



**BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL**

**Ein Beitrag zur Steigerung der Ressourceneffizienz
hochlegierter Stähle unter Berücksichtigung von
Anwendungsaspekten**

Dissertation
zur
Erlangung des akademischen Grads
Doktor-Ingenieur

vorgelegt der
Fakultät für Maschinenbau und Sicherheitstechnik
der Bergischen Universität Wuppertal

von
Frederic van gen Hassend, M.Sc.
aus Dortmund

Wuppertal 2020

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20210330-103631-0

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20210330-103631-0>]

DOI: 10.25926/m09c-vf03

[<https://doi.org/10.25926/m09c-vf03>]

Dissertation eingereicht am: 23.06.2020

Tag der Disputation: 07.12.2020

Erster Referent: Prof. Dr.-Ing. Sebastian Weber

Zweiter Referent: Prof. Dr.-Ing. Friederike Deuerler

Dritter Referent: Prof. Dr.-Ing. Werner Theisen

„Probleme kann man niemals mit derselben Denkweise lösen, durch die sie entstanden sind.“

Albert Einstein (1879 - 1955)

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Neue Fertigungstechnologien und Werkstoffe der Fakultät für Maschinenbau und Sicherheitstechnik der Bergischen Universität Wuppertal. Der Aufgabenbereich eines wissenschaftlichen Mitarbeiters ist komplex und beinhaltet die Bearbeitung von Forschungs- und Industrieprojekten sowie das Verfassen und Präsentieren von wissenschaftlichen Studien. Darüber hinaus fällt die Instandhaltung von Messgeräten, die Organisation von Lehrveranstaltungen sowie die intensive Betreuung studentischer Arbeiten in dessen Verantwortungsbereich. Als Lehreinheit einer universitären Fakultät ist der Lehrstuhl für Neue Fertigungstechnologien und Werkstoffe dazu verpflichtet, studentische Arbeiten (Studien-/Bachelor-/Masterarbeit) anzubieten und diese fachlich zu betreuen. Die Arbeiten stellen eine Prüfungsleistung im Curriculum des Bachelor-/Master-Studiengangs „Maschinenbau“ der Bergischen Universität Wuppertal dar. Die Kozeptionierung der fachlich komplexen Themenstellungen obliegt dem Mitarbeiter des Lehrstuhls für Neue Fertigungstechnologien und Werkstoffe und stellt keine geistige Eigenleistung des Studierenden dar. Der wissenschaftliche Mitarbeiter ist zudem maßgeblich an der Planung/Durchführung der Experimente, der Auswertung der Ergebnisse sowie bei der Verschriftlichung der Arbeit involviert und leistet daher ebenfalls einen nicht unwesentlichen Beitrag zur wissenschaftlichen Interpretation der gewonnenen Erkenntnisse. Dem Studierenden ist stets bewusst, dass die von ihm generierten Ergebnisse im Rahmen wissenschaftlicher Veröffentlichungen, beispielsweise in Dissertationen, verwendet werden sollen. Durch die hochschulweite Veröffentlichung der studentischen Arbeit gilt der Studierende allerdings als Urheber seiner Arbeit, weswegen der zuständige wissenschaftliche Mitarbeiter unter Umständen seine selbst erbrachten Ergebnisse nicht frei verwenden und publizieren darf. Dies schließt das Verfassen einer Dissertationsschrift ein. Es wird jedoch darauf bestanden, dass der betreuende wissenschaftliche Mitarbeiter ein Anrecht darauf hat, die ihm Rahmen der von ihm betreuten studentischen Arbeiten gewonnenen Ergebnisse im Rahmen seiner Dissertation zu verwenden. Da zum Zeitpunkt der Verschriftlichung der vorliegenden Arbeit die rechtlichen Rahmenbedingungen des Urheberrechtes über die Ergebnisse studentischer Arbeiten nicht eindeutig formuliert sind, werden nachfolgend alle studentischen Arbeiten genannt, deren Ergebnisse teilweise Einzug in diese Dissertationsschrift gefunden haben. Auf sie wird innerhalb der Arbeit an den entsprechenden Stellen verwiesen.

- J. Schuppener, „Untersuchung der Matrixeigenschaften von ausscheidungsgehärteten hochwarmfesten austenitischen Stählen“, Master-Thesis, 2018
- M. Korhammer, „Charakterisierung des Ausscheidungsverhaltens hochwarmfester austenitischer Stähle“, Master-Thesis, 2019

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Neue Fertigungstechnologien und Werkstoffe der Fakultät für Maschinenbau und Sicherheitstechnik an der Bergischen Universität Wuppertal (BUW). Zu Beginn möchte ich mich recht herzlich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Sebastian Weber bedanken, der mir die Möglichkeit zur Promotion und zur Bearbeitung anspruchsvoller Themenstellungen gegeben hat. Dabei sei insbesondere für seine stets konstruktive Kritik, für die vielen fachlichen Diskussionen sowie für die intensive und lehrreiche Betreuung gedankt. Diese haben nicht nur maßgeblich zum Erfolg der vorliegenden Arbeit beigetragen, sondern auch meine berufliche und persönliche Entwicklung wesentlich beeinflusst. Darüber hinaus sei für die Möglichkeit zur Mitgestaltung des noch jungen Lehrstuhls gedankt, welche mir von Anfang an große Freude bereitet hat. Frau Prof. Dr.-Ing. Friederike Deuerler danke ich herzlich für die kritische Durchsicht der Arbeit und für die Übernahme des Koreferates. Gleiches gilt für Herrn Prof. Dr.-Ing. Werner Theisen, dem ich außerdem für seine fachliche und menschliche Unterstützung in allen Belangen sehr danken möchte. Ferner danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Manuel Löwer für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission sowie für seinen unermüdlichen Einsatz in allen organisatorischen Angelegenheiten.

Als Bearbeiter eines öffentlich-geförderten Verbundprojektes gilt mein Dank dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Unterstützung zur Realisierung des Projektes „KorWearMat – Substitution von Kobalt in verschleiß- und korrosionsbeständigen Sonderlegierungen“ (Förderkennzeichen: 03XP0025E). In diesem Zusammenhang sei meinen direkten Projektpartnern Herrn Dr.-Ing. Frank Wischnowski und Herrn Dr.-Ing. Tobias Simon (Fa. Klaus Kuhn Edelstahlgießerei GmbH), Herrn Dipl.-Ing. Tobias Washausen und Frau Julia Fleischmann, M.Sc. (Fa. Nordischer Maschinenbau R. Baader GmbH & Co. KG) sowie Herrn Andreas Arany (Fa. Kutz & Schulze Härtereie und Zahnradtechnik GmbH & Co. KG) für die überaus freundliche und erfolgreiche Zusammenarbeit gedankt. Ebenfalls danke ich Herrn Philipp Kluge, M.Sc. und Herrn Dr.-Ing. Horst Hill (Fa. Deutsche Edelstahlwerke Specialty Steel GmbH & Co. KG) für ihre Unterstützung bei der Herstellung und Analyse von Probenmaterial. Als universitäre Projektpartner möchte ich mich außerdem bei Herrn Dr.-Ing. Arne Röttger und Herrn Dr.-Ing. Julian Krell vom Lehrstuhl Werkstofftechnik der Ruhr-Universität Bochum (RUB) für die hervorragende Zusammenarbeit sowie für die außerordentliche Kooperationsbereitschaft im Hinblick auf die Durchführung von experimentellen Untersuchungen bedanken. In gleicher Weise danke ich dem ehemaligen Mitarbeiter vom Lehrstuhl Werkstofftechnik der RUB Herrn Dr.-Ing. Maximilian Walter für die Bereitstellung von Probenmaterial sowie für seine Kooperations- und Diskussionsbereitschaft. Dies trifft auch auf alle Mitarbeiter vom Lehrstuhl Werkstofftechnik der BUW zu, wobei ich insbesondere Herrn Dr.-Ing. Patrick Schwarz und Herrn Jonas Hankel, M.Sc. für die praktische Umsetzung von Experimenten danken möchte.

Vor dem Hintergrund der immensen Probenanzahl gilt ein großer Dank meinen studentischen und wissenschaftlichen Hilfskräften, auf deren tatkräftige Unterstützung und Zuverlässigkeit ich immer zählen konnte. Hervorzuheben sind hierbei die Herren Lucas Wieczorek, M.Sc., Marc Korhammer, M.Sc. und Jannik Schuppener, M.Sc., die allesamt mit ihrem unermüdlichen Einsatz und ihrer akribischen Arbeitsweise entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ohne ihre Hilfe wäre die Arbeit in ihrer vorliegenden Form nicht zustande gekommen. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei Frau Claire Block bedanken, welche mich als internationale Praktikantin bei experimentellen Arbeiten unterstützt hat. Mein Dank gilt außerdem Herrn Dr. Peter Farayibi, der als Gastwissenschaftler durch seine rege Diskussionsbereitschaft ebenfalls wichtige Impulse zur Interpretation von Beobachtungen gegeben hat. Die Zusammenarbeit mit Studierenden und Wissenschaftlern anderer Disziplinen waren für mich nicht nur eine fachliche, sondern auch stets eine menschliche Bereicherung. Mein Dank gilt außerdem einigen technischen Mitarbeitern, wie Herrn Peter Ossowski, Herrn Daniel zur Nieden inklusive aller Beteiligten der mechanischen Werkstatt der Fakultät für Maschinenbau und Sicherheitstechnik der BUW sowie Frau Claudia Brügge vom Lehrstuhl Werkstofftechnik der RUB, welche mit der Herstellung von zahlreichen Proben und/oder wichtigen Ratschlägen zur Werkstoffprüfung die Durchführung experimenteller Versuche überhaupt erst möglich gemacht haben. Für die umfangreiche Unterstützung bei der metallographischen Probenpräparation spezieller Werkstoffe danke ich außerdem Frau Uta Richter-Harneid sowie Herrn Dr. Alkan vom Technischen Berufskolleg (TBK) in Solingen.

Gedankt sei ebenfalls allen wissenschaftlichen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls für Neue Fertigungstechnologien und Werkstoffe, mit denen ich eine tolle Zeit verbringen durfte. Dennoch möchte ich einige Kollegen namentlich nicht unerwähnt lassen: An erster Stelle sei Herr Dr.-Ing. Robert Fussik genannt, mit dem ich viele Überstunden gemeinsam verbracht habe und der bereits nach kurzer Zeit von einem ehemaligen Kommilitonen zu einem sehr guten Freund geworden ist. Gleiches gilt für Herrn Sebastian Jäger, M.Sc. RWTH und Herrn Dennis Wawoczny, M.Sc., die mich nicht nur mit ihrer kritischen Durchsicht des Manuskripts und/oder der Auswertung von Messdaten, sondern auch mit vielen konstruktiven Gesprächen unterstützt haben. Allen sei ausdrücklich für ihre selbstlose Hilfsbereitschaft, die amüsanten abendlichen Runden und nicht zuletzt für ihre Freundschaft gedankt.

Darüber hinaus möchte ich mich vielmals bei Frau Kerstin Becker bedanken, die mir während meiner Promotionszeit in allen Lebenslagen mit Rat und Tat zur Seite stand und mir mit Ihrer positiven Art auch über herausfordernde Zeiten hinweggeholfen hat.

Zu guter Letzt danke ich ausdrücklich meiner Familie, meinen Freunden und meiner Freundin, die gerade zum Ende der Promotion für mich da war und mir seelischen Halt gab. Ein besonderer Dank gilt dabei meinen Eltern, die mir bereits in jungen Jahren mit ihrem Fleiß, ihrem Ehrgeiz und ihrem Durchhaltevermögen ein sehr gutes Vorbild waren, an dem ich mich noch heute orientieren kann.

Kurzfassung

Hochlegierte Stähle unterliegen in der industriellen Anwendung einem komplexen Belastungskollektiv bestehend aus einer mechanischen, korrosiven und thermischen Beanspruchung. Unzureichende Werkstoffeigenschaften gehen mit einem verschleißbedingtem Materialverlust einher, welcher über kosten- und energieintensive Instandhaltungsmaßnahmen kompensiert werden muss. Darüber hinaus enthalten bestimmte Stahlgüten einen hohen Anteil an kritischen Elementen, für die von der Europäischen Union ein hohes Versorgungsrisiko vorausgesagt wird. In Zeiten immer knapper werdender Rohstoffressourcen gilt es diese Elemente möglichst effizient einzusetzen oder im Sinne einer nachhaltigen Ressourcenschonung zukünftig durch andere Elemente adäquat zu substituieren.

Vor diesem Hintergrund befasst sich die vorliegende Arbeit mit der Entwicklung und Optimierung von nichtrostenden martensitischen und hochwarmfesten austenitischen Stahlgusslegierungen, welche als verschleißbeständige Werkstoffe für technische Anwendungen bei niedriger und erhöhter Temperatur zum Einsatz kommen. Zur Optimierung der Werkstoffeigenschaften wurde der Ansatz eines gezielten Legierungs- und Wärmebehandlungsdesigns verfolgt. Das Ziel im Bereich der nichtrostenden martensitischen Stähle lag in der Einstellung eines δ -ferritfreien martensitischen Gefüges ohne grobe eutektische Karbide, welches durch ein verbessertes Eigenschaftsprofil eine Lebensdauerverlängerung von Schneidwerkzeugen in der Lebensmittelindustrie gewährleistet. Dafür wurde ein neues Werkstoffkonzept sowie eine neuartige zweistufige Austenitisierungsbehandlung (ZSA) erarbeitet, charakterisiert und industriell umgesetzt. Es wird gezeigt, dass der neu entwickelte Stahl in Kombination mit der ZSA eine höhere Korrosionsbeständigkeit, Schlagzähigkeit und Dauerschwingfestigkeit gegenüber kommerziellen Stählen erzielt und dadurch ein besseres Verschleißverhalten von dynamisch belasteten Bauteilen gewährleistet. Im Teilbereich der hochwarmfesten austenitischen Stähle konzentrieren sich die Arbeiten auf die Einsparung von versorgungskritischen Elementen. Hier galt es Werkstofflösungen zu finden, die neben einer Eigenschaftsverbesserung, zugleich eine Einsparung der Elemente Kobalt und Wolfram erlauben. In diesem Bereich wird ein neuartiges Legierungskonzept eines kobaltfreien und wolframreduzierten superaustenitischen Stahlguss vorgestellt, welcher ebenfalls industriell hergestellt und getestet werden konnte. Es wird gezeigt, dass der neu entwickelte Stahl bei Anwendungstemperaturen zwischen 600 °C und 800 °C vergleichbare und zum Teil bessere mechanische und tribologische Eigenschaften gegenüber einem kommerziellen hoch kobalt- und wolframhaltigen austenitischen Stahlguss erzielt. Beide Neuentwicklungen leisten somit einerseits durch ihre verbesserten Materialeigenschaften und andererseits durch die Reduzierung von kritischen Elementen einen Beitrag zu einer nachhaltigen Ressourcenschonung und ermöglichen so eine Steigerung der Ressourceneffizienz.

Abstract

High alloyed steels have a complex stress profile consisting of mechanical, corrosive, and thermal loads during industrial applications. Insufficient material properties lead to wear and material losses during service that are related to higher costs and energy-intensive maintenance. Some steel grades also contain high proportions of certain critical raw materials, for which a reliable and unhindered access is a growing concern within the European Union. Therefore, an efficient use and an adequate substitution of those elements has gained more interest in the last few years and will become increasingly important in the future.

Against this background, the present work deals with the optimization of cast martensitic stainless and heat-resistant austenitic steels, which are widely known as wear-resistant material for technical applications at low and elevated temperatures. Optimization treatments of those steel grades have been pursued by a systematic alloy and heat treatment design. In the context of martensitic stainless steel, the aim was to generate a martensitic microstructure free of coarse eutectic carbides and δ -ferrite in order to extend the service life of industrial cutting tools in the food processing industry. Therefore, an alloy concept together with a novel two-step austenitization treatment (TSA) could be developed, tested, and realized under industrial condition. Compared to commercial grades, the designed cast steel shows a significantly improved pitting corrosion resistance, impact toughness, and fatigue strength at a sufficient hardness when the TSA is applied. The latter hence may benefit the wear behavior of dynamically loaded tools. In the context of heat-resistant austenitic steels, the focus relies on saving critical raw materials, such as cobalt and tungsten, in those steels without impairing their mechanical properties. In this regard, a novel cobalt-free superaustenitic stainless steel concept with a minimum amount of tungsten could be developed, characterized, and processed industrially. It is shown that the novel steels provide comparable or improved mechanical and tribological properties at elevated temperatures (600 °C to 800 °C) compared to a commercial high cobalt and tungsten alloyed cast steel. Due to their improved material properties and lower content of critical elements, both steel concepts contribute to a sustainable use of raw materials and hence increase the resource efficiency of high alloyed steels.

