interfacial energy in the generalized nearest-neighbor broken-bond approach“, in: *Scripta Materialia* 60 (8) (2009), S. 635–638 (siehe S. 29)
- [144] SONDEREGGER, B. und KOZESCHNIK, E.: „Interfacial energy of diffuse phase boundaries in the generalized broken-bond approach“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 41 (12) (2010), S. 3262–3269 (siehe S. 29)
- [145] WARCZOK, P.: *MatCalc: TechPaper Nr.2014001: Evaluation of interfacial energies*, 2014 (siehe S. 29)

- [146] YANG, Z.-G. und ENOMOTO, M.: „Discrete lattice plane analysis of Baker–Nutting related B1 compound/ferrite interfacial energy“, in: *Materials Science and Engineering: A* 332 (1-2) (2002), S. 184–192 (siehe S. 29, 91)
- [147] LEE, Y. und AARONSON, H.: „Anisotropy of coherent interphase boundary energy“, in: *Acta Metallurgica* 28 (4) (1980), S. 539–548 (siehe S. 29, 91)
- [148] MEIJERING, J.: „Concentrations at interfaces in binary alloys“, in: *Acta Metallurgica* 14 (3) (1966), S. 251–258 (siehe S. 29, 91)
- [149] KAHLWEIT, M.: „Zur Berechnung der Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen eines binären Systems“, in: (1962) (siehe S. 29, 91)
- [150] CAHN, J. W. und HILLIARD, J. E.: „Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy“, in: *The Journal of chemical physics* 28 (2) (1958), S. 258–267 (siehe S. 29, 91)
- [151] ONO, S.: „Statistical thermodynamics of critical and surface phenomena“, in: *Mem. Fac. Eng., Kyushu Univ.* 10 (1947), S. 195–255 (siehe S. 29, 91)
- [152] GUGGENHEIM, E.: „Statistical thermodynamics of the surface of a regular solution“, in: *Transactions of the Faraday Society* 41 (1945), S. 150–156 (siehe S. 29, 91)
- [153] *DIN EN ISO 8044: Korrosion von Metallen und Legierungen - Grundbegriffe*, 2015 (siehe S. 30, 32, 34)
- [154] KAESCHE, H.: *Corrosion of Metals. Physicochemical Principles and Current Problems*, Springer Verlag, 2003 (siehe S. 30, 31, 33)
- [155] *DIN 50905-1: Korrosionsuntersuchungen - Grundsätze*, 1987 (siehe S. 30)
- [156] MORTIMER, C. E. und MÜLLER, U.: *Chemie*, Georg Thieme Verlag, 2010 (siehe S. 31)
- [157] ROBERGE, P.: *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, 2000 (siehe S. 31)
- [158] SCHMUKI, P.: „From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys“, in: *Journal of Solid State Electrochemistry* 6 (2002), S. 145–164 (siehe S. 31)
- [159] HERBSLEB, G.: „Der Einfluss von Legierungselementen auf das Passivierungsverhalten nichtrostender Stähle“, in: *VDI-Zeitschrift* 12 (1981), S. 505–511 (siehe S. 32–34, 107)
- [160] OLSSON, C.-O. A. und LANDOLT, D.: „Passive films on stainless steels — chemistry, structure and growth“, in: *Electrochimica Acta* 9 (2003), S. 1093–1104 (siehe S. 32)
- [161] MACHERAUCH, E. und ZOCH, H.-W.: *Praktikum in Werkstoffkunde: 100 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik*, Springer-Verlag, 2019 (siehe S. 32, 33, 106)
- [162] KUNZE, E.: *Korrosion und Korrosionsschutz - Korrosion der verschiedenen Werkstoffe*, Wiley-VCH, 2001 (siehe S. 33)