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	XIII
1 Einleitung	1
1.1 Ressourcenschonung und nachhaltige Entwicklung	1
1.2 Anforderungen an moderne Stähle	3
1.2.1 Verschleißbeständigkeit von nichtrostendem martensitischen Stahlguss	5
1.2.2 Substitution kritischer Elemente in hochwarmfestem austenitischen Stahlguss	7
1.3 Ziel und Weg	8
2 Wissenschaftliche Grundlagen	9
2.1 Ressourceneffizienz und Rohstoffkritikalität	9
2.1.1 Ressourceneffizienz	9
2.1.2 Rohstoffkritikalität und Versorgungssicherheit	11
2.2 Schmelzmetallurgische Fertigung	14
2.2.1 Erstarrung	14
2.2.2 Makro- und Mikroseigerungen	17
2.2.3 Diffusion	19
2.3 Nichtrostende martensitische Stähle	20
2.3.1 Anforderungen an Messerstähle in der Lebensmittelverarbeitung	21
2.3.2 Wärmebehandlung	26
2.3.3 Martensitische Umwandlung	27
2.3.4 Korrosion	32
2.3.5 Verschleiß	39
2.4 Hochwarmfeste und hitzebeständige austenitische Stähle	40
2.4.1 Anforderungen und Eigenschaften	41
2.4.2 Intermetallische Phasen	46
2.4.3 Wärmebehandlung	49
2.4.4 Verfestigungsmechanismen der Metall-Matrix	50
2.5 Thermodynamische Berechnungen	55
3 Gefügedesign und Legierungsentwicklung	59
3.1 Nichtrostender martensitischer Stahlguss	59
3.1.1 Referenzwerkstoffe und konventionelle Wärmebehandlung	59
3.1.2 Zielsetzung und Herausforderung der Mikrostrukturoptimierung von CrMo(C+N)-legiertem Stahlguss	60

3.1.3	Ansätze zur Mikrostrukturoptimierung	61
3.2	Hochwarmfester austenitischer Stahlguss	69
3.2.1	Referenzwerkstoff und konventionelle Wärmebehandlung	69
3.2.2	Zielsetzung und Herausforderung der Legierungsentwicklung	69
3.2.3	Thermodynamische Berechnungen	73
3.3	Bewertung des Versorgungsrisikos	76
4	Experimentelle Methoden	77
4.1	Probenherstellung	77
4.2	Chemische Zusammensetzung	77
4.2.1	Optische Funkenspektrometrie	77
4.2.2	Trägergas-Heißextraktion	77
4.3	Nichtrostende martensitische Stähle	78
4.3.1	Wärmebehandlung	78
4.3.2	Dilatometrie	80
4.3.3	Gefügeanalyse	81
4.3.4	Mechanische Eigenschaften	84
4.3.5	Elektrochemische Korrosionsversuche	85
4.3.6	Qualitative Verschleißuntersuchung am Demonstratorwerkzeug	86
4.4	Warmfeste austenitische Stähle	87
4.4.1	Wärmebehandlung	87
4.4.2	Gefüge- und Topographieanalyse	88
4.4.3	Qualitative und quantitative Phasenanalyse mittels Röntgendiffraktometrie	89
4.4.4	Mechanische Eigenschaften	92
4.4.5	Tribologische Eigenschaften	94
4.5	Computergestützte Berechnungen	95
4.5.1	Thermodynamische Berechnungen	95
4.5.2	Globale und lokale Werkstoffeigenschaften	97
5	Ergebnisse	99
5.1	Nichtrostende martensitische Stähle	99
5.1.1	Charakterisierung des Ausgangszustands	99
5.1.2	Berechnung von globalen und lokalen Eigenschaften	102
5.1.3	Definition werkstoffspezifischer Wärmebehandlungsparameter	108
5.1.4	Wärmebehandlung und Gefügecharakterisierung	110
5.1.5	Mechanische Eigenschaften	115
5.1.6	Fraktographie	118
5.1.7	Korrosionsverhalten	119
5.1.8	Herstellung und Prüfung des Demonstratorwerkzeugs	121
5.2	Hochwarmfeste austenitische Stähle	124
5.2.1	Thermodynamische Berechnungen	124
5.2.2	Einfluss der Wärmebehandlung auf die Gefügeentwicklung und Härte bei RT	126

5.2.3	Mechanische und tribologische Eigenschaften bei erhöhter Temperatur	133
5.2.4	Untersuchung von Matriceigenschaften	137
5.2.5	Herstellung und Prüfung von Verbundgussrohren	141
6	Diskussion	143
6.1	Nichtrostende martensitische Stähle	143
6.1.1	Korrelation zwischen Eigenschaftsberechnungen und dem Gefüge	143
6.1.2	Potenzial der Methodik für die Werkstoffoptimierung	159
6.1.3	Einfluss der Austenitisierung auf das Gefüge und die globalen Werkstoffeigenschaften	160
6.1.4	Mikrostrukturentwicklung während der ZSA	167
6.1.5	Verschleißigenschaften der Stähle unter industriellen Bedingungen	170
6.1.6	Werkstofftechnische Bewertung der Legierungsentwicklung und der ZSA	172
6.2	Hochwarmfeste austenitische Stähle	175
6.2.1	Korrelation zwischen thermodynamischen Berechnungen und dem Gefüge	175
6.2.2	Einfluss der Mikrostruktur auf mechanisch-tribologische Eigenschaften bei erhöhter Temperatur	190
6.2.3	Einfluss von Legierungselementen auf metallphysikalische Parameter der Matrix	200
6.2.4	Werkstofftechnische Bewertung der Legierungsentwicklung und Folgerungen für die Praxis	213
6.3	Gesamtbewertung der Werkstoffkonzepte unter dem Aspekt der Ressourceneffizienz	214
7	Zusammenfassung und Ausblick	217
7.1	Nichtrostende martensitische Stähle	217
7.2	Hochwarmfeste austenitische Stähle	221
	Tabellen	225
	Abbildungen	251
	Literaturverzeichnis	309

Nomenklatur

Symbole

α'	Martensit	-
α	α -Ferrit	-
a_0	Gitterkonstante	Å
A	Fläche	mm ²
A_{C_1}	Temperatur der Ferrit/Austenit-Umwandlung (Beginn)	°C / K
A_{C_3}	Temperatur der Ferrit/Austenit-Umwandlung (Ende)	°C / K
A_5	Bruchdehnung	%
\vec{b}	Burgersvektor	m
δ	δ -Ferrit	-
D	Außendurchmesser	mm
D_0	Diffusionskoeffizient	m ² /s
c	Konzentration	Ma.-%
χ	Chi-Phase	-
d	Innendurchmesser	mm
d_{hkl}	Netzebenenabstand	Å
ε	Dehnung	%
ε_0	Offset-Dehnung	%
ε_{tot}	Kriechdehnung	%
$\langle \varepsilon_{50\text{Å}}^2 \rangle_{111}$	Mittlere quadratische Deformation	-
ε_T	Technische Dehnung	%
E	Elastizitätsmodul	GPa
η	Laves-Phase	-
F	Kraft	N
F_N	Normalkraft	N
f_{abs}	Absoluter Fehler	°C
G_m	Gibbs'sche Mischungsenergie	J/mol
$G_{m_{kfz}}$	Gibbs-Energie der kfz-Phase	J/mol
$G_{m_{hdp}}$	Gibbs-Energie der hdp-Phase	J/mol
$\Delta G_{m_{kfz \rightarrow krz}}$	Gibbs-Energie-Differenz der kfz- und krz-Phase	J/mol
$\Delta G_{m_{kfz \rightarrow hdp}}$	Gibbs-Energie-Differenz der kfz- und hdp-Phase	J/mol
G_{111}	Schubmodul entlang der (111)-Ebene im kfz-Kristall	GPa
γ	Austenit	-

H	Enthalpie	J
I	Strom	A
i	Stromdichte	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$
k	Verteilungskoeffizient	-
K	Kritikalitätsfaktor	-
K_{111}	Parameter der Kristallsymmetrie der kfz-Elementarzelle	-
λ	Wellenlänge	\AA
l	Länge	mm
l_0	Ausgangslänge der Zugprobe	mm
M_S	Martensit-Start-Temperatur	$^{\circ}\text{C} / \text{K}$
M_F	Martensit-Finish-Temperatur	$^{\circ}\text{C} / \text{K}$
μ	Mü-Phase	-
N	Zyklenzahl	-
N_0	Avogadro-Konstante	1/mol
p	Druck	Pa
p_N	Stickstoffpartialdruck	Pa
p_u	Umgebungsdruck	Pa
ρ	Versetzungsdichte	m/m^3
Q	Aktivierungsenergie	J/mol
R	Ideale Gaskonstante	$\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$
R_m	Zugfestigkeit	MPa
$R_{p0,2}$	0,2% -Dehngrenze	MPa
σ	Sigma-Phase	-
S	Seigerungsgrad	-
σ_t	Technische Spannung	MPa
σ_{GF}	Grenzflächenenergie	mJ/m^2
σ_{GF}^*	Rückgerechnete Grenzflächenenergie	mJ/m^2
t_{u103}^{816}	Bruchzeit bei 103 MPa und 816 $^{\circ}\text{C}$	h
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C} / \text{K}$
\dot{T}	Heiz-/Abkühlrate	K/min
T_A	Auslagerungstemperatur	$^{\circ}\text{C} / \text{K}$
T_{An}	Anlasstemperatur	$^{\circ}\text{C} / \text{K}$
T_{AUS}	Austenitisierungstemperatur	$^{\circ}\text{C} / \text{K}$
T_{AUS_1}	Temperatur der ersten Austenitisierungsstufe	$^{\circ}\text{C} / \text{K}$
T_{AUS_2}	Temperatur der zweiten Austenitisierungsstufe	$^{\circ}\text{C} / \text{K}$
T_H	Härtetemperatur	$^{\circ}\text{C} / \text{K}$
$T_{H_{mod}}$	Modifizierte Härtetemperatur	$^{\circ}\text{C} / \text{K}$
T_{LG}	Lösungsglühstemperatur	$^{\circ}\text{C} / \text{K}$
T_{liq}	Liquidustemperatur	$^{\circ}\text{C} / \text{K}$
T_{sol}	Solidustemperatur	$^{\circ}\text{C} / \text{K}$
T_{solvus}	Solvustemperatur	$^{\circ}\text{C} / \text{K}$
T_P	Prüftemperatur	$^{\circ}\text{C} / \text{K}$

t	Zeit	min / h
t_A	Auslagerungszeit	min / h
t_{An}	Anlasszeit	min / h
t_{AUS}	Austenitisierungszeit	min / h
t_{LG}	Lösungsglühzeit	min / h
t_{AUS_1}	Haltezeit auf der ersten Austenitisierungsstufe	min / h
t_{AUS_2}	Haltezeit auf der zweiten Austenitisierungsstufe	min / h
$t_{8/5}$	$t_{8/5}$ -Zeit	°C / K
$t_{10/7}$	$t_{10/7}$ -Zeit	°C / K
Θ	Beugungswinkel	° 2θ
U	Innere Energie	J
U_A	Aktivpotential	mV
U_D	Durchbruchpotential	mV
U_{pit}	Lochkorrosionspotential	mV
U_R	Repassivierungspotential	mV
U_{OCP}	Ruhepotential	mV
v_x	Verfahrgeschwindigkeit	mm/s
V	Volumen	m ³
V_1	Konkaves Verschleißvolumen (unterhalb der Oberfläche)	m ³
V_2	Konvexes Verschleißvolumen (oberhalb der Oberfläche)	m ³
VV	Verschleißvolumen	m ³
ΔVV	Differenz-Verschleißvolumen	mm ³
$V_{m_{kfz}}$	Molares Volumen der kfz-Phase	m ³ /mol
ω_0	Parameter des Stapelfehlereinflusses auf die Gitterverzerrung	-
W_{Schlag}	Schlagarbeit	J
x_i	Molenbruch	-
\bar{x}	Diffusionslänge	µm
Y	Werkstoffeigenschaft	-
Z	Brucheinschnürung	%

Abkürzungen

AC	Luftabkühlung (Air cool)
AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
AQ	Zustand nach dem Härten (As-quenched)
ANN	Wärmebehandelter Zustand (Annealed)
At.-%	Atom-%
BSE	Rückstreu-Elektronen (Back scattering electrons)
Bspw.	Beispielsweise

CALPHAD	CALculation of PHASe Diagrams
CLSM	Laser-Raster-Mikroskopie (Confocal Laser Scanning Microscopy)
COD	Crystallography Open Database
CT	Tiefkühlung bei -80 °C (Cold Treatment)
CW	Kaltverformter Zustand (Cold worked)
DG	Diffusionsglühen
DICTRA	DIffusion Controlled TRansformation
DIN	Deutsches Institut für Normung
D.h.	Das heißt
DCT	Tiefstkühlung bei -196 °C in Flüssigstickstoff (Deep Cryogenic Treatment)
EBSD	Kikuchi-Beugung (Electron backscatter diffraction)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektrometrie (Energy-dispersive X-Ray spectrometry)
EMP	Empirisch
EXP	Experimentell
EI	Ökonomische Relevanz (Economic importance)
FA	Fremdatom
FC	Ofenabkühlung (Furnace cool)
FP	Fußabdruck (Foodprint)
GFE	Grenzflächenenergie
Ggf.	Gegebenenfalls
hdp	Hexagonal-dichteste Packung
HT	Hochtemperatur
HV	Härte nach Vickers
HP	Hartphase(n)
HRC	Härte nach Rockwell
ICDD	International Centre for Diffraction Data
IK	Interkristalline Korrosion
K.A.	Keine Angabe
KEA	Konventionell einfache Austenitisierung
KG	Korngröße
LG	Lösungsglühen
kfz	Kubisch-flächenzentriert
krz	Kubisch-raumzentriert
LE	Legierungselement(e)
LiMi	Lichtmikroskop(ie)
LPA	Strukturverfeinerung (Line-Profile Analysis)
Ma.-%	Massen-%
MAUD	Materials Analysis Using Diffraction
MK	Mischkristall
MKV	Mischkristallverfestigung
MML	Mechanically Mixed Layer
N ₂ (l)	Flüssigstickstoff

OES	Optische Funkenemissionsspektrometrie
PD	Phasendiagramm
PDF	Powder Diffraction File
PDM	Eigenschaftsverteilungsschaubild (Property Distribution Map(s))
PMD	Phasenmengendiagramm
PREN	Pitting Resistance Equivalent Number
QBA	Quantitative Bildanalyse
QT	Zustand nach dem Härten, Tiefkühlen und Anlassen (Quenched and tempered)
RA	Restaustenit
RE	Ressourceneffizienz
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RT	Raumtemperatur
SE	Sekundär-Elektronen
SF	Stapelfehler
SFE	Stapelfehlerenergie
SFP	Stapelfehlerwahrscheinlichkeit
SHE	Standardwasserstoffelektrode
SHM	Sekundärhärtemaximum
SPK	Stromdichte-Potential-Kurve
SR	Versorgungsrisiko (Supply Risk)
T	Anlassen (tempered)
TC	Thermo-Calc [®]
TD	Thermodynamische Berechnung
TEM	Transmissionen-Elektronen-Mikroskop(ie)
Vol.-%	Volumen-%
VV	Verschleißvolumen
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenanalyse (Wavelength-dispersive X-Ray analysis)
WQ	Wasserabschreckung (Water quench)
XRD	Röntgenbeugung (X-Ray diffraction)
ZAF	Ordnungszahl (Z) - Absorption (A) - Fluoreszenz (F)
Z.B.	Zum Beispiel
ZSA	Zweistufige Austenitisierung

1 Einleitung

1.1 Ressourcenschonung und nachhaltige Entwicklung

Der Umgang mit dem Klimawandel und den mit ihm verbundenen Konsequenzen für die Natur stellt die zentrale Herausforderung gegenwärtiger und zukünftiger Generationen dar. Der Paradigmenwechsel hin zu einer nachhaltigeren Gesellschaft ist nötig, um weltweit Arbeitsplätze, Wohlstand und gesellschaftlichen Frieden langfristig zu sichern. Gerade in den letzten Jahren rückten die Themen „Nachhaltigkeit“ und „Klimaschutz“ immer mehr in den Fokus der öffentlichen Wahrnehmung und werden seitens der Politik zunehmend forciert. Ein Meilenstein stellt in dieser Hinsicht das im Jahr 2015 beschlossene *Pariser Klimaabkommen* dar, in dem sich 197 Staaten verpflichtet haben, den globalen Temperaturanstieg auf deutlich unter 2 °C und möglichst auf 1,5 °C zu begrenzen und in der zweiten Hälfte dieses Jahrhunderts weltweite Treibhausgasneutralität zu erreichen [1]. Die Länder der Europäischen Union (EU) einigten sich daraufhin den Ausstoß von klimaschädlichen Treibhausgasen, wie zum Beispiel Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Methan (CH₄), bis zum Jahr 2030 um mindestens 40 % gegenüber dem Jahr 1990 zu verringern [2, 3]. Die Bundesrepublik Deutschland (BRD) strebt sogar bereits für das Jahr 2050 Treibhausgasneutralität an [2]. Die zur Umsetzung dieses Ziels nötigen Maßnahmen konkretisierte die Bundesregierung in ihrem kürzlich verabschiedeten „Klimaschutzprogramm 2030“ [3].

Die drastische Reduzierung von Treibhausgasemissionen stellt Industriestaaten wie die BRD vor große Herausforderungen, da sie eine gesellschaftliche und technologische Transformation erfordert [4, 5]. Ein Eckpfeiler für den technologischen Umbruch ist der Wandel der Energiewirtschaft, in der zukünftig weniger auf die fossilen Energieträger Kohle, Öl und Gas, sondern verstärkt auf erneuerbare Energien wie Wasser, Wind, Biomasse oder Solar zur Stromgewinnung zurückgegriffen werden muss [6, 7]. Einen weiteren wichtigen Faktor stellt die Reduktion von Treibhausgasemissionen in den Sektoren Industrie und Verkehr dar. Dabei besteht insbesondere in Bezug auf die Minimierung von Materialverlusten bei der Herstellung und Anwendung metallischer Werkzeuge ein hohes Optimierungspotenzial. In nahezu allen technischen Produktionsanlagen unterliegen Werkzeuge während ihres Einsatzes einer tribologischen Beanspruchung, die einen verschleißbedingten Materialabtrag zur Folge hat. Dieser verringert die Werkzeugstandzeit und führt im schlimmsten Fall zu Ausfällen in der Prozesskette. Eine hohe Produktivität ist daher stets mit energie- und ressourcenintensiven Instandsetzungsmaßnahmen verbunden und geht zugleich mit hohen Betriebskosten einher. So werden die durch den Verschleiß von technischen Bauteilen verursachten Kosten für Industriestaaten in der Größenordnung von etwa 2 % des Bruttoinlandsprodukts geschätzt [8]. Es besteht also neben der Motivation einer nachhaltigen Schonung von natürlichen Ressourcen

auch grundsätzlich ein großer wirtschaftlicher Anreiz den Verschleiß von technischen Bauteilen, beispielsweise durch verbesserte Werkzeugeigenschaften, stetig zu senken.

Gleiches gilt in gewisser Weise für den Verkehrssektor wobei hier die Weiterentwicklung alternativer Antriebstechniken zum Verbrennungsmotor das größte Einsparpotenzial bietet. Die BRD verfolgt in diesem Zusammenhang den Ausbau der Elektromobilität zur Reduzierung des verkehrsbedingten CO₂-Ausstoßes [9]. Diese Technologie bedingt allerdings einen langfristigen Zugang zu bestimmten Rohstoffen, wie zum Beispiel Kobalt, der sich in Anbetracht des zunehmenden Rohstoffbedarfs jedoch kritisch gestaltet [10]. Wie aus Abbildung 1 zu entnehmen, wurden in der gesamten Menschheitsgeschichte noch nie so viele mineralische Rohstoffe wie in den letzten 50 Jahren verbraucht und es ist davon auszugehen, dass sich dieser Trend in den kommenden Jahren sogar verstärkt. Durch den zunehmenden Bedarf sinken die weltweiten Rohstoffkapazitäten und die Gefahr einer potenziellen Rohstoffknappheit steigt. Dies macht Lieferengpässe wahrscheinlicher und fördert eine hohe Preisvolatilität auf dem Weltmarkt, die sich besonders bei Kobalt in den letzten Jahren beobachten ließ. So hatte sich in jüngster Vergangenheit der Kobaltpreis innerhalb von knapp zwei Jahren (2016-2018) mehr als verdreifacht [11]. Der hohe Rohstoffbedarf sowie die Unsicherheiten in der Preisentwicklung gefährden den sicheren Bezug von technologisch wichtigen Elementen für Nichtabbauländer und beeinflussen somit auch direkt die Wettbewerbsfähigkeit der EU bzw. die des Industriestandorts Deutschland [12]. Daher kommt der Schonung bzw. der effizienteren Nutzung solcher strategischen und versorgungskritischen Elemente nicht nur aus Gründen eines nachhaltigen Wirtschaftswachstums eine große Bedeutung zu. Sie gewinnt auch im Hinblick auf die Unabhängigkeit von solchen Rohstoffen eine zunehmende Relevanz.

Rohstoffkritikalität und Einsparpotenziale

Mit Blick auf die Reduktion von klimaschädlichen Treibhausgasemissionen und knapper werdenden Rohstoffen beschloss der Europäische Rat bereits im Jahr 2010 die „Europa-2020-Strategie“ mit der Beschäftigung und Wachstum in der EU unter Berücksichtigung reduzierter Treibhausgasemissionen gesichert werden sollte [13]. Im Folgejahr wurde von der EU-Kommission ein Fahrplan für ein ressourcenschonendes Europa veröffentlicht, in dem wesentliche Zielsetzungen zur Einsparung von Rohstoffen formuliert sind [14]. Die BRD verfasste ebenfalls im Jahr 2010 eine „Rohstoffstrategie“, die erstmalig das Thema „Rohstoffversorgung“ in den öffentlichen Diskurs brachte [12]. Die Tatsache, dass diese Ende des Jahres 2019 erneuert wurde zeigt, dass dieses Thema nach wie vor eine hohe Aufmerksamkeit erfährt [12]. Die aktuelle Rohstoffstrategie ist damit Teil der im Jahr 2017 ebenfalls aktualisierten „Nachhaltigkeitsstrategie“ der BRD in der eine nachhaltige Entwicklung als zentrales Ziel des Regierungshandelns verankert ist [15].

Um die Gefahr potenzieller Lieferengpässe frühzeitig zu erkennen, wurde auf europäischer Ebene eine Methodik zur Quantifizierung des Versorgungsrisikos und der ökonomischen Relevanz von Rohstoffen erarbeitet [16]. Basierend auf diesen Faktoren berechnete die EU-Kommission die Kritikalität für diverse Rohstoffe und fasste diese in den vergangenen Jahren in drei Kritikalitätslisten zusammen [17–20]. Abbildung 2 zeigt die Zusammenfassung der aktuellen Liste aus dem Jahr 2017 in graphischer Form. Zu den hochkritischen Rohstoffen gehören demnach neben den Seltenen-Erden-Metallen

(engl. Light/Heavy Rare Earth Elements, LREE/HREE), die Elemente Magnesium, Antimon und Phosphor, die für die Herstellung von verschleißbeständigen Werkzeugen aber eher eine untergeordnete Rolle spielen. Anders ist es bei den ebenfalls kritischen Elementen Niob und Vanadium sowie Kobalt und Wolfram. Gerade die beiden letztgenannten werden als Legierungselement (LE) in vergleichsweise hohen Mengen zur Eigenschaftsverbesserung von Stählen oder, wie im Falle von Kobalt, auch als Basiselement eingesetzt [21]. Sie stellen daher essenzielle Metalle für die Werkstoffherstellung dar, was sich auch in ihrem Verbrauch widerspiegelt. Wie aus Abbildung 3 a zu entnehmen, wird die global abgebaute Kobaltmenge (10.000-30.000 Tonnen [20]) neben dem Hauptanwendungsgebiet der Batterieherstellung (42 %), vor allem im Bereich der Werkstoffe eingesetzt. Dort bezieht sich die Anwendung vor allem auf Superlegierungen (23 %) und Hartmetall (10 %) [20]. Gleiches gilt für das Element Wolfram, dessen Einsatz (19.500 Tonnen [20]) sich überwiegend auf Werkstoffe für Dreh- und Schneidwerkzeuge (31 %), Werkzeuge im Bergbau (21 %) und auf andere verschleißbeständige Werkzeuge (17 %) konzentriert (s. Abbildung 3 b).

Aufgrund des zunehmenden Bedarfs für die Weiterentwicklung gegenwärtiger Technologien und der damit verbundenen steigenden Nachfrage auf dem Weltmarkt ist es nötig, solche Rohstoffe zukünftig effizienter zu nutzen, um deren Zugang langfristigen zu sichern. Aus den beschriebenen Anwendungsfeldern wird deutlich, dass gerade verschleißbeständige Legierungen ein außerordentlich hohes Einsparpotenzial für die kritischen Elemente Kobalt und Wolfram bieten. Die Optimierung dieser Legierungen stellt daher einen vielversprechenden Ansatz zur Steigerung der Ressourceneffizienz dar. Im Falle von Kobalt sollte sie aber nicht nur aus Kritikalitätsgründen verfolgt werden, da dessen Einsatz in technischen Anwendungen auch andere Nachteile mit sich bringt. Einer davon ist die kanzerogene Wirkung von Kobalt bzw. von kobalthaltigen Stäuben [22]. Sie bedingt, dass zum Beispiel eine spanende Bearbeitung von kobaltigen Werkstoffen gemäß der REACH-Verordnung nur unter strengen Arbeitsschutzmaßnahmen erlaubt ist [23], so dass der Verzicht von Kobalt in technischen Bauteilen auch aus gesundheitstechnischen Gründen anzustreben ist. Darüber hinaus ist bekannt, dass das Hauptabbaugebiet von Kobalt, die Demokratische Republik Kongo, eine Konfliktregion darstellt, in der die Gewinnung unter teils menschenunwürdigen Bedingungen und über Kinderarbeit stattfindet [11, 24]. Die Förderung von Kobalt zu industriellen Zwecken ist daher unter den gegenwärtigen Umständen auch aus ethisch-moralischer Sicht, losgelöst von der technischen Anwendung, äußerst bedenklich.

1.2 Anforderungen an moderne Stähle

Um den Ansprüchen an einen effizienteren und nachhaltigeren Ressourceneinsatz gerecht zu werden, ist es also nötig, sowohl die durch Verschleiß hervorgerufenen Materialverluste, als auch den Bedarf von kritischen Rohstoffen langfristig zu minimieren. Wie oben erwähnt, bietet sich dafür in erster Linie eine Optimierung gegenwärtig eingesetzter Werkstoffe im Hinblick auf ihre chemische Zusammensetzung und ihre werkstofftechnischen Eigenschaften an. Dabei besteht insbesondere bei hochlegierten Stählen aus der Gruppe der nichtrostenden martensitischen Stähle (Messerstähle) oder den bereits erwähnten Superlegierungen großer Optimierungsbedarf.

Nichtrostende martensitische Stähle kommen unter anderem in der Lebensmittelindustrie zum Einsatz, wo sie häufig einem kombinierten Verschleiß- und Korrosionsangriff bei Temperaturen

unterhalb von 350 °C ausgesetzt sind [25]. Im Falle unzureichender Werkstoffeigenschaften kommt es während des Einsatzes zum verschleißbedingten Materialabtrag. Dieser führt dazu, dass beispielsweise industrielle Schneidwerkzeuge (Messer) nach einer bestimmten Standzeit ressourcenaufwändigen Instandhaltungsmaßnahmen (z.B. Nachschleifprozesse) unterzogen werden müssen oder gar ein kompletter Austausch erforderlich ist. Dies trifft auch auf Superlegierungen zu, die als verschleißbeständige Konstruktionswerkstoffe in der petrochemischen oder Luft- und Raumfahrtindustrie bei erhöhter Temperatur ($T > 550$ °C) eingesetzt werden [26, 27]. Auch sie unterliegen zumeist einem komplexen Belastungsprofil, wobei hier durch die erhöhten Anwendungstemperaturen auch noch eine hohe thermische Beanspruchung hinzukommt [26, 27]. Durch eine Verbesserung von Eigenschaften wie der Härte oder der Kriech- und Verschleißbeständigkeit, können Superlegierungen ebenfalls zur Reduzierung von prozessbedingten Materialverlusten und daher auch zu einer nachhaltigen Ressourcenschonung beitragen. Ihre komplexe Legierungszusammensetzung bietet allerdings auch ein außerordentlich hohes Einsparpotenzial für kritische Elemente. Als Beispiel sei an dieser Stelle die kommerzielle Eisenbasis-Superlegierung X12CrCoNi21-20 (Wst.-Nr.: 1.4971) genannt, die mit einem Kobalt- und Wolframanteil von 18,5-21,0 Ma.-% Co und 2,0-3,0 Ma.-% W zu knapp einem Viertel aus kritischen Elementen besteht [28].

Es wird deutlich, dass neue Werkstoffe nicht allein durch eine Verlängerung der Werkstofflebensdauer bzw. verbesserte Materialeigenschaften einen geringeren Materialabtrag gewährleisten sollten. Ihre chemische Zusammensetzung muss auch so konzipiert sein, dass für sie ein geringes potenzielles Versorgungsrisiko besteht und idealerweise keine kritischen Rohstoffe verwendet werden. Zugleich ist darauf zu achten, dass die Substitution eines kritischen Elementes nicht zu Lasten eines steigenden Anteils eines anderen kritischen Elementes geht da ansonsten das Versorgungsrisiko unverändert bleiben würde. Dies betrifft vor allem die Entwicklung neuer Superlegierungen, die gegenüber nichtrostenden martensitischen Stählen in der Regel einen höheren Anteil kritischer Elemente enthalten.

Für die Entwicklung neuer Legierungskonzepte bedeutet dies, dass nicht länger nur mechanische und/oder chemische Eigenschaften wie die Härte oder die Korrosionsbeständigkeit als Entwicklungskriterium herangezogen werden können. Es muss nun auch die Dimension der „Kritikalität“ berücksichtigt werden. Dementsprechend erweitert sich das Anforderungsprofil neuer Werkstoffe auf insgesamt drei wesentliche Eigenschaftskriterien:

1. Mechanische Eigenschaften (z.B. Härte, Festigkeit, Duktilität, Zähigkeit, Kriechwiderstand oder Verschleißbeständigkeit)
2. Chemische Eigenschaften (z.B. Beständigkeit gegen Nasskorrosion oder Hochtemperatur-Oxidationsbeständigkeit)
3. Ressourceneinsatz (Kritikalität von Legierungselementen)

Eine legierungstechnische Modifikation der chemischen Zusammensetzung muss dabei immer im Kontext des Anwendungsbereichs erfolgen und muss so gestaltet werden, dass sie alle drei Eigenschaftskriterien zufriedenstellend erfüllt. Der Weg über eine einfache Substitution von kritischen durch unkritische Elemente, wie zum Beispiel Kobalt durch Eisen, ist in komplexen Multikomponenten-

Systemen nicht möglich, da sie mit einer grundlegenden Änderung der Phasenbildung und der Eigenschaften des Werkstoffs einhergeht. Auf diese Problematik wird in Abschnitt 3.2.3 im Kapitel 3 vertiefter eingegangen. Die Substitution kritischer Elemente muss also gezielt und unter Berücksichtigung der Wirkung aller LE auf die Bildung von Phasen und deren Einfluss auf die anvisierten Werkstoffeigenschaften erfolgen.

Als Basismetall für ressourcenschonende Alternativwerkstoffe stellt Eisen nach wie vor das beste Metall dar. Es besitzt neben einer guten Verfügbarkeit und Rezyklierbarkeit zugleich den großen Vorteil, dass seine Eigenschaften durch Legierungszugaben gezielt und dem Anforderungsprofil des Bauteils entsprechend optimiert werden können [25]. Stähle weisen dadurch ein breites Eigenschaftsprofil auf und sind für diverse Anwendungsgebiete bei niedriger und erhöhter Temperatur geeignet [25]. Dazu kommt, dass sie sowohl als Schmiede-, als auch als Gusswerkstoff einsetzbar sind, was sie gerade für die Entwicklung ressourcenschonender Ersatzlegierungen prädestiniert.

Stahlguss wird in der Regel für größer dimensionierte Bauteile verwendet, die nicht über geschmiedete Halbzeuge hergestellt werden, wie z.B. dickwandige zylindrische Werkzeuge oder Rohre [29, 30]. Aus energetischer Sicht stellt Stahlguss die ressourcenschonendere Variante dar, da im Anschluss an die Herstellung (Erschmelzung) lediglich eine Wärmebehandlung ohne Umformprozesse nötig ist, um die Betriebseigenschaften des Stahls einzustellen [29, 30]. Aus der fehlenden Umformung ergeben sich allerdings auch gewisse Besonderheiten, die es bei der Optimierung von Stahlguss zu beachten gilt: Zum einen weisen Stahlgussbauteile eine gröbere Mikrostruktur auf, wodurch sie in ihrer Festigkeit der von umgeformten Stählen grundsätzlich unterlegen sind [30]. Zum anderen bestehen höhere Anforderungen an die Legierungszusammensetzung und an die Wärmebehandlung. So kommen Schwankungen in der Zusammensetzung und/oder nicht-optimal gewählte Wärmebehandlungsparameter eine größeren Bedeutung zu, da sich daraus ergebende Eigenschaftsverluste nicht mehr durch nachträgliche Umformprozesse kompensieren lassen. Dieser Umstand wird durch lokale Konzentrationsunterschiede von Legierungselementen (Seigerungen) zusätzlich verschärft, die in Gussstrukturen viel ausgeprägter sind als nach einer Umformung [25]. Auch sie nehmen Einfluss auf die Werkstoffeigenschaften und müssen daher im Rahmen einer Legierungsentwicklung berücksichtigt werden [25, 30].

Es wird also deutlich, dass bei Stahlguss die Zusammensetzung und die Wärmebehandlung optimal aufeinander abgestimmt sein müssen, damit das maximale Werkstoffpotenzial ausgeschöpft werden kann. Dabei ergeben sich bei martensitischen und austenitischen Stählen aufgrund ihres grundsätzlich unterschiedlichen Eigenschaftsprofils verschiedene Herausforderungen bei der Werkstoffoptimierung. Sie sollen nachfolgend getrennt voneinander erläutert werden.

1.2.1 Verschleißbeständigkeit von nichtrostendem martensitischen Stahlguss

Nichtrostende martensitische Stähle kommen, wie bereits erwähnt, unter anderem bei niedrigen Temperaturen ($T < 350 \text{ °C}$) zum Einsatz und sind prinzipiell für alle Anwendungen geeignet, bei denen hohe Anforderungen an die Eigenschaften Härte und Korrosionsbeständigkeit gestellt werden [25]. Sie sind daher häufig in Form von Schneidwaren (Haushaltsmesser oder Scheren), chirurgischen Instrumenten oder als verschleißbeanspruchte Schneidwerkzeuge zu finden [25]. Ihre hohe Härte

generieren sie durch einen ausreichend hohen Kohlenstoffgehalt ($\geq 0,2$ Ma.-%) [25]. Er führt dazu, dass sich infolge einer martensitischen Umwandlung während eines raschen Abkühlens von hoher Temperatur ($T > 950$ °C) eine deutliche Härtesteigerung einstellt [25]. Für die ausreichende Korrosionsbeständigkeit (gegen Lochkorrosion) sorgt eine sehr dünne, schützende Cr-reiche Passivschicht, die sich bei einem Matrixchromgehalt $\geq 10,5$ Ma.-% Cr auf der Stahloberfläche bildet [25, 31]. Die Zugabe von Molybdän und Stickstoff kann die Beständigkeit gegen Lochkorrosion verbessern [25, 32]. Durch die Präsenz von sehr harten Cr-reichen Karbiden, zum Beispiel vom Typ $M_{23}C_6$, lässt sich zudem die Härte und Schneidhaltigkeit steigern, was sich positiv auf die Verschleißbeständigkeit von Industriemessern auswirken kann [25]. Allerdings entziehen diese Karbide der Matrix das zur Bildung der Passivschicht nötige Chrom, weshalb ihre Bildung mit einer Abnahme der Korrosionsbeständigkeit verbunden ist [25]. Um dem entgegenzuwirken, werden diese Stähle in der Regel mit einem höheren Chromgehalt (> 12 Ma.-%) legiert [25].

In Stahlgussbauteilen gestaltet sich der Ansatz einer karbidverstärkten martensitischen Matrix zur Verbesserung der Verschleißbeständigkeit schwierig, was vor allem an der Präsenz von Mikroseigerungen im Primärgefüge liegt. Sie stellen sich infolge einer Umverteilung von LE während der Erstarrung in den Dendritenzwischenräumen (interdendritischer Raum) ein und führen dazu, dass sich mit Überschreiten der Löslichkeitsgrenze, beispielsweise von Kohlenstoff und Chrom, ein grobes eutektisches Karbidnetzwerk zum Ende der Erstarrung bildet. Aufgrund ihrer Größe und Morphologie besitzen eutektische Karbide eine hohe thermische Stabilität, wodurch sich ihre Auflösung während der Austenitisierungsbehandlung erschwert [25]. Für Schmiedegüten ist die Ausscheidung eutektischer Karbide zum Ende der Erstarrung weniger kritisch, da das Karbidnetzwerk während der nachfolgenden Warmumformung aufgebrochen und verteilt wird [25]. Die Umformung verringert die Größe der Karbide und verschiebt ihre Lage entsprechend der Textur der Matrix in Umformrichtung [25, 33]. Da dieser Fertigungsschritt in Stahlgussbauteilen ausbleibt, bleiben hier grobe eutektische Karbide, die sich zum Teil entlang von Korngrenzen ausgeschieden haben, unverändert und können nur im Rahmen der Wärmebehandlung beeinflusst werden. Dabei besteht gerade für dynamisch belastete Bauteile die Herausforderung die Wärmebehandlung so zu gestalten, dass Korngrenzkarbide nahezu vollständig aufgelöst werden, da sie die Festigkeit des Stahls stark herabsetzen können [25]. Es ist allerdings bekannt, dass ein steigender Anteil an aufgelösten Karbiden mit einem Anstieg des Kohlenstoffgehaltes in der Matrix einhergeht und somit die Gefahr von Restaustenit (RA) bei Raumtemperatur (RT) zunimmt [25]. Dieser ist in martensitischen Stählen in der Regel unerwünscht, da er die Härte senkt und dadurch die Verschleißbeständigkeit beeinträchtigt [25]. Zwar kann bei RT vorliegender RA durch Tiefkühlen nachträglich in Martensit umgewandelt werden [34], jedoch wirken Seigerungen von LE wie Chrom und Molybdän der martensitischen Umwandlung entgegen und verschieben sie zu tieferen Temperaturen [35, 36]. Daher ist bei hochlegiertem Stahlguss die Sicherstellung einer ausreichenden Aufhärtung mit steigender Karbidauflösung nicht zwingend garantiert [25, 37].

Die Minimierung von Korngrenzkarbiden und RA stellt allerdings nicht die einzige Herausforderung bei der Einstellung einer hohen Verschleißbeständigkeit von CrMo-legiertem Stahlguss dar. Darüber hinaus besteht mit steigender Austenitisierungstemperatur auch das Risiko einer Umwandlung von Austenit in weichen δ -Ferrit [38]. Dieser ist ebenfalls unerwünscht, da er analog zu RA die Härte

senkt und sich negativ auf die Zähigkeit des Stahls auswirken kann [39, 40]. Auch diese Problematik wird durch Mikroseigerungen von Elementen wie Chrom und Molybdän verschärft, da sie als ferritstabilisierende Elemente diese Umwandlung begünstigen [41]. Sie verstärken also den Konflikt, dass eine Steigerung der Korrosionsbeständigkeit (z.B. durch Zugabe von Chrom und Molybdän) zu Lasten der Härte und Verschleißbeständigkeit geht und eine Verbesserung beider Eigenschaften legierungstechnisch nicht realisierbar ist.