- [163] HUTH, S., HILL, H. und THEISEN, W.: „Corrosion of stainless PM tool steels: Interpretation of current density potential curves in acid environments“, in: *HTM - Journal of Heat Treatment and Materials* 65 (2010), S. 195–200 (siehe S. 34, 80, 108)
- [164] BÄUMEL, A. und BÜHLER, H.-E. E. A.: „Deutung der Ursachen der interkristallinen Korrosion von nichtrostenden Stählen in Zusammenhang mit der Chromverarmungstheorie“, in: *Corrosion Science* 4 (1964), S. 89–103 (siehe S. 34)
- [165] SCHÜLLER, H.-J. und SCHWAAB, P. E. A.: „Die Potentialabhängigkeit der interkristallinen Korrosion eines angelassenen austenitischen Chrom-Nickel-Stahls“, in: *Archiv für das Hüttenwesen* 33 (1962), S. 853–862 (siehe S. 34)
- [166] KELLY, W. K. und IYER, R. N. E. A.: „Another Grain Boundary Corrosion Process in Sensitized Stainless Steel“, in: *Journal of the Electrochemical Society* 140 (1993), S. 3134–3140 (siehe S. 34)
- [167] BARGEL, H.-J.: *Werkstoffkunde, 11. bearb. Auflage*, Springer-Lehrbuch, 2012 (siehe S. 34, 108)
- [168] *DIN EN 10088-3: Nichtrostende Stähle - Teil 3: Technische Lieferbedingungen für Halbzeug, Stäbe, Walzdraht, gezogenen Draht, Profile und Blankstahlerzeugnisse aus korrosionsbeständigen Stählen für allgemeine Verwendung*, 2014 (siehe S. 35, 49, 66, 69, 70, 91, 111)
- [169] RIEDNER, S.: „Höchstfeste nichtrostende austenitische CrMn-Stähle mit (C+N)“, Diss., Ruhr-Universität Bochum, 2010 (siehe S. 37, 109)
- [170] *DIN EN ISO 6507-1: Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Vickers - Teil 1: Prüfverfahren*, 2018 (siehe S. 38)
- [171] *ASTM A1033-18 Standard Practice for Quantitative Measurement and Reporting of Hypo-eutectoid Carbon and Low-Alloy Steel Phase Transformations 1*, 2018 (siehe S. 40, 41, 60, 62, 93, 94)
- [172] YANG, H. S. und BHADESHIA, H. K. D. H.: „Uncertainties in dilatometric determination of martensite start temperature“, in: *Mater. Sci. and Technol.* 23 (2007) (siehe S. 40, 41, 62, 93, 94)
- [173] BHADESHIA, H. K. D. H. u. a.: „Stress induced transformation to bainite in Fe–Cr–Mo–C pressure vessel steel“, in: *Mater. Sci. and Technol.* 7 (1991) (siehe S. 41)
- [174] US NATIONAL BUREAU OF STANDARDS: *X-ray powder data file (circ. 539 4 3), Karte für ferritisches Eisen*, 1955 (siehe S. 41)
- [175] DYSON, D. J. und HOLMES, B., in: *J. Iron Steel Inst.* 208 (1970) (siehe S. 41)