1.2.2 Substitution kritischer Elemente in hochwarmfestem austenitischem Stahlguss

Im Gegensatz zu nichtrostenden martensitischen Stählen, kommen hochwarmfeste und hitzbeständige austenitische Stähle für Anwendungen bei hohen Temperaturen ($T > 550 \text{ °C}$) zum Einsatz [27]. Sie schließen die Lücke zwischen den warmfesten martensitisch-ferritischen 9-12 % Chromstählen und den hoch verschleißbeständigen Kobalt- und Nickelbasissuperlegierungen, die sogar bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1000 °C langfristig gute Festigkeits- und Oxidationseigenschaften erzielen [27]. Zu den Anwendungsgebieten von hochwarmfesten austenitischen Stählen gehören beispielsweise die Energie- und Antriebstechnik, die chemische bzw. petrochemische Industrie oder der Maschinenbau [27]. Dort unterliegen sie zumeist einem komplexen Beanspruchungsprofil bestehend aus thermischer, mechanischer und korrosiver Belastung, weswegen an sie hohe Ansprüche an Eigenschaften wie Warmhärte bzw. -festigkeit, Kriechbeständigkeit, Verschleißwiderstand und Oxidationsbeständigkeit gestellt werden [27]. Ihre hohe Kriechfestigkeit erlangen sie durch ihre stabile austenitische kfz-Matrix, welche einerseits durch ihren geringeren Diffusionskoeffizienten und andererseits durch ihre im Vergleich zu krz-Matrices deutlich geringere Stapelfehlerenergie (SFE) weniger zu Kriechprozessen neigt [27]. Die Oxidationsbeständigkeit wird durch einen hohen Matrixgehalt an Chrom (20-30 Ma.-% [26]) und Silizium ($\geq 0,6 \text{ Ma.-%}$ [26]) generiert, so dass auch bei hoher Temperatur die Bildung schützender Passivschichten gewährleistet ist [27]. Die zur Erhöhung der Verschleißbeständigkeit beitragenden Eigenschaften Härte und Festigkeit erlangen sie durch eine hohe Mischkristallverfestigung (MKV) und/oder durch die Bildung von feinen dispers-verteilten Ausscheidungen (Teilchen) in der austenitischen Matrix, die die Versetzungsbewegung unter mechanischer Belastung behindern [27].

Die Herausforderung bei der Optimierung dieser Werkstoffe besteht vor allem in der Reduzierung des Anteils kritischer Rohstoffe. Wie bereits beschrieben, besitzt der hochwarmfeste austenitische Stahl X12CrCoNi21-20 (Wst.-Nr.: 1.4971) bzw. die Stahlgussvariante GX15CrNiCo21-20-20 (Wst.-Nr.: 1.4957) mit einem Kobalt- und Wolframanteil von 18,5-21,0 Ma.-% Co und 2,0-3,0 Ma.-% W einen außerordentlich hohen Gehalt an kritischen Elementen, so dass die Herstellung dieses Stahls zukünftig gefährdet ist. Es gilt also vor allem darum, alternative Werkstofflösungen zu entwickeln, die eine Einsparung von Kobalt und Wolfram erlauben, ohne dass dies mit Einbußen in den Werkstoffeigenschaften einhergeht. Dafür müssen neue Legierungskonzepte erarbeitet werden, die bei entsprechender Wärmebehandlung die Einstellung einer stark verfestigenden Matrix mit verschleißmindernden Hartphasen (Karbide bzw. Karbonitride, intermetallische Phasen) und zugleich eine ausreichende Oxidationsbeständigkeit gewährleisten.

1.3 Ziel und Weg

Das übergeordnete Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Weiterentwicklung von nichtrostendem martensitischen und hochwarmfesten austenitischen Stahlguss. Dabei sollen neue Werkstoffkonzepte entwickelt werden, die in Kombination mit einer optimalen Wärmebehandlung einerseits durch die Einsparung kritischer Elemente und andererseits durch ihren verbesserten Werkstoffeigenschaften einen Beitrag zu einem effizienteren und nachhaltigeren Einsatz endlicher Ressourcen leisten.

Im Teilbereich der nichtrostenden martensitischen Stähle wird dafür ein kombinatorischer Ansatz bestehend aus einer gezielten Legierungs- und Wärmebehandlungsentwicklung anvisiert. Dabei soll eine Legierung konzipiert werden, die im Vergleich zu den kommerziellen Stählen GX20CrN14 und GX40CrMoN16-1 durch eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit, Zähigkeit und Dauerschwingfestigkeit bei gleichzeitig ausreichender Härte eine Lebensdauerverlängerung von dynamisch belasteten Werkzeugen in der Lebensmittelindustrie gewährleistet. Dafür wird im Rahmen dieser Arbeit sowohl auf thermodynamische Berechnungen auf Basis der CALPHAD-Methode, als auch auf empirisch ermittelte Wirkzusammenhänge von Legierungselementen zur Vorhersage von globalen Werkstoffeigenschaften zurückgegriffen. Darüber hinaus soll ein neuartiger Ansatz einer zweistufigen Austenitisierungsbehandlung zur Einstellung einer karbid- und δ -ferritfreien martensitischen Matrix in hoch CrMo-legiertem Stahlguss evaluiert werden. Für die Ermittlung von optimalen Wärmebehandlungsparametern soll dabei erstmalig ein bekannter Ansatz zur Berechnung von lokalen Eigenschaftsverteilungsschaubildern (engl. Property Distribution Maps, PDM) auf die Gruppe der nichtrostenden martensitischen Stähle angewendet und über Mikrostruktur- und Eigenschaftsanalysen validiert werden.

Im Teilbereich der hochwarmfesten austenitischen Stähle besteht das Ziel in der Entwicklung einer neuartigen Legierung, die bei einem deutlich reduzierten Anteil der Elemente Kobalt und Wolfram vergleichbare bis bessere mechanische und tribologische Eigenschaften bei erhöhter Temperatur (600 °C bis 800 °C) gegenüber dem hoch kobalt- und wolframhaltigen Stahlguss GX15CrNiCo-21-20-20 (Wst.-Nr.: 1.4957) erzielt. Dadurch soll sie als Alternativlegierung mit einem verringerten Versorgungsrisiko sowohl eine Einsparung von kritischen Elementen, als auch eine Verlängerung der Werkstofflebensdauer ermöglichen. Für die Entwicklung eines neuartigen Legierungskonzeptes werden ebenfalls thermodynamische Berechnungen auf Basis der CALPHAD-Methode durchgeführt, die über Wärmebehandlungsexperimente sowie Mikrostruktur- und Eigenschaftsanalysen validiert werden. In diesem Kontext besteht ein weiteres Ziel darin den Einfluss der Legierungselemente Kobalt, Wolfram und Silizium auf das Verfestigungsverhalten der austenitischen Matrix unter tribologischer Beanspruchung bei erhöhter Temperatur zu untersuchen. Dafür werden im Rahmen dieser Arbeit metallphysikalische Parameter, wie die Stapelfehlerenergie (SFE) und Mischkristallverfestigung (MKV), simulativ abgeschätzt und anhand von Warmhärte- und Verschleißuntersuchungen experimentell validiert. Daraus sollen grundlegende Erkenntnisse zum Einfluss der Matrixzusammensetzung auf das Verschleißverhalten von superaustenischen Stählen gewonnen werden.

2 Wissenschaftliche Grundlagen

2.1 Ressourceneffizienz und Rohstoffkritikalität

Im Vorfeld der Darstellung von werkstofftechnischen Grundlagen zu den in dieser Arbeit betrachteten Stählen soll im nachfolgenden Abschnitt zunächst auf die Themenkomplexe „Ressourceneffizienz“ und „Rohstoffkritikalität“ eingegangen werden. Dazu gehört eine grundsätzliche Erklärung der Begrifflichkeiten sowie der Methodik zur Bewertung der Ressourceneffizienz eines Produktes. Im Anschluss erfolgen Beschreibungen zur Kritikalität von Rohstoffen und zu deren Quantifizierung auf Basis aktueller Berechnungsansätze.

2.1.1 Ressourceneffizienz

Der Begriff „Ressourceneffizienz“ definiert sich im Allgemeinen als das Verhältnis aus Wertschöpfung und dem dafür aufzubringenden Ressourceneinsatz [42]. Unter Wertschöpfung wird der Verdienst des betrachteten Produkts bzw. des Funktionssystems verstanden [42]. Er stellt eine subjektive Kategorie dar und kann sich sowohl monetär, als auch durch physikalische Parameter (wie z.B. der Übertragung von Energie) oder den technischen Nutzen eines Produkts ausdrücken [42, 43]. Die VDI-Richtlinie 4800 konkretisiert den Nutzen als quantifizierbare ökonomische oder technische Größe, welche durch Funktionen (Produktsysteme bestehend aus Gütern, Dienstleistungen oder deren Kombination) abgebildet wird [43, 44]. Der aufzubringende Ressourceneinsatz stellt den Einsatz von natürlichen Ressourcen dar, der nötig ist, um eine bestimmte Handlung auszuüben oder einen bestimmten Prozess zu realisieren [42, 43]. Gemäß Gleichung 2.1 kommt es zu einer Steigerung der Ressourceneffizienz (RE), wenn der gleiche Nutzen mit geringerem Aufwand erstellt bzw. bei gleichbleibendem Aufwand ein höherer Nutzen erzielt wird [43, 45].

$$RE = \frac{\text{Nutzen}_{(\text{Produkt, Funktion, funktionelle Einheit})}}{\text{Aufwand}_{(\text{Einsatz natürlicher Ressourcen})}} \quad (2.1)$$

Bei der Ressourceneffizienzbetrachtung steht also weniger das Bezugsobjekt (Produkt), sondern vielmehr die Kombination aus erbrachtem Nutzen (bzw. der Funktion) und dem Einsatz natürlicher Ressourcen im Vordergrund [43]. Der Ressourcenbegriff wird je nach wissenschaftlicher Disziplin unterschiedlich definiert [44]. Die VDI-Richtlinie 4800 gruppiert natürliche Ressourcen entsprechend der Einteilung der Europäischen Kommission [14, 43, 44, 46], wonach diese als solche verstanden werden, die Bestandteil der Natur sind. Dazu zählen regenerative und nicht-regenerative Primärrohstoffe, physischer Raum (Fläche), Umweltmedien (Boden, Wasser, Luft), strömende Ressourcen (z.B. Erdwärme, Gezeiten-, Wind-, und Sonnenenergie), Biomasse sowie Ökosystemleistungen [43]. Als regenerative

und nicht-regenerative Primärrohstoffe werden alle Stoffe verstanden, die im Naturzustand aus ihrer natürlichen Quelle zu ökonomischen Zwecken entnommen werden [43]. Zu den nicht-regenerativen Rohstoffen gehören mineralische Ressourcen, wie bspw. Erze, Industrieminerale, Steine und Erden oder Energieressourcen, wie die fossil-organischen Energieträger Kohle, Erdöl und Erdgas [43]. Sie werden auch als abiotische Rohstoffe bezeichnet, da sie sich nicht innerhalb menschlicher Zeiträume erneuern [47]. In der Ressourcenökonomie wird auch von *erschöpfbaren natürlichen Ressourcen* gesprochen, da die natürliche Erneuerungszeit dieser Rohstoffe jenseits ihrer ökonomischen Relevanz liegt [48]. Regenerative bzw. biotische Rohstoffe können hingegen nach ihrer Nutzung prinzipiell wieder dem Produktionsprozess zugeführt (rezykliert) werden [47, 48]. Dazu zählen neben den Nahrungs- bzw. Futtermitteln, Biomasse und den genannten Umweltmedien auch mineralische und metallische Rohstoffe [44, 47, 48]. Die aus Primärrohstoffen gewonnenen Abfälle oder Rückstände werden als Sekundärrohstoffe bezeichnet [43]. Sie können die gleichen Qualitätsanforderungen und damit auch die Funktion eines Primärrohstoffs erfüllen, sind aber nicht Bestandteil der Natur und stellen in diesem Sinne keine natürliche Ressource dar [43]. Ziel ist es, einen ewigen Rezyklierungskreislauf von mineralischen, metallischen und Energieressourcen zu schaffen, ohne dass dabei wie gegenwärtig erschöpfbare, also nicht-regenerative, Energieressourcen zur Wertschöpfung eingesetzt werden müssen [49]. Wenngleich Schwund oder die weite räumliche Verteilung von Rohstoffen deren Rezyklierung in der Vergangenheit erschwert oder sie aus ökonomischer Sicht uninteressant gemacht haben [48], so nimmt angesichts des steigenden Ressourcenverbrauchs die Notwendigkeit einer nachhaltigen Ressourcennutzung gegenwärtig deutlich zu [50], weswegen die Entwicklung und Anwendung von Rezyklierungsmaßnahmen nun auch zunehmend im Rahmen von Forschungsvorhaben forciert wird. So stellt bspw. die Entwicklung von neuen Rezyklierungsstrategien zur Aufbereitung und Wiederverwertung von metallischen Schleifabfällen in der metallverarbeitenden Industrie ein aktuelles Beispiel von gegenwärtig anvisierten Forschungsansätzen in diesem Kontext dar [51].

Die quantitative Messung der Ressourceneffizienz auf Produktebene basiert auf sogenannten Ressourcennutzungs- und Wirkungsindikatoren [42, 44]. Ressourcennutzungsindikatoren stellen bspw. die bereits genannte VDI-Richtlinie 4800 oder die Methode der Materialintensität pro Serviceeinheit (MIPS) dar [42, 52]. Generell existiert eine Vielzahl von Ressourcennutzungsindikatoren, die bspw. in [44] zusammengefasst werden. Sie basieren auf Wirkungsindikatoren, die wiederum einzelne Wirkkategorien repräsentieren. Diese werden als Bausteine zusammengefügt und bilden so die Bewertungsgrundlage für den Einsatz von natürlichen Ressourcen [42, 43]. Die Wirkungsindikatoren stellen Faktoren oder quantitative Größen dar, die auf Berechnungsmodellen basieren [43]. Als Beispiel sei an dieser Stelle der in der VDI-Richtlinie 4600 beschriebene kumulierte Energieaufwand (KEA, [53]) genannt, der gemäß [43] zur Bewertung der Kategorie „Energie“ zulässig ist. Die größte Herausforderung bei der Messung der Ressourceneffizienz besteht darin, einen geeigneten Ressourcennutzungsindikator für die jeweilige Problemstellung zu finden [44]. Abhilfe kann hierbei die in [44] vorgeschlagene Systematisierung von Ressourcennutzungsindikatoren leisten, welche durch die Implementierung einer Lebenszyklus-Einfluss-Bewertung (engl. Life Cycle Impact Assessment, LCIA) [54] durchgeführt wurde [44]. Sie kann die Evaluation von geeigneten Indikatoren für spezifische Problemstellungen erleichtern [44]. Allerdings besteht gegenwärtig das Problem, dass nicht alle Ressourcenkategorien in den Indikatoren abgedeckt werden und zudem Wirkungsabschätzungsmethoden wie LCIA nur auf wenigen Charakterisierungsfaktoren einzelner Ressourcen basieren [42, 44]. Diese sind jedoch nötig, um

die Ressourceneffizienz auch im Sinne der Nachhaltigkeit bewerten zu können. Erfolgt die Bewertung der Ressourceneffizienz nur auf Basis einer Kenngröße (z.B. Masse der eingesetzten Rohstoffe), so werden die Ergebnisse nur von dieser einen beeinflusst, was vor dem Hintergrund der Komplexität einer Fragestellung wie der Ressourceneffizienz nicht repräsentativ ist [42]. Im Sinne einer Nachhaltigkeitsbewertung müssen also auch soziale, ökologische und ökonomische Aspekte in die Betrachtung einbezogen werden. Darunter fallen die mit dem Abbau und der Nutzung von Ressourcen zusammenhängenden Umweltauswirkungen oder die Verfügbarkeit der jeweiligen Ressource, welche unter Berücksichtigung ihres gegenwärtigen und zukünftigen Bedarfs betrachtet werden muss [42]. Eine Methode die alle genannten Faktoren in die Bewertung einbezieht, ist die sogenannte „ESSENZ-Methode“ [42]. Sie stellt einen neueren Ansatz zur Messung der Ressourceneffizienz dar und wurde in Anlehnung an die in DIN EN ISO 14044 [55] beschriebene Ökobilanzmethodik entwickelt [42]. Dabei handelt es sich um ein Verfahren zur systematischen Analyse der Umweltauswirkungen entlang des Lebenswegs eines Produkts, angefangen von der Produktgewinnung über die Herstellung und Nutzungsphase bis hin zur Entsorgung [42, 55]. Die Bewertung der Ressourceneffizienz über die ESSENZ-Methode erfolgt im Gegensatz zur MIPS-Methode ganzheitlich, was bedeutet, dass auch Dimensionen wie „Umweltauswirkungen“, „Gesellschaftliche Akzeptanz“ und „Verfügbarkeit“ berücksichtigt werden [42]. Letztere untergliedert sich zusätzlich in die Teildimensionen „Physische und sozio-ökonomische Verfügbarkeit“ [42]. Die quantitative Messung der Ressourceneffizienz eines Produkts ist grundsätzlich sehr komplex, da dafür eine Vielzahl von Einflussgrößen zu berücksichtigen sind. Da im Rahmen dieser Arbeit die Schonung von sogenannten „kritischen“ Elementen anvisiert wird, soll im nachfolgenden Abschnitt auf die Dimension „Verfügbarkeit“ als Teil der Ressourceneffizienzbewertung detailliert eingegangen werden.

2.1.2 Rohstoffkritikalität und Versorgungssicherheit

Rohstoffe werden als „kritisch“ deklariert, wenn sie eine hohe ökonomische oder sicherheitspolitische Relevanz besitzen und gleichzeitig einem vergleichsweise hohen Risiko für Versorgungsunterbrechungen unterliegen [50, 56, 57]. Die Kritikalität eines Rohstoffs ist eine subjektive Größe, da sie in Abhängigkeit der Ressourcenvorkommen und den Rohstoffbedürfnissen eines Landes oder einer Region variieren kann [50, 58]. Die Evaluation von kritischen Rohstoffen auf Basis ihres Versorgungsrisikos rückte in den letzten Jahren verstärkt in den Mittelpunkt vieler Organisationen [14, 46, 57, 59, 60]. Das U.S. National Research Council führte im Jahr 2008 eine umfassende Studie zu diesem Thema durch [57, 61]. Die Europäische Kommission entwickelte im Rahmen ihrer formulierten Rohstoffstrategie [14, 17] eine Methodik zur Kritikalitätsbewertung und veröffentlichte auf Basis dieser in den Jahren 2011, 2014 und 2017 Listen von kritischen Elementen (engl. Critical Raw Materials, CRM) für die Europäische Union (EU) [14, 18, 20, 46, 62]. Analog dazu fasste die Deutsche Rohstoffagentur (DERA) im Jahr 2019 im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie potenzielle Beschaffungsrisiken von Rohstoffen für den Standort Deutschland in ihrer DERA-Rohstoffliste 2019 zusammen [60].