- [176] KAMYABI-GOL, A., HERATH, D. und MENDEZ, P. F.: „A comparison of common and new methods to determine martensite start temperature using a dilatometer“, in: *Canadian Metallurgical Quarterly* (2016) (siehe S. 41, 60, 62, 93, 94)
- [177] KAMYABI-GOL, A. u. a.: „Quantification of evolution of multiple simultaneous phase transformations using dilation curve analysis (DCA)“, in: *Acta Materialia* (2015) (siehe S. 41, 61, 62, 93, 94)
- [178] REIMER, L. und PFEFFERKORN, G.: *Raster-elektronenmikroskopie*, Springer-Verlag, 2013 (siehe S. 44)
- [179] WIECZOREK, L.: „Simulation und Charakterisierung von Anlasskarbiden in legierten Vergütungsstählen nach einer Langzeitwärmebehandlung“, Masterarbeit, Bergische Universität Wuppertal, 2020 (siehe S. 44)
- [180] *DIN EN ISO 643: Stahl - Mikrophotographische Bestimmung der erkennbaren Korngröße*, 2013 (siehe S. 45)
- [181] HOU, Z. u. a.: „Microstructure of Martensite in Fe–C–Cr and its Implications for Modelling of Carbide Precipitation during Tempering“, in: *ISIJ International* 54 (2014) (siehe S. 45)
- [182] GHOSH, G., OLSON, G. B. und CAMPBELL, C. E.: „An analytical electron microscopy study of paraequilibrium cementite precipitation in ultra-high-strength steel“, in: *Metallurgical and Materials Transaction A* 30 (1999) (siehe S. 46)
- [183] THERMO-CALC SOFTWARE AB: *Diffusion Module (DICTRA) Example Macros - Thermo-Calc Version 2020b*, 2020 (siehe S. 48, 111)
- [184] SOURMAIL, T. und SMANIO, V.: „Determination of Ms temperature: methods, meaning and influence of ‘slow start’ phenomenon“, in: *Materials Science and Technology* 29 No7 (2013) (siehe S. 60–62, 138)
- [185] MARCUCI, J. R. J. u. a.: „Corrosion and microstructural characterization of martensitic stainless steels submitted to industrial thermal processes for use in surgical tools“, in: *Engenharia Biomédica* 30 (2014) (siehe S. 60, 61)
- [186] ANDRÉS, C. G. DE, JIMÉNEZ, J. und ÁLVAREZ, L.: „Splitting Phenomena Occurring in the Martensitic Transformation of Cr13 and CrMoV14 Stainless Steels in the Absence of Carbide Precipitation“, in: *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A* 27A (1996) (siehe S. 60, 62, 138)
- [187] ORLICH, J. und PIETRZENIUK, H.-J.: *Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle - Band 4, 2. Teil*, 1976 (siehe S. 63)

- [188] YUAN, L.: „Nanoscale austenite reversion through partitioning, segregation and kinetic freezing in martensitic stainless steels“, Diss., Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2012 (siehe S. 63)
- [189] BJÄRBO, A. und HÄTTESTRAND, M.: „Complex carbide growth, dissolution, and coarsening in a modified 12 pct chromium steel—an experimental and theoretical study“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 32 (2001), S. 19–27 (siehe S. 64)
- [190] OANH, N. T. H. und VIET, N. H.: „Precipitation of M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> Secondary Carbide Particles in Fe-Cr-Mn-C Alloy during Heat Treatment Process“, in: *Metals* 10 (2) (2020) (siehe S. 66)
- [191] SCHNEIDER, A. und INDEN, G.: „Simulation of the kinetics of precipitation reactions in ferritic steels“, in: *Acta Materialia* 53 (2005), S. 519–531 (siehe S. 66, 67, 73, 84)
- [192] BARLOW, L. D. und DU TOIT, M.: „Effect of the austenitising heat treatment on the microstructure and hardness of martensitic stainless steel AISI 420“, in: *Journal of Materials Engineering and Performance*, 21 7 (2012), S. 1327–1336 (siehe S. 69, 73, 82)
- [193] CALLISTER, W. D. und RETHWISCH, D. G.: *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik - Eine Einführung*, Wiley-VCH, 2013 (siehe S. 69)
- [194] HASSEND, F. VAN GEN: „Gefügedesign hochlegierter Stähle für Anwendungen bei niedriger und erhöhter Temperatur unter Berücksichtigung einer gesteigerten Ressourceneffizienz“, Diss., Bergische Universität Wuppertal, 2020 (siehe S. 70)
- [195] GHOSH, G. und OLSON, G.: „Computational thermodynamics and the kinetics of martensitic transformation“, in: *Journal of Phase Equilibria* 22 (2001), S. 199–207 (siehe S. 72)
- [196] COOL, T. und BHADSHIA, H. K. D. H.: „Prediction of martensite start temperature of power plant steels“, in: *Materials Science and Technology*, 12 1 (1996), S. 40–44 (siehe S. 72)
- [197] YANG, H., SUH, D. und BHADSHIA, H. K. D. H.: „More Complete Theory for the Calculation of the Martensite-Start Temperature in Steels“, in: *ISIJ International* 52 (2012), S. 164–166 (siehe S. 72)
- [198] HUNKEL, M. u. a.: „Comparative Study of the Tempering Behavior of Different Martensitic Steels by Means of In-Situ Diffractometry and Dilatometry“, in: *Materials* 13 (22) (2020) (siehe S. 73)
- [199] HOLZER, I. und KOZESCHNIK, E.: „Predicted precipitate back-stress and creep rupture strength of the advanced 9–12% Cr steel COST E2“, in: *International Journal of Materials Research - INT J MATER RES* 99 (2008), S. 416–421 (siehe S. 73)