Allgemein herrscht Übereinstimmung darin, dass eine Ressourcenknappheit die ökonomische Entwicklung eines Landes behindern kann. Dennoch erscheint eine einheitliche und unmissverständliche Definition von „kritisch“ nicht trivial, da einige Rohstoffe für bestimmte Regionen eine höhere Relevanz als andere aufweisen und deshalb in ihrer Kritikalität unterschiedlich bewertet werden [57]. Seitens der

EU werden kritische Elemente als solche bezeichnet, die eine hohe ökonomische Relevanz besitzen und zugleich anfällig für Versorgungsschwierigkeiten sind [46]. Eine hohe ökonomische Relevanz versteht sich hierbei so, dass ein Rohstoff fundamental für das Schaffen und den Erhalt von Arbeitsplätzen ist, welche im Falle einer nicht-adäquaten Substitution verloren gehen würden [57]. Die Anfälligkeit für Versorgungsschwierigkeiten beschreibt hingegen ein hohes Risiko für Lieferengpässe oder für ein unzureichendes Rohstoffangebot, welches nicht ausreicht, um die Nachfrage der EU zu decken [57]. Für die Kategorisierung von Rohstoffen in „kritisch“ und „unkritisch“ muss ein gewisser Schwellenwert für das *Versorgungsrisiko* und die *ökonomische Relevanz* überschritten werden [46, 57]. Dafür ist eine quantitative Definition dieser Dimensionen nötig. Aus diesem Grund entwickelte die EU-Kommission eine Methodik, mit der Wirkzusammenhänge verschiedener Einflussgrößen auf das Versorgungsrisiko und die ökonomische Relevanz von Rohstoffen quantitativ erfasst werden können [46, 57]. Für die Bewertung des Versorgungsrisikos (engl. Supply Risk, SR) eines Rohstoffs stellen demnach die globale Konzentration, die politischen Stabilität des Abbaulandes und der Einsatz von Sekundärrohstoffen wesentliche Kriterien dar [46, 57]. Gleichung 2.2 gibt den formelmäßigen Zusammenhang dieser Einflussgrößen wider [46]:

$$SR = HHI_{WGI} \cdot (1 - EoL_{RIR}) \cdot SI \quad (2.2)$$

Darin steht der Faktor HHI für den Herfindahl-Hirschman Index (Maß für die globale Rohstoffkonzentration), WGI für den World Governance Index (Maß für die politische Stabilität eines Landes), EoL_{RIR} für die Recyclingquote (engl. End-of-Life Recycling Input Rate) und SI für einen sogenannten Substitutions-Index (bezieht sich auf Rohstoffe, die bewiesen durch andere ersetzt werden können) [46, 57]. Aus Gleichung 2.2 geht hervor, dass die Substitution von Rohstoffen potenzielle Konsequenzen im Falle von Versorgungsengpässen kompensiert und dadurch das Versorgungsrisiko verringert [16, 46, 57]. Die ökonomische Rohstoffrelevanz für die EU ergibt sich demgegenüber aus dem EI-Indikator (engl. Economic Importance, EI), der sich auf potenzielle Konsequenzen für den Fall einer unzureichenden Rohstoffversorgung der EU bezieht [46, 57]. Dieser berechnet sich gemäß Gleichung 2.3 [46, 57]

$$EI = \sum_s (A_s \cdot Q_s) \quad (2.3)$$

wobei A die Nachfrage eines Rohstoffes und Q den Bruttomehrwert für die Industrie bzw. eines Industrie-Sektors s darstellt [16, 46, 57]. Bei Gleichung 2.2 und 2.3 handelt es sich um die ursprünglich von der EU-Kommission im Jahr 2011 aufgestellten Wirkzusammenhänge. Die Berechnung des Versorgungsrisikos ist hierbei sehr simplifiziert, da sie im Wesentlichen von der weltweiten Rohstoffkonzentration bestimmt wird. In der Realität spielen jedoch neben der globalen Rohstoffkonzentration auch andere Faktoren, wie bspw. der globale Rohstoffhandel auf dem Weltmarkt, Lieferverträge oder der Zustand der Lieferketten eine entscheidende Rolle. Ferner wird bei der Risikobewertung gemäß Gleichung 2.2 angenommen, dass die Rohstoffversorgung ausschließlich von einzelnen Abbauländern abhängt, obwohl die EU auch von mehreren Lieferländern Rohstoffe beziehen kann, deren Angebot sich vom globalen Markt unterscheidet [57]. Auch erscheint ein Rohstoffimport aus außereuropäi-

schen Ländern in die EU nicht immer zwingend notwendig, da Rohstoffe unter Umständen auch aus dem europäischen Raum stammen können [57]. Aus diesem Grund wurde seitens der EU der Berechnungsansatz für das Versorgungsrisiko (s. Gleichung 2.2) im Rahmen der CRM-Liste 2017 um weitere Einflussgrößen, wie z.B. die Importabhängigkeit oder Vertragsregelungen der EU, ergänzt. Gleichung 2.4 zeigt den überarbeiteten Berechnungsansatz gemäß [16, 62].

$$SR = \left[(\text{HHI}_{\text{WGI},t})_{\text{GS}} \cdot \frac{\text{IR}}{2} + (\text{HHI}_{\text{WGI},t})_{\text{EU}_{\text{sourcing}}} \left(1 - \frac{\text{IR}}{2} \right) \right] \cdot (1 - \text{EoL}_{\text{RIR}}) \cdot \text{SI}_{\text{SR}} \quad (2.4)$$

Der HHI_{WGI} -Faktor differenziert nun zwischen der globalen Rohstoffversorgung (engl. Global Supply, GS) und dem innereuropäischen Rohstoffangebot ($\text{EU}_{\text{sourcing}}$) und es wird bei Verwendung des WGI-Faktors ein Handelsparameter t (engl. Trade Parameter Adjusting WGI) hinzugezogen ($\text{HHI}_{\text{WGI},t \text{ GS oder EU}_{\text{sourcing}}} = \sum_c (\text{S}_c^2) \cdot \text{WGI}_c \cdot t_c$) [16, 62]. Darüber hinaus wird nun die Importabhängigkeit der EU (engl. Import Reliance, IR) über den Parameter IR repräsentiert, welcher sich aus dem Im- und Exportvolumen und des inländischen Produktionsvolumens zusammensetzt ($\text{IR} = \frac{\text{Import} - \text{Export}}{\text{Inlandsproduktion} + \text{Import} - \text{Export}}$) [16, 62]. Neben der Berechnung des Versorgungsrisikos, wurde auch die Berechnung des EI-Parameters um den Substitutions-Index SI ergänzt, was darin begründet liegt, dass nicht nur das Versorgungsrisiko, sondern auch die ökonomische Relevanz eines Rohstoffs durch seine Rezyklierbarkeit (bzw. seine Rezyklierungsquote) bestimmt wird (s. Gleichung 2.5) [16, 62].

$$\text{EI} = \sum_s (\text{A}_s \cdot \text{Q}_s) \cdot \text{SI}_{\text{EI}} \quad (2.5)$$

Gleichung 2.4 und 2.5 stellen also die aktuellen Berechnungsansätze zur Quantifizierung des Versorgungsrisikos und der ökonomischen Relevanz von Rohstoffen für die EU dar. Anhand dieser errechnete die EU-Kommission auf Basis von Rohstoffverfügbarkeitsdaten der Jahre 2012 bis 2017 rohstoffspezifische SR- und EI-Faktoren, welche in der aktuellsten CRM-Liste aus dem Jahr 2017 zusammengefasst sind [62]. Ein Rohstoff wird dabei als „kritisch“ bezeichnet, wenn sein SR-Wert $\geq 1,0$ und sein EI-Wert $\geq 2,8$ liegt [62]. Somit gilt: Je höher der SR-Wert, desto kritischer ist ein Rohstoff. Vor diesem Hintergrund zeigt Tabelle 1 die aus [62] entnommenen Bewertungsfaktoren (SR, EI) von ausgewählten Rohstoffen bzw. Elementen, die üblicherweise in Stahllegierungen zu finden sind. Aus dieser Zusammenstellung zählen die Elemente Niob, Wolfram, Kobalt, Vanadium und Silizium zu den kritischen Elementen, wobei Niob mit $\text{SR}_{\text{Nb}} = 3,1$ den höchsten und Silizium mit $\text{SR}_{\text{Si}} = 1,0$ den niedrigsten SR-Faktor besitzt. Die Elemente Wolfram, Kobalt und Vanadium liegen hingegen auf einem vergleichbaren Kritikalitätsniveau ($\text{SR}=1,6-1,8$, s. Tabelle 1). Die SR-Faktoren geben also Aufschluss über das Versorgungsrisikos eines Elementes für die EU. Was in der Literatur bislang nicht beschrieben wird, ist die Einschätzung des Versorgungsrisikos einer gesamten Legierung. Diese ist jedoch gerade vor dem Hintergrund einer Optimierung von Werkstoffen unter Berücksichtigung des Ressourceneinsatzes elementar für die Erarbeitung von neuen Legierungskonzepten. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit ein sogenannter Kritikalitätsfaktor (K) eingeführt (s. Gleichung 2.6):

$$K_i = \sum SR_j \cdot c_j \quad (2.6)$$

Darin stellt SR den Faktor für das Versorgungsrisiko (s. Tabelle 1) nach Gleichung 2.4 und c die Konzentration (in Ma.-%) eines Legierungselementes j in einer Legierung i dar. Die Summe der Einzelprodukte der elementspezifischen Risikofaktoren ergibt einen Gesamtwert, welcher repräsentativ für die Versorgungssicherheit der gesamten Legierung ist. Es gilt also: Je höher der Kritikalitätsfaktor, umso höher ist das Versorgungsrisiko einer Legierung. Wenngleich es sich dabei um eine vereinfachte Betrachtungsweise der Rohstoffkritikalität handelt, so erlaubt der K-Wert einen direkten Vergleich von Legierungen und bietet daher die Möglichkeit, die Kritikalität als Entwicklungskriterium in die Legierungskonzeptionierung miteinzubeziehen.

2.2 Schmelzmetallurgische Fertigung

In dieser Arbeit werden schmelzmetallurgisch hergestellte Werkstoffe fokussiert. Hierbei handelt es sich um hochlegierten nichtrostenden Stahlguss, welcher bei niedriger ($T < 350\text{ °C}$) und erhöhter Temperatur ($T = 600\text{--}800\text{ °C}$) eingesetzt wird. Die schmelzmetallurgische Verfahrensrouten, bspw. über Strang-, Block- oder Schleuderguss, stellt die klassische Herstellungsmethode von Stählen dar. Hierbei wird Stahl ausgehend vom schmelzflüssigen Zustand durch Unterkühlung der Schmelze in einen festen Zustand überführt. Hochlegierte Stähle weisen dabei aufgrund ihres hohen Legierungsgehaltes eine höhere Anfälligkeit für ausgeprägte Konzentrationsunterschiede von Legierungselementen (LE) bzw. Seigerungen auf. Nachfolgend wird der Einfluss der Erstarrung auf die Gefügeentwicklung, die Entstehung von Seigerungen sowie die damit verbundenen Diffusionsvorgänge von LE behandelt.

2.2.1 Erstarrung

Die Erstarrung bzw. Kristallisation von Schmelzen kennzeichnet den Übergang eines Systems aus dem ungeordneten in einen geordneten Zustand. Damit dieser Phasenübergang stattfindet, ist eine Triebkraft nötig, die durch Unterkühlung der Schmelze generiert wird. Durch diese bilden sich Festkörperkeime, die eine niedrigere freie Enthalpie bzw. Gibbs-Energie G als die Schmelze besitzen und deshalb die thermodynamische Gleichgewichtsphase darstellen. Mit zunehmender Unterkühlung nimmt die Gibbs-Energie der Keime g_{fk} weiter ab. Damit sie wachsen können muss eine neue Oberfläche geschaffen werden, für die eine Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergie γ_{fk} aufgebracht werden muss. Diese wirkt der Umwandlungsenergie entgegen, so dass für die Bildung eines ideal-kugeligen Keims eine Keimbildungsarbeit ΔG_K gemäß Gleichung 2.7 aufgebracht werden muss [63]:

$$\Delta G_K = \frac{16\pi\gamma_{fk}^3}{3(\Delta g_{fk})^2} \quad (2.7)$$

Eine kugelige Keimmorphologie bildet sich dabei nur wenn der Keim die Möglichkeit eines gleichmäßigen Wachstums in alle Raumrichtungen besitzt. Da dies in der Natur jedoch nicht den Regelfall darstellt, besitzen Keime meist eine polyedrische Struktur [64]. Um unter Abnahme der Gibbs-Energie weiter wachsen zu können, müssen stabile Keime einen kritischen Radius $r_K = -\frac{\gamma_{fk}}{\Delta g_{fk}}$ überschreiten,

da sie sich ansonsten bei einem Radius $r < r_K$ wieder auflösen, obwohl es sich um die thermodynamisch stabilere Phase handelt [63].

Grundsätzlich können sich Keime sowohl direkt in der Schmelze, als auch an Grenzflächen bilden. Ersteres beschreibt den Vorgang der homogenen Keimbildung, für die allerdings eine sehr hohe Unterkühlung notwendig ist [63]. Daher tritt dieser Fall in technischen Erstarrungsvorgängen kaum auf. In der Regel beginnt die Erstarrung an bereits vorhandenen Oberflächen, wie bspw. der Kokillenwand, da dort der Betrag der Grenzflächenenergie geringer und somit die Keimbildung energetisch begünstigt ist [63]. Ähnlich zur Kokillenwand wirken auch Fremdkristalle, die bspw. als Verunreinigung in der Schmelze vorliegen, sowie andere Inhomogenitäten wie Korngrenzen, Versetzungen und weitere Gitterdefekte [63]. Der Vorgang der Keimbildung an bereits vorhandenen Grenzflächen wird als heterogene Keimbildung bezeichnet und tritt bei fast allen Erstarrungsvorgängen technisch wichtiger Werkstoffe auf. Zur vollständigen Erstarrung der Schmelze von Legierungen muss zunächst ein Zweiphasengebiet, bestehend aus Festkörper und Schmelze, durchlaufen werden. Aus der Gleichgewichtsbedingung folgt, dass beide Phasen unterschiedliche Zusammensetzungen in Abhängigkeit der Temperatur aufweisen müssen [63]. Die Einstellung der Gleichgewichtszusammensetzungen findet in der Schmelze über Konvektion und Diffusion von LE statt [63]. Für die Kristallisation ist daher neben dem Wärmefluss, auch die Diffusion in der Schmelze und im Festkörper entscheidend. Dabei sei zu erwähnen, dass dies nur für die Annahme einer ideal-homogenen Verteilung von Legierungselementen in der Schmelze und einer Wärmeabfuhr über den Festkörper gilt [63].

Für den Fall, dass die Diffusion im Kristall und in der Schmelze nicht eingeschränkt, sondern sehr schnell stattfindet ($D_K = \infty$, $D_S = \infty$), dann besitzen beide Phasen zu jedem Zeitpunkt aufgrund des vollständigen Konzentrationsausgleichs ihre Gleichgewichtszusammensetzung entsprechend des Phasendiagramms [63, 65]. Die Erstarrung erfolgt also im thermodynamischen Gleichgewicht, so dass die Zusammensetzung des Kristalls über die Hebelregel (s. Gleichung 2.8) bestimmt werden kann [65].

$$C_K = \frac{k \cdot C_0}{(k - 1) \cdot f_K} \quad (2.8)$$

Hierin sind C_K die Zusammensetzung bzw. f_K der Anteil des Festkörpers, k der Verteilungskoeffizient ($k = C_K/C_S$) und C_0 die globale chemische Zusammensetzung der Schmelze. Daraus wird deutlich, dass die Zusammensetzungen beider Phasen reversibel sind und allein von der Temperatur abhängen [66]. Tatsächlich liegen in der Schmelze und im Kristall unterschiedliche Diffusionsbedingungen vor, so dass in der Realität die gleichgewichtsnahe Erstarrung kaum stattfindet. Daher werden nachfolgend zwei Grenzfälle hinsichtlich der Diffusionsbedingungen behandelt.

Das erste Modell beschreibt den Fall, dass die Diffusion im Kristall sehr langsam und in der Schmelze sehr schnell stattfindet ($D_K = 0$, $D_S = \infty$). Hierbei stellt sich in der Schmelze durch Diffusion und Konvektion stets die bei entsprechender Temperatur stabile Gleichgewichtszusammensetzung ein [65]. Im Gegensatz dazu, bleibt die Konzentration des bei einer bestimmten Temperatur gebildeten Festkörpers aufgrund der langsamen Diffusion mit abnehmender Temperatur konstant [65]. Dies führt dazu, dass sich die Konzentration der Schmelze entsprechend $C_S = C_S^*$ ändert [65]. An der Phasengrenze stellt sich die jeweilige Gleichgewichtskonzentration $C_K = k \cdot C_S^*$ ein, so dass mit fortschreitender Erstarrung die Konzentration in der Restschmelze gleichmäßig zunimmt [65]. Im erstarrten Festkörper lässt sich somit ein Konzentrationsprofil zwischen zuerst und zuletzt erstarrenden Kristallen erken-

nen. In diesem Fall können die Anteile von Festkörper und Schmelze nicht länger vereinfacht über die Hebelregel bestimmt werden [65]. *Gulliver* entwickelte daher Anfang der 1920er Jahre auf Basis der Hebelregel erstmalig einen Ansatz zur Ermittlung der Konzentration im Festkörper, welcher von *Scheil* im Jahr 1942 neu formuliert wurde [65, 67]. Demnach ergibt sich die Konzentration des Kristalls gemäß Gleichung 2.9 zu:

$$C_K^* = k \cdot C_0 \cdot (1 - f_K)^{k-1} \quad (2.9)$$

Auf das Modell nach Scheil wird im Abschnitt 2.2.2 im Kontext der Entstehung von Seigerungen näher eingegangen. Findet sowohl im Kristall, als auch in der Schmelze keine Diffusion statt ($D_K = 0$, $D_S = 0$), dann reichern sich Legierungselemente an der Erstarrungsfront innerhalb eines schmalen Bereiches δ an, während in entfernten Bereichen die Schmelze weiterhin ihre ursprüngliche Zusammensetzung C_0 behält [65]. An der Erstarrungsfront kann die Schmelze aber nur eine begrenzte Konzentration an Legierungselementen C_2 aufnehmen, da dann ein Kristall mit der Konzentration C_0 erstarrt, wodurch die Konzentration in der Schmelze exponentiell auf C_0 abfällt [65, 68]. Der kurzzeitige Konzentrationsaufstau an der Erstarrungsfront führt dazu, dass trotz steigendem Temperaturgradienten die Liquidustemperatur lokal unter die globale Gleichgewichts-Liquidustemperatur der Schmelze fällt. Dadurch wird die zu Beginn planare Erstarrungsfront instabil und wächst nun unregelmäßig in Gebiete der Schmelze hinein, die kälter als die Gleichgewichts-Liquidustemperatur sind [65]. Dieser zusammensetzungsbedingte Temperaturabfall wird als konstitutionelle Unterkühlung bezeichnet und ist der wesentliche Grund dafür, dass in Legierungen aus einer planaren Erstarrungsfront zunächst Zellen und bei weiterer Unterkühlung Dendriten gebildet werden [65, 68]. Mit steigender Erstarrungsgeschwindigkeit gehen die immer feiner werdenden Dendriten schließlich in globulitisch-dendritische Kristalle über [65, 68].