- [200] NAKAZAWA, K.: „Effects of Carbide Dissolution in Austenitization on the Behavior in Transformation of 13 Cr Stainless Steel“, in: *Transactions of the Japan Institute of Metals* 4 (1963), S. 200–204 (siehe S. 73, 82)
- [201] HUANG, Q. u. a.: „Dilatometry analysis of dissolution of Cr-rich carbides in martensitic stainless steels“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 48 (12) (2017), S. 5771–5777 (siehe S. 73, 82)
- [202] XU, Z. u. a.: „Characterization of M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> Carbides Precipitating at Grain Boundaries in 100Mn13 Steel“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 47A (2016) (siehe S. 74–76)
- [203] *Periodensystem der Elemente*, <https://www.periodensystem.info/periodensystem/>, 2022 (siehe S. 74, 75, 97)
- [204] PERSSON, K.: *Materials Data on Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (SG:225) by Materials Project*, <https://materialsproject.org/materials/mp-723/#>, 2016 (siehe S. 74, 75, 97)
- [205] PERSSON, K.: *Materials Data on Mn<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (SG:225) by Materials Project*, <https://materialsproject.org/materials/mp-542830/>, 2014 (siehe S. 74, 75, 97)
- [206] RÖTTGER, A.: „Ressourceneffizienz in der Werkstofftechnik“, Habilitationsschrift, Ruhr-Universität Bochum, 2019 (siehe S. 75)
- [207] PERSSON, K.: *Materials Data on Fe (SG:225) by Materials Project*, <https://materialsproject.org/materials/mp-150/>, 2015 (siehe S. 75)
- [208] MEDVEDEVA, N., VAN AKEN, D. und MEDVEDEVA, J.: „Stability of binary and ternary M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> carbides from first principles“, in: *Computational Materials Science* 96 (2015), S. 159–164 (siehe S. 75)
- [209] DU, J.-K. u. a.: „TEM analysis of 2205 duplex stainless steel to determine orientation relationship between M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> carbide and austenite matrix at 950°C“, in: *Intermetallics* 45 (2014), S. 80–83 (siehe S. 75)
- [210] CAUDILLO, M. u. a.: „On carbide dissolution in an as-cast ASTM F-75 alloy“, in: *Journal of Biomedical Materials Research* 59 (2) (2002), S. 378–385 (siehe S. 76)
- [211] DETROYE, M. u. a.: „Synthesis and characterisation of chromium carbides“, in: *Applied Surface Science* 120 (1) (1997), S. 85–93 (siehe S. 77)
- [212] DETROYE, M. u. a.: „AES–XPS study of chromium carbides and chromium iron carbides“, in: *Applied Surface Science* 144–145 (1999), S. 78–82 (siehe S. 77)
- [213] PAPAETHYMIU, S., BOUZOUNI, M. und PETROV, R. H.: „Study of Carbide Dissolution and Austenite Formation during Ultra-Fast Heating in Medium Carbon Chromium Molybdenum Steel“, in: *Metals* 8 (8) (2018) (siehe S. 77, 78, 80, 81)