Dendritische Erstarrung

Dendriten bilden sich unter der Annahme eines unbehinderten Wachstums in der Schmelze aus [65]. Der Hauptast (Primärdendrit) sowie die Zweige (Sekundär- bzw. Tertiärdendriten) entsprechen kristallographischen Richtungen bevorzugten Wachstums [68]. Die Konzentration eines Legierungselementes an der Erstarrungsfront wird durch den Zusammenhang nach *Gibbs-Thomson* beschrieben (s. Gleichung 2.10) [65]

$$c = c_\infty + l_c \cdot K \quad (2.10)$$

wobei c_∞ die Konzentration an einer (un-)gekrümmten Grenzfläche, l_c die kapillare Länge und K die Krümmung der Dendritenspitze sind. Zu den wichtigsten Gefügemerkmalen bei der gerichteten Erstarrung zählen der Radius der paraboloiden Dendritenspitze R , der Primärabstand λ und der Sekundärdendritenarmabstand λ_a (s. Abbildung 4) [65]. Diese werden vor allem durch die vorliegenden Prozessparameter, wie dem Temperaturgradienten und der Erstarrungsgeschwindigkeit beeinflusst [65]. Die Dendritenspitze entsteht nur an der Erstarrungsfront und beeinflusst je nach Radius die Ausbildung des Gefüges. Der Primärabstand λ definiert sich als Abstand zwischen zwei gerichtet erstarrten

Dendriten [65]. Der Dendritenarmabstand λ_a gehört daher zu den wichtigsten Parametern, da sich aus ihm die lokale Erstarrungs- bzw. Abkühlgeschwindigkeit v abschätzen lässt [65]. So gilt der Zusammenhang $\lambda_n \sim \frac{1}{\sqrt{v}}$ [25]. Daraus folgt: Je langsamer die Erstarrungsgeschwindigkeit, desto größer ist der Dendritenarmabstand und folglich auch der interdendritische Raum. Um einen Konzentrationsausgleich bei einer Wärmebehandlung (bspw. Diffusionsglühen) zu erreichen, sollte daher λ_a möglichst klein bzw. die Erstarrungsgeschwindigkeit möglichst hoch sein [25].

Wie hoch die Konzentrationsunterschiede zwischen dem Dendritenzentrum und dem interdendritischen Raum sind, hängt nicht nur vom Temperaturgradienten, sondern auch vom Verteilungskoeffizienten $k = C_K/C_S$ der LE in der Schmelze ab [65]. Dieser gibt an, wie stark ein Legierungselement zu Seigerungseffekten neigt. Bei $k > 1$ reichern sich Legierungselemente im Dendriten an [65]. Bei $k < 1$ entsprechend umgekehrt in der Schmelze bzw. nach der Erstarrung im interdendritischen Raum. Bei $k = 1$ liegen in Schmelze und Mischkristall gleiche Löslichkeiten für Legierungselemente vor, so dass in diesem Fall keine Seigerungseffekte auftreten [65]. Der Kehrwert des Verteilungskoeffizienten wird auch als Seigerungskoeffizient bezeichnet und verhält sich umgekehrt proportional zum Verteilungskoeffizienten. Elemente wie Mo, Ti, V und Cr mit Seigerungskoeffizienten $k^{-1} \gg 1$ neigen verstärkt zur Anreicherung in der Schmelze bzw. im interdendritischen Raum, während sich Elemente wie Si, Co und Ni mit einem Seigerungskoeffizienten $k^{-1} < 1$ primär im Dendriten anreichern [69]. Ihre Konzentration nimmt mit fortschreitender Erstarrung in der Schmelze ab.

2.2.2 Makro- und Mikroseigerungen

Seigerungen lassen sich grundsätzlich als eine lokale Anreicherung von Legierungselementen beschreiben, die aus der unvollständigen Gleichgewichtseinstellung der Schmelze resultieren [65]. Hierbei wird zwischen Makro- und Mikro- seigerungen unterschieden [65, 70]. Unter Makro- seigerungen werden im Allgemeinen Konzentrationsunterschiede zwischen Rand und Kern eines Erstarrungsquerschnitts verstanden [25]. Darunter fallen die beim Strangguss bekannte „Mittellinienseigerung“, die aus der gerichteten Erstarrung von Rand in Richtung Kern resultiert [25]. Sie lassen sich aufgrund der weiten Diffusionswege nicht beseitigen [71]. Im Gegensatz zu diesen blockartigen Seigerungen, beziehen sich Mikro- seigerungen auf Seigerungseffekte auf mikrostruktureller Ebene und beschreiben lokale Konzentrationsunterschiede im Bereich einzelner Körner [25, 65]. Sie lassen sich in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten der Legierung durch Diffusionsglühen annähernd homogenisieren, wobei eine vollständige Homogenisierung meist nicht in technisch sinnvollen Zeiten erreicht wird [72]. Der Grund für die Präsenz von Seigerungen sind Umverteilungsprozesse von LE während der Erstarrung. Wie bereits im Abschnitt 2.2.1 erwähnt, erstarren Legierungen aufgrund einer instabilen Erstarrungsfront dendritisch, wobei sich gemäß des Scheil-Modells ein Konzentrationsgradient zwischen zuerst und zuletzt erstarrtem Keim einstellt. Für den Fall einer gerichteten Erstarrung wächst also der Dendrit senkrecht in die konstitutionell unterkühlte Zone [65]. Aufgrund der nicht-stattfindenden Diffusion im Festkörper nimmt mit fortschreitender Erstarrung bei einer Legierung mit einem Verteilungskoeffizienten $k < 1$ die Konzentration an LE in der Schmelze entsprechend einer planaren Erstarrungsfront stetig zu [65]. Die Dendritenspitze weist also immer eine höhere Konzentration (die der Schmelze) als der Dendritenzentrum auf [65]. Abbildung 4 veranschaulicht dies anhand eines Volumenelementes der Dendritenspitze in der Schmelze.

Mit fortschreitender Erstarrung reichert sich die Schmelze immer weiter an LE an. Bedingt durch den zunehmenden Festkörperanteil verbleibt die Schmelze mit fortschreitender Erstarrung in den Zwischenräumen der Dendritenarme (interdendritischer Raum), die aufgrund der stetigen Anreicherung eine deutlich höhere LE-Konzentration als die umgebenden Dendritenarme aufweisen [65]. Wird infolge des Temperaturabfalls die Löslichkeitsgrenze von Elementen, wie bspw. Cr, Mo, C und N in der Schmelze erreicht, so werden Karbide und/oder Nitride aus der Schmelze ausgeschieden. Findet dies zum Ende der Erstarrung statt, so zerfällt die Schmelze gleichzeitig in die Festphase der Matrix und Karbide bzw. Nitride und erstarrt dadurch netzwerkartig bzw. eutektisch [25, 65]. Umgekehrt können sich Hartphasen auch im Vorfeld als Primärausscheidung bilden, wobei Karbide dieser Art meist eine blockige Morphologie aufweisen [66].

Das Modell nach Scheil stellt einen gängigen Ansatz zur Berechnung von Seigerungeffekten dar und wird häufig zur Ermittlung von Erstarrungssequenzen und Berechnung von Verteilungskoeffizienten einzelner LE angewendet [73]. Allerdings handelt es sich dabei um eine vereinfachte Betrachtung von Seigerungsvorgängen, da hier Rückdiffusionsprozesse von LE im Festkörper grundsätzlich ausgeschlossen werden. Dieser Fall ist insbesondere für interstitiell gelöste Elemente, wie z.B. C und N, von Interesse, da sie aufgrund ihrer Lage im Kristallgitter eine höhere Diffusivität als substituiert gelöste Elemente besitzen. Letztere müssen für ihren Platzwechsel im Kristallgitter über Leerstellen diffundieren und bewegen sich dadurch deutlich langsamer als Elemente, die im Zwischengitter diffundieren können [25, 64, 74]. In diesem Fall erfolgt die Erstarrung lokal nicht mehr gemäß des Scheil-Ansatzes, sondern eher entsprechend des absoluten Gleichgewichts, so dass der Scheil-Ansatz streng genommen nicht mehr zulässig ist [65]. *Brody und Flemings* entwickelten für diesen Zwischenbereich im Jahr 1966 ein Modell, in dem nicht nur die Rückdiffusion von LE im Festkörper, sondern auch der Sekundärdendritenarmabstand über die Fourier-Kennzahl explizit berücksichtigt wird [65, 75]. Im Gegensatz zum Scheil-Modell, wird hierbei die Diffusion im Festkörper nicht gänzlich ausgeschlossen, sondern als konstant angenommen [75, 76]. Die Diffusionsgeschwindigkeit in der Schmelze bleibt hingegen ausreichend hoch, so dass auch nach diesem Modell ein Konzentrationsaufstau an der Phasengrenze nicht stattfindet ($D_S = \infty$, $D_K = \text{konst.}$) [65, 75]. Demnach ergibt sich die Zusammensetzung des Festkörpers nach Gleichung 2.11 zu:

$$c_S^* = k \cdot c_0 [1 - (1 - 2k\alpha) \cdot f_K] \frac{k - 1}{1 - 2k\alpha} \quad (2.11)$$

Darin ist α die Fourier-Kennzahl, in der neben dem Diffusionskoeffizienten des im Festkörper gelösten Elementes D_K auch die lokale Erstarrungszeit t_f und die Diffusionslänge L berücksichtigt werden ($\alpha = \frac{D_K \cdot t_f}{L^2}$). In den Folgejahren wurde dieses Modell unter anderem von *Clyne und Kurz*, *Ohnaka* sowie von *Won und Thomas* für verschiedene Legierungssysteme optimiert [77–79]. Für eine detaillierte Beschreibung dieser Modelle sei auf die genannten Literaturstellen oder auf [76] und [73] verwiesen, in dem diese Modelle gegenübergestellt werden. Über diese Modelle lassen sich sowohl die Erstarrungssequenz, als auch die Verteilungskoeffizienten von LE rechnerisch bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Erstarrungssequenz auf Basis der CALPHAD-Methode unter Verwendung der Software Thermo-Calc® [80] durchgeführt. Hierbei wird auf das Scheil-Gulliver-Modell zurückgegriffen, in dem die Möglichkeit zur Rückdiffusion von schnell diffundierenden Elementen entsprechend der Ansätze von *Kozeschnik* und *Chen et al.* angepasst wurde [81–84]. Die genannten Autoren schlugen für interstitiell gelöste

Elemente wie C und N die Annahme einer unendlich hohen Diffusionsgeschwindigkeit im Festkörper und in der Schmelze vor, so dass sie stets als homogen und gleichmäßig verteilt betrachtet werden [81–84]. Nach [81] liefert dieser Ansatz eine präzise Vorhersage der Erstarrungssequenz von FeCrC-Stählen [81]. Dazu wurde in den letzten Jahren auch die Bestimmung von Solidustemperaturen über den Scheil-Ansatz speziell für die Erstarrung von Stahllegierungen optimiert [85].

Für die Quantifizierung von Seigerungseffekten eines Elementes im erstarrten Festkörper wird in der Praxis üblicherweise auf die Berechnung des Seigerungsgrads (S) zurückgegriffen, der sich gemäß Gleichung 2.12 aus dem Quotienten der maximalen und minimalen Konzentration im Festkörper C_K ergibt [25, 65]. Für Gussstrukturen mit einem Verteilungskoeffizienten $k < 1$ wird somit in der Regel die maximale Konzentration im interdendritischen Raum und die minimale Konzentration im Primärdendriten bzw. im Dendritenzentrum betrachtet.

$$S = \frac{C_{K \max}}{C_{K \min}} \quad (2.12)$$

Die Messung von lokalen Elementkonzentrationen erfolgt zumeist über REM-basierte Methoden, wie bspw. über energiedispersive Röntgenspektrometrie (engl. Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDX). EDX-Analysen können dabei entweder als individuelle Punkt-, Linien- (Linescan) oder als Flächen- bzw. Gittermessung durchgeführt werden, wobei beachtet werden muss, dass interstitiell in der Matrix gelöste Elemente wie C und N nicht zuverlässig quantifizierbar sind [73]. Abhilfe können hier Diffusionsberechnungsprogramme, wie bspw. das Thermo-Calc[®]-Modul DICTRA[®] schaffen, mit denen die seigerungsbedingte Umverteilung von interstitiell gelösten Elementen im Mischkristall berechnet werden kann [86].

2.2.3 Diffusion

Diffusionskontrollierte Vorgänge sind wesentlich für die Bildung und das Wachstum von Dendriten und somit auch für die Entstehung und Minimierung von Mikroseigerungen. Allgemein wird unter Diffusion der thermisch aktivierte Stofftransport durch Bewegung von Atomen im Kristallgitter verstanden und durch das erste Fick'sche Gesetz beschrieben (s. Gleichung 2.13). Demnach hängt der Diffusions- bzw. Teilchenstrom j vom Diffusionskoeffizienten D und vom vorliegenden Konzentrationsgefälle $\frac{dc}{dx}$ in x-Richtung ab [63]:

$$j = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (2.13)$$

Die Triebkraft zur Diffusion ist die Einstellung eines Zustands niedrigerer Enthalpie, welcher sich durch den Ausgleich von Konzentrationsunterschieden ergibt [41]. Aus dem Diffusionskoeffizienten D lässt sich ableiten, inwieweit sich Atome innerhalb des Konzentrationsgradienten bewegen können. Unter der Voraussetzung eines zeitlich konstanten Konzentrationsgradienten und Diffusionsquerschnitts, stellt er also die maßgebliche Größe für die Geschwindigkeit des Diffusionsprozesses dar. Der Diffusionskoeffizient D besitzt eine große Temperaturabhängigkeit, die sich nach der Arrhenius-Gleichung gemäß Gleichung 2.14 beschreiben lässt:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-Q}{R \cdot T}} \quad (2.14)$$

Hierin sind D_0 eine stoffabhängige Konstante, Q die zum Platzwechsel eines Atoms benötigte Aktivierungsenergie, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Es wird deutlich, dass eine Erhöhung der Temperatur mit einem Anstieg des Diffusionskoeffizienten und der Diffusionsgeschwindigkeit einhergeht [64]. Sie resultiert einerseits aus der thermischen Expansion des Gitters und andererseits aus der mit steigender Temperatur zunehmenden Leerstellendichte im Mischkristall [25]. Für die praktische Abschätzung der Diffusionslänge eines Elementes in einem Mischkristall spielt das erste Fick'sche Gesetz allerdings eine untergeordnetere Rolle, da es keine Aussagen hinsichtlich der zeitlichen Konzentrationsänderung zulässt. Hierfür kann das zweite Fick'sche Gesetz herangezogen werden (s. Gleichung 2.15) [87].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.15)$$

Dort stellen $\frac{\partial c}{\partial t}$ die zeitliche Konzentrationsänderung und $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ die zweite Ableitung der Konzentration nach dem Ort dar [87]. Dabei muss erwähnt werden, dass diese Gleichung nur für den Fall gilt, dass der Diffusionskoeffizient D konstant und unabhängig von der Konzentration und dem Ort bleibt [87]. Unter diesen Randbedingungen lässt sich das zweite Fick'sche Gesetz mit dem Ansatz von Boltzmann ($\lambda = \frac{x}{2 \cdot \sqrt{t}}$) beschreiben. Die quantitative Lösung zur Berechnung der Konzentrationsänderung in Abhängigkeit des Ortes und der Zeit erfolgt dann mit Hilfe des Gaußschen Fehlerintegrals nach Gleichung 2.16 [88]:

$$c(x, t) = c^b - (c^* - c^b) \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \quad (2.16)$$

Hierin sind c^b die Konzentration im Festkörper bzw. an der Phasengrenze (c^*) und x der Diffusionsweg. Daraus ergibt sich entsprechend des Konzentrationsgefälles ein Diffusionsprofil. Ist das Konzentrationsprofil bekannt, lässt sich hingegen der Diffusionskoeffizient berechnen. Sind Temperatur, Diffusionskoeffizient und Zeit bekannt, so lässt sich der mittlere Diffusionsweg näherungsweise über das parabolische Zeitgesetz nach Gleichung 2.17 bestimmen [89]:

$$\bar{x} = 2\sqrt{D \cdot t} \quad (2.17)$$

2.3 Nichtrostende martensitische Stähle

Nichtrostende martensitische Stähle werden unter anderem für Anwendungen eingesetzt, bei denen eine hohe Härte bei gleichzeitig guter Korrosionsbeständigkeit bis zu einer Temperatur von etwa 350 °C gefordert ist [25]. Typische Anwendungsgebiete sind beispielsweise die Schneidwaren- und Lebensmittelindustrie, die Medizintechnik und der Werkzeug- und Formenbau [25]. Hier werden sie unter anderem als Schneid- bzw. Trennwerkzeug, als chirurgische Instrumente oder als Werkzeug für die Polymerverarbeitung verwendet [25, 90].

Grundsätzlich lassen sich nichtrostende martensitische Stähle in Abhängigkeit ihres Hartphasen- bzw. Karbidgehaltes in die Gruppen der karbidfreien, gering karbidhaltigen und höher karbidhaltigen Stähle unterteilen. Zur ersten Gruppe gehört bspw. die Grundgüte X20Cr13 (1.4021) bzw. GX20Cr14 (1.4027). Das zur Aufhärtung nötige Austenitgebiet wird hierbei primär durch das LE C sowie durch geringe Anteile der LE N und Ni generiert, welche die Bildung von unerwünschtem δ -Ferrit unterdrücken [25]. Bei einer üblichen Härtetemperatur zwischen 950 °C und 1080 °C lösen sich vorhandene Karbide in der austenitischen Matrix auf, so dass nach dem Härten ein vollmartensitisches Gefüge vorliegt [25]. Vertreter der zweiten Gruppe sind bspw. die Stähle X39Cr13 (1.4031) und X46Cr13 (1.4034). Gegenüber nahezu karbidfreien Stählen besitzen sie aufgrund des höheren C-Gehaltes in der Matrix und der Präsenz sehr harter Cr-reicher FeCr-Mischkarbide, wie z.B. $M_{23}C_6$ (1000-1600 HV_{0,05} [21]) oder M_7C_3 (1200-1800 HV_{0,05} [21]) eine höhere Härte und Schneidhaltigkeit [25]. Zu dieser Gruppe gehören auch die höherlegierten Güten X39CrMo17-1 (1.4122) und X50CrMoV15 (1.4116), die durch Zulegieren von Mo bei gleichem Karbidanteil eine höhere Beständigkeit gegen Lochkorrosion erzielen [25]. Aufgrund ihrer hohen Härte (45-52 HRC [25]) und zumeist ausreichenden Korrosionsbeständigkeit sind diese Stähle häufig als Haushaltsmesser oder als Schneidklingen in der Lebensmittelindustrie zu finden [25]. Werden höhere Ansprüche an eine Verschleißbeständigkeit gestellt, so kommen Messerstähle mit höherem Karbidanteil (> 5 Vol.-%) zum Einsatz. Dieser generiert eine noch höhere Härte und Schneidhaltigkeit, was insbesondere für stark verschleißbeanspruchte Bauteile von Interesse ist [25]. Typische Vertreter dieser Gruppe sind die Stähle X90CrMoV18 (1.4112) oder X105CrMo17 (1.4125) mit Härten zwischen 660-720 HV bzw. 58-62 HRC [91, 92], die unter anderem als Werkzeug in der Polymerverarbeitung oder auch als Wälzlager eingesetzt werden [25].

2.3.1 Anforderungen an Messerstähle in der Lebensmittelverarbeitung

Die Gruppe der Messerstähle zeichnet sich durch ihre hohe Verschleißbeständigkeit und gute Korrosionsbeständigkeit in chloridhaltigen Medien aus. Sie werden daher häufig in Form von Küchenmessern für den Hausgebrauch oder als Schneid- bzw. Trennwerkzeug in der industriellen Verarbeitung von Lebensmitteln eingesetzt [25, 30]. Je nach Anforderungsprofil stehen unterschiedliche Werkstoffeigenschaften des jeweiligen Messers bzw. Werkzeugs im Vordergrund. Handelsübliche Küchenmesser unterliegen in der Regel einer geringen Verschleißbeanspruchung und weisen daher auch über einen längeren Zeitraum meist eine ausreichend hohe Schneidleistung auf. Wichtiger ist hier die Korrosionsbeständigkeit, die hoch genug sein sollte, um bspw. einem verstärkten Angriff von Cl^- -Ionen durch Reinigungsmittel in der Spülmaschine standzuhalten. Niedriglegierte karbidfreie Güten, wie z.B. der Stahl X39Cr13 (1.4031), kommen hierbei an ihre Grenzen und können bei starker korrosiver Belastung Schädigungen durch Lochkorrosion aufweisen [90, 93]. Bei industriellen Schneidwerkzeugen verschärft sich diese Problematik, da sie häufig neben einer sehr hohen Verschleißbeanspruchung durch die im Schneidgut (Produkt) befindlichen Rückstände (z.B. Knochen, Gräten oder Karkassen), zugleich einem starken korrosiven Angriff durch aggressive Reinigungsmittel und/oder chloridhaltigen Lösungen im Schneidgut ausgesetzt werden [94]. Dazu kommen zum Teil abrasivwirkende Fremdkörper, wie bspw. Sand oder metallische Partikel innerhalb der Prozessanlage, die zusätzlich als Abrasiv wirken [94]. Um dem Verschleiß entgegenzuwirken, werden für hochbelastete Werkzeuge häufig Messerstähle mit höherem Anteil an Karbiden eingesetzt, die eine dauerhaft gute Schneidhaltigkeit gewährleisten [25].

Diese wird allerdings nur erreicht, wenn die Karbide in der martensitischen Matrix dispers verteilt sind und eine gewisse Größe aufweisen. Große blockige Karbide, wie bspw. primäre NbC, wirken wie innere Kerben und führen dazu, dass bei mechanischer Belastung lokale Spannungsspitzen im Gefüge auftreten, die das Risswachstum begünstigen und folglich die Zähigkeit des Stahls herabsetzen [95]. Gleiches gilt für grobe eutektische Karbide, die unter mechanischer Belastung ebenfalls rissauslösend wirken können [25]. Ihre Präsenz kann sich also negativ auf die Verschleißigenschaften von Messerstählen auswirken.

Wirkung von Legierungselementen

Die Basis konventioneller Messerstähle stellt das System Fe-Cr-C dar, welches zur Optimierung bestimmter Eigenschaften, wie z.B. der Härtebarkeit, Schneidhaltigkeit und/oder Beständigkeit gegen Lochkorrosion, um die Elemente Mo, Ni, V, Ti, Nb und N erweitert wird [25, 34, 96, 97]. Die Wirkung der genannten Legierungselemente auf die Phasenbildung und Eigenschaften der Stähle wird im nachfolgenden Abschnitt erläutert:

Kohlenstoff erweitert als stark austenitstabilisierendes Element das Austenitgebiet und ist im Wesentlichen für die Aushärtung des Stahls verantwortlich [98]. Durch Abschrecken nach der Austenitisierung bleibt Kohlenstoff im krz-Gitter zwangsgelöst, so dass bei ausreichend hohem C-Gehalt ($> 0,2$ Ma.-%) ein deutlicher Härteanstieg generiert wird [98] (s. Abschnitt 2.3.3). Eine Ausnahme stellen weichmartensitische Stähle dar, die bei sehr geringen C-Gehalten ($< 0,1$ Ma.-%) eine Aushärtung über intermetallische Phasen generieren [25]. Darüber hinaus erhöht Kohlenstoff lokal die Elektronenkonzentration der metallischen Bindung und fördert die kovalente Bindung von Atomen, woraus unter anderem die Bildung von Atomclustern gefördert wird, was im Falle von Cr die Ausscheidung von Karbiden begünstigt [99]. C ist daher auch ein stark karbidbildendes Element und fördert in Verbindung mit den Elementen Fe, Cr und Mo die Ausscheidung verschiedener Mischkarbidtypen, wie bspw. M_3C , M_6C , M_7C_3 und/oder $M_{23}C_6$ [25, 95]. Mit den Elementen Ti, V und Nb bildet C hingegen sehr harte und thermisch hochstabile Monokarbide vom Typ MC [25, 95].

Dem Element **Chrom** kommt eine besondere Rolle zu, da es sowohl als Karbidbildner, als auch zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit genutzt wird. Die Korrosionsbeständigkeit resultiert aus einer dünnen, dichten Cr_2O_3 -Passivschicht, die den Stahl vor einem Korrosionsangriff durch Cl-Ionen in wässrigen Medien schützt [32]. Damit sich diese Schicht bildet, müssen mindestens 10,5 Ma.-% Cr in der martensitischen Matrix gelöst sein [31]. Wird Cr bspw. durch die Ausscheidung Cr-reicher Karbide wie z.B. $M_{23}C_6$ abgebunden, dann steigt die Gefahr, dass der Matrixchromgehalt unter das zur Passivschichtbildung nötige Minimum fällt und eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit nicht mehr gegeben ist [25]. Dem wird üblicherweise durch Legieren mit Cr-Gehalten > 12 Ma.-% entgegengewirkt, so dass bei geringen C-Gehalten (bis ca. 0,5 Ma.-%) trotz der Bildung Cr-reicher Karbide ein ausreichend hoher Matrixchromgehalt gewährleistet ist [25]. Allerdings ist dabei zu beachten, dass ein Legieren mit Cr aufgrund seiner ferritstabilisierenden Wirkung bis auf einen Gehalt von ca. 18 - 20 Ma.-% Cr begrenzt ist [25, 100]. Durch steigende Cr-Gehalte wird das homogene Austenitgebiet zu Gunsten des δ -Ferrit-Gebietes eingeschnürt und es stellt sich ein Zweiphasengebiet

$\delta + \gamma$ oder sogar ein homogenes δ -Ferrit-Gebiet ein [25, 100]. δ -Ferrit ist in martensitischen Stählen in der Regel unerwünscht, da er die Härte senkt und die Zähigkeit beeinträchtigen kann [38–40, 101, 102]. Höhere C-Gehalte zur Erweiterung des Austenitgebietes sind bei gleichzeitig hohen Cr-Gehalten ebenfalls nicht förderlich, da in diesem Fall die Ausscheidung grober Cr-reicher Karbide vom Typ M_7C_3 angestrebt wird, die sich negativ auf die Zähigkeit und Korrosionsbeständigkeit auswirken können [25, 33].

Neben Chrom stellt **Molybdän** das wichtigste Element zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Stählen dar. Vor allem der Widerstand gegen Lochkorrosion kann durch die Zugabe von Mo verbessert werden [103–107]. Die Wirkungsweise wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Zum einen wird eine Anreicherung von Mo in oberflächennahen Bereichen vermutet, wodurch sich sowohl die Lochbildung, als auch das Lochwachstum verzögert [105–107]. Ferner wurde gezeigt, dass Mo zur Passivschichtbildung beiträgt und den Widerstand gegen ein Eindringen von Cl^- -Ionen erhöht [108, 109]. Jedoch findet dies nur in Kombination mit einem ausreichend hohen Cr-Gehalt statt [87]. Mo wirkt wie Cr ferritstabilisierend und kann somit die Bildung von δ -Ferrit fördern [30]. Des Weiteren neigt Mo ab einem gewissen Gehalt (ca. 3 Ma.-%) zur starken Seigerung und bildet zusammen mit Kohlenstoff Mo-reiche Mischkarbide vom Typ M_6C [25]. Bei höheren Anlasstemperaturen wird Mo zudem in Sekundärkarbiden wie M_2C , M_3C sowie geringfügig im $M_{23}C_6$ und M_7C_3 gelöst [25, 110–113].

Nickel ist wie Kohlenstoff ein austenitstabilisierendes Element, bildet jedoch keine Karbide [25]. Die Kombination von C und Ni birgt die Gefahr einer zu starken Stabilisierung des Austenits, die zu unerwünscht hohen RA-Gehalten bei RT führen kann [25]. Auf die Korrosionsbeständigkeit kann sich Ni positiv auswirken [114, 115]. Es reichert sich an der Grenzfläche Metall/Oxidschicht an, wird aber nur geringfügig in die Oxidschicht eingebaut [116].

Die Elemente **Vanadium**, **Titan** und **Niob** bilden in Kombination mit C thermisch stabile und extrem harte Monokarbide vom Typ MC. In Kombination mit N ist auch die Bildung von Mononitriden MN bzw. Karbonitriden $M(C,N)$ möglich [25, 99, 117]. Sie können in nichtrostenden martensitischen Stählen in geringen Gehalten ($< 0,3$ Ma.-%) zur Kornfeinung eingesetzt werden [25]. Aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität, können sich MC-Karbide primär aus der Schmelze ausscheiden und während der Erstarrung stark vergrößern [118]. Dies wirkt sich negativ auf die Zähigkeit des Stahls aus [118], weswegen höhere Gehalte von Nb, V, Ti unter Umständen die Verschleißigenschaften herabsetzen.

Stickstoff ist ähnlich zu Kohlenstoff ein stark austenitstabilisierendes Element und erweitert das Austenitgebiet merklich [25, 119]. Die Wirkung von Stickstoff wurde für martensitische Stähle bereits in vielerlei Hinsicht untersucht [33, 95, 119, 120]. So ist bekannt, dass N ähnlich zu C auch bei rascher Abschreckung eine Gitterverzerrung bei der martensitischen Umwandlung induziert und somit auch zur Härtesteigerung beitragen kann [99]. Ferner wirkt sich N äußerst positiv auf die Beständigkeit gegen Lochkorrosion aus [25, 97, 121–123]. In Kombination, führen C und N zu einer höheren Austenitstabilität [25, 99]. Dies bewirkt eine Erhöhung der Löslichkeit beider Elemente, begünstigt aber auch das Vorhandensein von Restaustenit [25, 99]. Zudem verschiebt N

den eutektischen Punkt zu höheren (C+N)-Gehalten, wodurch die Ausscheidung grober eutektischer Karbide eingeschränkt werden kann [119]. In Kombination mit Cr, bildet N harte Cr-reiche Nitride vom Typ MN (1100-2300 HV [117]) bzw. M₂N (2000 HV [117]), die gegenüber Cr-reichen Karbiden, wie z.B. M₂₃C₆ und M₇C₃, weniger Cr abbinden. Stickstoff besitzt in diesen Karbidtypen keine Löslichkeit [99]. Bei offener Erhitzung unter Normalatmosphäre wird der N-Gehalt durch die primär ferritische Erstarrung limitiert (s. Abschnitt 2.3.1).

Neben den genannten Legierungselementen, weisen martensitische Stähle in der Regel einen gewissen Anteil weiterer Elemente, wie z.B. Si, Mn, P und S, auf. **Silizium** ist ein ferritstabilisierendes Element und erhöht die C-Aktivität [25], wodurch die Ausscheidungskinetik karbidischer Verbindungen beschleunigt wird [25, 124]. Dies kann sich, sofern es sich um Cr-reiche Karbide handelt, negativ auf die Korrosionsbeständigkeit auswirken [125]. **Mangan** senkt die C-Aktivität und wirkt in nichtrostenden martensitischen Stählen bis zu Gehalten von etwa 2 Ma.-% als Austenitstabilisator [125]. Bei höheren Gehalten (> 5 Ma.-%) begünstigt es die ferritische Erstarrung [125]. Im Festen erhöht es den Widerstand des Austenits gegen die martensitische Umwandlung [125] und verringert daher gemäß empirischer Formeln die Martensit-Start-Temperatur [35, 126]. Bei **Phosphor** und **Schwefel** handelt es sich um Begleitelemente. Ihr Gehalt wird in der Regel so gering wie möglich gehalten, da beide niedrigschmelzende Eutektika bilden, die zur Rissbildung zum Ende der Erstarrung führen können [127]. Eine Ausnahme stellen Automatenstähle dar. Hier wird S zur Vermeidung niedrig schmelzender FeS-Sulfide und zur Bildung von MnS-Sulfiden zulegiert, wobei Letztere die Spanbildung begünstigen [25].

Eine Abschätzung zum Einfluss von LE auf das Gefüge nach dem Härten gibt das von *Schaeffler* aufgestellte gleichnamige Diagramm. Dieses wurde ursprünglich zur Vorhersage von Gefügebestandteilen in Schweißlegierungen konzipiert und dient also zur Abschätzung der vorliegenden Phasen im Falle einer gleichgewichtsfernen Erstarrung nach rascher Abkühlung von sehr hoher Temperatur [128]. Das Schaeffler-Diagramm dient seither auch zur systematischen Gefüge- und Legierungsentwicklung verschiedener Stahlgüten. Das Diagramm basiert auf der austenit- und ferritstabilisierenden Wirkung einzelner LE, die zu einem Ni- bzw. Cr-Äquivalent formelmäßig zusammengefasst werde. Gleichung 2.18 und 2.19 geben die von *Schaeffler* modifizierten Äquivalenzbeziehungen für Schweißlegierungen aus dem Jahr 1949 wieder [128, 129].

$$\text{Ni}_{\text{Äq}} = \text{Ni} + 30 \cdot \text{C} + 0,5 \cdot \text{Mn} \quad (2.18)$$

$$\text{Cr}_{\text{Äq}} = \text{Cr} + \text{Mo} + 1,5 \cdot \text{Si} + 0,5 \cdot \text{Nb} \quad (2.19)$$

Diese Beziehungen wurden in darauffolgenden Jahren von verschiedenen Autoren modifiziert. So wurde von *DeLong und Reid* im Jahr 1957 das Ni-Äquivalent um das Element Stickstoff erweitert [129, 130].

$$\text{Ni}_{\text{Äq}} = \text{Ni} + 30 \cdot (\text{C} + \text{N}) + 0,5 \cdot \text{Mn} \quad (2.20)$$

In Gleichung 2.20 wird N mit dem gleichen Faktor wie C versehen, was mit der ähnlichen austenitstabilisierenden Wirkung von Kohlenstoff und Stickstoff begründet wird [130].

Legieren mit Stickstoff bei offener Erschmelzung

Da im Rahmen dieser Arbeit konventionell erschmolzene Stähle behandelt werden, soll nachfolgend kurz auf Herausforderungen beim Legieren mit Stickstoff über den schmelzmetallurgischen Weg unter Normalbedingungen eingegangen werden.

Das gezielte Legieren von Messerstählen mit Stickstoff wurde in der Vergangenheit in diversen Studien behandelt und stellt heute ein etabliertes Verfahren zur Verbesserung der Verschleiß- und Korrosionseigenschaften dar [95–97, 119, 120]. So trägt N zum einen zur martensitischen Härtung bei und wirkt sich zudem überaus positiv auf die Beständigkeit gegen Lochkorrosion aus [95]. Aus diesem Grund wurden in der Vergangenheit viele Legierungskonzepte mit höheren C+N-Gehalten entwickelt, in denen das Potenzial von Stickstoff weiter ausgenutzt wurde [96, 97, 119, 120]. Eine Erhöhung des N-Gehaltes erfolgt dabei entweder über verfahrens- und/oder legierungstechnische Maßnahmen. Eine verfahrenstechnische Maßnahme stellt die Erhöhung des aufgetragenen N-Partialdrucks dar. Sie basiert auf dem Sievert-Gesetz, wonach für die N-Löslichkeit einer Eisenschmelze eine Druckabhängigkeit besteht [131, 132]. Dies wurde in der Vergangenheit gezielt für die Entwicklung hoch N-haltiger Stähle sowohl für martensitische, als auch für austenitische Güten ausgenutzt [34, 95, 97, 133, 134]. Einen bekannten Vertreter aus der Gruppe der hoch stickstoffhaltigen martensitischen Stähle stellt der kommerzielle Stahl X30CrMo15-1 (1.4108) bzw. Cronidur[®]30 dar, der aufgrund der druckmetallurgischen Herstellung ($p_{N_2} = 40$ bar) einen N-Gehalt von etwa 0,35 Ma.-% N aufweist [135, 136]. Er wird heute sowohl als Messerstahl in der Lebensmittelindustrie, als auch für hoch belastete Anwendungen, bspw. für Wälzlager, technisch eingesetzt [33, 135, 137].

Unter dem Gesichtspunkt eines möglichst geringeren Energie- und Ressourcenaufwands ist jedoch eine konventionelle offene Erschmelzung gegenüber der Druckmetallurgie vorzuziehen. In diesem Fall kann eine Erhöhung des N-Gehaltes nur über den legierungstechnischen Weg erreicht werden. Die größte Herausforderung bei einem Legieren von Stickstoff an offener Atmosphäre ist seine begrenzte Löslichkeit im krz-Gitter. In der Reineisenschmelze können bei 1600 °C unter Normaldruck ($p = 1$ bar) ca. 0,044 Ma.-% N gelöst werden [138]. Im Ferrit reduziert sich die Löslichkeit auf ca. 0,012 Ma.-% N, wohingegen im Austenit die Löslichkeitsgrenze in etwa auf dem Niveau der Schmelze liegt [138]. Werden höhere N-Gehalte in der Schmelze eingestellt, so steigt die Gefahr, dass N bei der primär ferritischen Erstarrung rekombiniert und ausgast, was zu einem unkontrollierten Aufkochen der Schmelze führen kann [136, 139]. Dies gilt es vor allem aus Gründen der Arbeitssicherheit unbedingt zu vermeiden. Um die N-Löslichkeit über den legierungstechnischen Weg zu erhöhen, muss der Austenit stabilisiert bzw. die primär austenitische Erstarrung gefördert werden. Dies kann durch die Zugabe von löslichkeitssteigernden LE erzielt werden. Elemente wie W, Mo, Mn und Cr senken die N-Aktivität und erhöhen damit dessen Löslichkeit im Ferrit, wohingegen Elemente wie Cu, Ni und Si das Gegenteil bewirken [99, 138, 140, 141]. Auch ein gleichzeitiges Legieren von C und N kann die Löslichkeit für Stickstoff steigern [99, 140, 142]. Dies geht darauf zurück, dass beide Elemente die primär ferritische Erstarrung zu einer primär austenitischen verschieben und so der limitierende Effekt des Löslichkeitsgrenze im Ferrit umgangen wird [99, 140, 142]. Allerdings geht dies auch mit einer höheren Neigung zur eutek-

tischen Ausscheidung von Karbiden und Nitriden einher, so dass diese Methode für die Fragestellung dieser Arbeit kontraproduktiv ist. Für nichtrostende martensitische Stähle bietet sich zur Erhöhung der N-Löslichkeit im Wesentlichen das Element Cr und in geringem Maße das Element Mo an [139]. Cr besitzt einen starken Einfluss auf die N-Löslichkeit, bewirkt aber selbst bei hohen Gehalten von 25 Ma.-% Cr nur eine Löslichkeitserhöhung im Ferrit auf maximal 0,17 Ma.-% N [139, 140]. Da mit zunehmenden Cr- und C-Gehalt die Ausscheidung von eutektischen Karbiden zum Ende der Erstarrung gefördert wird [143], ist eine starke Erhöhung des C- und Cr-Gehaltes zur Steigerung der N-Löslichkeit im Ferrit in Stahlgusslegierungen nicht zielführend.

2.3.2 Wärmebehandlung

Die Wärmebehandlung ist neben der chemischen Zusammensetzung die zentrale Einflussgröße für die Werkstoffeigenschaften von nichtrostenden martensitischen Stählen. Entscheidend sind dabei das *Härten* und das *Anlassen*, die nachfolgend näher beschrieben werden sollen.

Härten und Anlassen

Ziel des Härten ist die Einstellung einer martensitischen Matrix durch Austenitisieren und Abschrecken [144]. Die Härbarkeit beschreibt die Fähigkeit, durch die martensitische Umwandlung eine erhöhte Härte in einem bestimmten Querschnitt zu erreichen [144]. Die maximal erreichbare Härte wird als Aufhärtung bezeichnet [144]. Das Härten umfasst die Prozesse *Austenitisieren* und *Abschrecken*. Das Austenitisieren besteht aus weiteren zwei Teilprozessen, dem Erwärmen auf eine Austenitierungstemperatur T_{AUS} und dem Halten auf T_{AUS} . Während des Erwärmens wird Kohlenstoff, der zumeist bei RT in Karbiden abgebunden ist, im kfz-Gitter des Austenits gelöst. Dies ist möglich, da das kfz-Gitter bedingt durch seine größeren Oktaederlücken eine um etwa den Faktor 100 höhere Löslichkeit gegenüber dem krz-Kristall aufweist [25]. Messerstähle werden in der Regel bei Temperaturen zwischen 980 °C und 1060 °C austenitisiert [145–147], wobei (je nach Legierungszusammensetzung) Karbide z.T. nicht vollständig in der austenitischen Matrix gelöst werden. Die Haltezeit auf T_{AUS} ist von der chemischen Zusammensetzung und der Anwendung des Stahls abhängig. Sie kann zwischen einigen Sekunden bis hin zu einer Stunde variieren [144]. Im Anschluss an das Austenitisieren folgt das rasche Abkühlen (Abschrecken) in einem für das Legierungssystem geeigneten Medium (z.B. Wasser, Polymerlösungen, Öle oder auch Luft), um die martensitische Umwandlung zu induzieren [144]. Die dabei ablaufenden mikrostrukturellen Prozesse werden im nachfolgenden Abschnitt detailliert beschrieben. Beim Abschrecken ist darauf zu achten, dass die Abkühlgeschwindigkeit größer als die zur Martensitbildung nötige kritische Abkühlgeschwindigkeit des Werkstoffes ist [144]. Zugleich sollte sie so hoch sein, dass sie die Ausscheidung von Karbiden während der Abkühlung unterdrückt, da diese die Härte, Zähigkeit und Korrosionsbeständigkeit beeinträchtigen können [34, 148]. In niedriglegierten Stählen bezieht sich die kritische Abkühlgeschwindigkeit vor allem auf die Perlitbildung, welche üblicherweise im Temperaturbereich zwischen 800 °C und 500 °C einsetzt [25]. Daher sollte die Zeit, in der dieser Temperaturbereich durchlaufen wird ($t_{8/5}$ -Zeit), möglichst kurz sein. Im Gegensatz zu niedriglegierten Stählen weisen hochlegierte Stähle aufgrund ihres höheren Cr-Gehaltes eine geringere Neigung zur Perlitbildung auf [25]. Hier besteht eher die Gefahr einer Ausscheidung von Cr-reichen

Karbiden bei Temperaturen oberhalb von 800 °C, weswegen *Berns* für das Härten von hochlegierten Stählen die $t_{10/7}$ -Zeit als Größe für die kritische Abkühlgeschwindigkeit einführte [148].

Nach dem Härten erfolgt in der Regel ein *Anlassen*. Dieses dient im Wesentlichen dazu, die Zähigkeit und Maßhaltigkeit durch Abbau der aus der martensitischen Umwandlung resultierenden Eigenspannungen zu erhöhen [100]. Je nach Legierungssystem und Anforderungsprofil des Stahls erfolgt das Anlassen bei niedrigen Temperaturen (< 200 °C) oder bei höheren Temperaturen (> 400 °C), um ein Härteniveau im Bereich eines Sekundärhärtemaximums (SHM) zu erreichen [25]. Thermodynamisch wird durch das Wiedererwärmen von RT die Annäherung an den Gleichgewichtszustand angestrebt. Dabei laufen mehrere Prozesse zum Teil parallel ab: Die erste Anlassstufe beginnt bei etwa 50 °C und kann je nach Legierung bis etwa 200 °C reichen [100, 149]. Hierin kommt es infolge der Diffusion von interstitiell gelösten Elementen wie C und N zur Bildung von sehr kleinen Fe₂C-Karbid- und/oder komplexen Nitriden bzw. Karbonitriden [99, 100, 149]. Sie können in gewissen Maßen eine Teilchenhärtung bewirken, sofern diese nicht durch den Härteabfall bei der Entspannung des Martensits überlagert wird [150]. In der zweiten Anlassstufe bei Temperaturen zwischen 200 °C und 350 °C werden C und N vermehrt in Ausscheidungen abgebunden, wodurch RA in Martensit umwandelt [100, 149]. Zudem wandelt das metastabile Fe-Karbid Fe₂C oberhalb von 300 °C in das stabile Fe₃C um und vergrößert im Anschluss durch Ostwald-Reifung [100, 149]. In der nächsten Anlassstufe oberhalb von 450 °C beginnt die Ausscheidung sekundärer Karbide, die durch Elemente wie Cr, Mo oder V induziert wird [100, 149]. Anstelle des Fe₃C-Karbids werden nun (bei entsprechenden Elementgehalten) überwiegend Fe-Cr-Mo-Mischkarbide vom Typ M₇C₃ oder M₂₃C₆ ausgeschieden. Mo und C können dabei auch metastabile Karbide vom Typ M₂C bilden, wohingegen V und C als Monokarbidbildner eher Karbide vom Typ MC formen [25].

Grundsätzlich ist die Ausscheidung von sekundären Karbid- mit einer Härtesteigerung verbunden und kann sich im Falle einer dispersen Verteilung auch positiv auf die Festigkeit auswirken. Die maximal erreichbare Härte kennzeichnet das SHM und stellt sich (je nach Legierungssystem) bei Anlass-temperaturen zwischen 450 °C und 580 °C ein [25]. Es ist allerdings zu beachten, dass die Bildung von Sekundärkarbid- im Hinblick auf eine möglichst hohe Korrosionsbeständigkeit eher unerwünscht ist. Dies gilt vor allem für die Ausscheidung von Cr- und Mo-reichen Karbid- , da dadurch die Matrix an diesen Elementen verarmt und die Bildung der schützenden Passivschicht beeinträchtigt ist [25]. Findet die Ausscheidung zudem an den Korngrenzen statt, so kommt es zur Cr-Verarmung in korngrenznahen Bereichen, wodurch die Gefahr von interkristalliner Korrosion zunimmt (s. Abschnitt 2.3.4). Daher sollten Messerstähle im Falle niedriger Einsatztemperaturen auch bei niedrigen Temperaturen angelassen werden, um den Härteabfall gering und den Matrixgehalt der Elemente Cr, Mo und N möglichst hoch zu halten [25].

2.3.3 Martensitische Umwandlung

Wie bereits beschrieben, ist die martensitische Umwandlung in nichtrostenden martensitischen Stählen mit einem signifikanten Härteanstieg verbunden und stellt somit den zentralen Vorgang der Wärmebehandlung dar. Sie tritt ein, wenn die Abkühlgeschwindigkeit bzw. Unterkühlung der Hochtemperaturphase Austenit so hoch ist, dass eine diffusionskontrollierte Phasenumwandlung nicht mehr möglich ist und die Umwandlung in die thermodynamisch stabile Gleichgewichtsphase unterdrückt wird [41,

63]. Mit steigender Unterkühlung des Austenits nimmt die Triebkraft zur Umwandlung in die Gleichgewichtsphase zu. Erreicht sie einen kritischen Wert, dann erfolgt die Änderung der Kristallstruktur spontan bzw. diffusionslos, was allgemein als „martensitische Umwandlung“ bezeichnet wird [63, 64]. Diese tritt in vielen Materialien auf, ist jedoch für Fe-C-(N)-Legierungen von besonderer Bedeutung, da sie dort den beschriebenen Härteanstieg bewirkt [63, 64]. Abbildung 5 veranschaulicht den Vorgang der martensitischen Umwandlung in Fe-C-Legierungen anhand von Gibbs-Energie-Verläufen der Phasen krz-Fe (α) und kfz-Fe (γ) in Abhängigkeit der Temperatur. Wie dort zu sehen, weist die Phase Austenit bzw. γ bei hohen Temperaturen eine niedrigere Gibbs-Energie als die Phase Ferrit bzw. α auf und stellt dementsprechend die angestrebte Phase im thermodynamischen Gleichgewicht dar. Mit abnehmender Temperatur nähern sich die Gibbs-Energien beider Phasen an, bis ihre Beträge bei der Temperatur T_0 gleich sind. An diesem Punkt besitzen beide Phasen bei gleicher chemischen Zusammensetzung die gleiche Gibbs-Energie, so dass keine Triebkraft zur Umwandlung der Eduktphase (γ) in die Produktphase (α) besteht. Diese wird erst durch die weitere Unterkühlung des Austenits generiert. Ist diese hoch genug, so findet bei einer bestimmten Temperatur unterhalb der Gleichgewichtstemperatur T_0 die Umwandlung der nun metastabilen Phase γ in die stabilere Phase α (Ferrit) bzw. α' -Martensit statt. Diese Temperatur wird als Martensit-Start-Temperatur (M_S) bezeichnet. Die zur Martensitbildung benötigte Unterkühlung des metastabilen Austenits ergibt sich zu [63]:

$$\Delta T = T_0 - M_S \quad (2.21)$$

Da die martensitische Umwandlung, also der Umklappmechanismus, mit einer extrem hohen Geschwindigkeit (Schallgeschwindigkeit) erfolgt, verbleibt der im vormals vorliegenden kfz-Gitter gelöste Kohlenstoff im krz-Gitter zwangsgelöst, wodurch die krz-Zelle tetragonal verzerrt wird [63]. *Bain* beobachtete dieses Phänomen im Jahr 1924 und stellte eine kristallographische Erklärung für dieses Verhalten auf, welche seitdem als das grundlegende phänomenologische Prinzip der martensitischen Umwandlung in Fe-C-Legierungen bekannt ist [151]. Die tetragonale Verzerrung resultiert demnach aus einer Scherverformung des kfz-Kristalls parallel zur Habitusebene ($\{111\}$ -Ebene), die mit einer Stauchung der Höhenachse (c -Achse) in $\langle 001 \rangle$ -Richtung und Dehnung der Längsachse (a -Achse) bzw. der $\{001\}$ -Ebene einhergeht [98]. Dazu kommt eine Gitterrotation um 45° , welche nötig ist, um die Bedingung der Grenzflächenkohärenz zwischen Austenit und Martensit zu erfüllen [98]. Die Habitusebene bleibt während der Umwandlung unverzerrt und rotiert nicht, was in Verbindung mit der bei der Umwandlung stattfindenden Volumenzunahme zu hohen Spannungen an der Grenzfläche zwischen dem nicht-umgewandelten kfz-Kristall des Austenits und dem neu entstandenen Martensit führt [98]. Die Spannungen können durch die Bildung von Zwillingen sowie durch Versetzungsgleiten wieder abgebaut werden, so dass sich die aus der Gitterumwandlung resultierende Scherung des Gitters mit inneren, lokalen plastischen Deformationen überlagert [152]. Der Anteil an Zwillingen an der inneren Deformation nimmt mit höherem Legierungsgehalt und niedrigeren Umwandlungstemperaturen zu, da die Zwillingsbildung in der Regel höhere Spannungen erfordert als die Bewegung von Versetzungen [152]. Der Verzerrungsgrad hängt vom gelösten C-Gehalt ab. Bei geringen C-Gehalten (bis 0,6 Ma.-%) kann Martensit auch in der krz-Struktur vorliegen, wohingegen bei höheren C-Gehalten ausschließlich trz-Martensit gebildet wird [153–155]. Durch nachträgliches Anlassen entspannt das trz-Gitter, so dass es wieder in die krz-Struktur wechselt [41, 98, 156].

Um den aus der Volumenzunahme bei der Martensitbildung resultierenden Grad an Eigenspannungen möglichst gering zu halten, erfolgt die Umwandlung des Austenits ausgehend von der Austenitkorn- grenze in Richtung des Austenitkorns innerhalb schmaler Bereiche und mit einer teilkohärenten Phasengrenzfläche [152]. Dabei ändert sich die Martensitmorphologie in Abhängigkeit des im Austenit gelösten Kohlenstoffgehaltes. Bei C-Gehalten bis etwa 0,6 Ma.-% bildet sich ausschließlich nadelförmiger Latten- bzw. Lanzettmartensit („Massivmartensit“), der aus annähernd parallelen, lattenähnlichen Subkörnern besteht, die sich in einer Bündel- oder Paketstruktur anordnen [152, 154]. Höhere C-Gehalte (> 1 Ma.-% C) führen hingegen zur Bildung linsenförmiger Platten, die nicht parallel, sondern in bestimmten Winkeln zueinander erscheinen [152]. Die Erscheinung wird als „Plattenmartensit“ bezeichnet. Er kennzeichnet sich durch eine hohe Versetzungsdichte und durch eine ausgeprägte Zwillingsbildung im Inneren der Platte [152]. Im Gegensatz dazu, liegt im Lattenmartensit eine hohe Versetzungsdichte an den Grenzflächen der feinen Latten vor, die mit steigenden C-Gehalt zunimmt [152]. In Stählen mit C-Gehalten zwischen 0,5 Ma.-% und 1,0 Ma.-% stellt sich eine Mischform aus Latten- und Plattenmartensit ein, die als „Mischmartensit“ bezeichnet wird [152]. Nachteilig bei der Bildung von plattenförmigem Martensit ist die höhere Tendenz zur Mikrorissbildung, die aus dem Zusammenstoß unterschiedlich orientierter Platten resultiert [152]. Sie verstärkt sich zudem mit Vergrößerung des Austenitkorns [152]. Zudem verbleibt bei dieser Morphologie vermehrt nicht-umgewandelter Austenit in den Zwischenräumen („Zwickeln“), weswegen mit steigendem C-Gehalt auch die Gefahr erhöhter Anteile von Restaustenit (RA) bei RT zunimmt [152]. Dieser Umstand wird aber nicht allein durch die Morphologie des Martensits, sondern vor allem durch die stärkere chemische Stabilisierung des Austenits hervorgerufen [152].

Wie bereits beschrieben, ist für die Umwandlung von Austenit in Martensit eine Triebkraft nötig, die in diesem Fall durch rasches Unterkühlen des Austenits generiert wird. Mit Erreichen der M_S -Temperatur setzt sich dabei die martensitische Umwandlung bis zum Erreichen der Martensit-Finish-Temperatur (M_F) fort [156, 157]. Da Kohlenstoff ein stark austenitstabilisierendes Element ist, verschiebt sich mit zunehmenden C-Gehalt die M_S - und folglich auch die M_F -Temperatur zu niedrigeren Werten [144, 156]. Liegt M_F unterhalb der Abschrecktemperatur (in der Regel RT), dann wird die Martensitbildung nicht abgeschlossen und RA verbleibt innerhalb der martensitischen Matrix [144, 152, 157]. Da RA die Härte senkt, sind höhere RA-Gehalte (> 10 Vol.-%) in der Regel unerwünscht [25, 41, 156]. Messerstähle werden daher nach dem Härten zumeist einer Cryobehandlung in Trockeneis (CO_2) bei ca. -78 °C oder in Flüssigstickstoff (LN_2) bei -196 °C unterzogen, um so nachträglich M_F zu erreichen und die Martensitbildung abzuschließen [25, 144]. Die Cryobehandlung sollte dabei möglichst zeitnah an das Härten erfolgen, da sich RA mit zunehmender Zeit stabilisiert und dann unter Umständen nicht mehr umgewandelt werden kann [34]. Als Alternative zum Tiefkühlen, kann eine nachträgliche martensitische Umwandlung von RA in Randbereichen aber auch verformungsinduziert, bspw. durch Kugelstrahlen, induziert werden [25].

Für die Optimierung von Werkstoffen und Wärmebehandlungen stellt die M_S -Temperatur eine wichtige Kenngröße dar, da sich aus ihr die Härte ableiten lässt. In der Vergangenheit wurde sie deshalb im Rahmen diverser Studien für verschiedene Stahlgüten hinreichend untersucht [35, 36, 158, 159]. Aus diesen Untersuchungen gingen zumeist verschiedene Gesetzmäßigkeiten in Bezug auf die austenitstabilisierende Wirkung einzelner Legierungselemente hervor, aus denen verschiedene

Ansätze zur Berechnung von M_S -Temperaturen in Form von empirischen Formeln entwickelt wurden [35, 36, 126]. Diese stellen auch heutzutage ein gängiges Mittel für die praktische Abschätzung der M_S -Temperatur dar, da sie lediglich die Kenntnis der globalen chemischen Zusammensetzung voraussetzen. Zu den bekannteren Beziehungen gehören bspw. die linearen Formeln von *Steven und Haynes* und *Andrews*, die bereits in den mittleren 1950er und 1960er Jahren publiziert wurden [35, 36]. Eine aktuellere empirische Formel stellt die von *Barbier* aus dem Jahr 2014 dar (s. Gleichung 2.22, Elementgehalte in Ma.-%) [126]. Sie bietet den Vorteil ein breites