- [214] SONG, W. u. a.: „On the Spheroidized Carbide Dissolution and Elemental Partitioning in High Carbon Bearing Steel 100Cr6“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 45 (2014), S. 1543–1940 (siehe S. 77, 78)
- [215] MIOTTI BETTANINI, A. u. a.: „Influence of M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> dissolution on the kinetics of ferrite to austenite transformation in Fe-11Cr-0.06C stainless steel“, in: *Materials & Design* 162 (2019), S. 362–374 (siehe S. 77, 79–81)
- [216] YU, X.: „Correlation of ferrite formation to creep properties of Cr-Mo steel welds“, in: *Welding in the World* 59 (März 2015) (siehe S. 77, 78)
- [217] THERMO-CALC: *Diffusion Module (DICTRA) Example Macros*, [https://thermocalc.com/content/uploads/Documentation/Current\\_Static/diffusion-module-dicta-console-mode-example-macros.pdf](https://thermocalc.com/content/uploads/Documentation/Current_Static/diffusion-module-dicta-console-mode-example-macros.pdf), 2022 (siehe S. 77)
- [218] SKROTZKI, B.: „An experimental and theoretical study of precipitation during tempering of martensite in Fe-C-Cr alloys“, Diss., Königliche Technische Hochschule Stockholm, Schweden, 2018 (siehe S. 78)
- [219] HUMPHREYS, F.: „Characterisation of fine-scale microstructures by electron backscatter diffraction (EBSD)“, in: *Scripta materialia* 51 (8) (2004), S. 771–776 (siehe S. 80)
- [220] NOWELL, M. M., WITT, R. A. und TRUE, B. W.: „EBSD Sample Preparation: Techniques, Tips, and Tricks“, in: *Microscopy Today* 13 (4) (2005), S. 44–49 (siehe S. 80)
- [221] WRIGHT, S. I. u. a.: „Electron imaging with an EBSD detector“, in: *Ultramicroscopy* 148 (2015), S. 132–145 (siehe S. 80)
- [222] WRIGHT, S. I. und NOWELL, M. M.: „EBSD Image Quality Mapping“, in: *Microscopy and Microanalysis* 12 (1) (2006), S. 72–84 (siehe S. 80)
- [223] BECKER, R.: „Die Keimbildung bei der Ausscheidung in metallischen Mischkristallen“, in: *Annalen der Physik* 424 (1-2) (1938), S. 128–140 (siehe S. 91)
- [224] BAIN, E. C. und DUNKIRK, N. Y.: „The nature of martensite“, in: *AIME* 70 1 (1924), S. 25–47 (siehe S. 101)
- [225] ROBERTS, C. S.: „Effect of carbon on the volume fractions and lattice parameters of retained austenite and martensite“, in: *Trans. AIME* 197 2 (1953), S. 203–204 (siehe S. 101)
- [226] TA INSTRUMENTS: *Quenching Hollow Sample (9999-0-00007375)*, 2013 (siehe S. 108)



## Lebenslauf

*Der Lebenslauf ist aus Datenschutzgründen nur in der gedruckten Version enthalten.*



## Publikationen

Schmidtseifer, N.; Weber, S.: Handhabung von Feinstblechen in der metallografischen Präparation und Wärmebehandlungsoptimierung mittels Abschreckdilatometrie, *Practical Metallography*, Bd. 56, 1/2019, S. 34-47, DOI: 10.3139/147.110554

Schmidtseifer, N., Weber, S. Microstructural Changes During Short Term Heat Treatment of Martensitic Stainless Steel Simulation and Experimental Verification. *Metall Mater Trans A* (2021). <https://doi.org/10.1007/s11661-021-06280-y>

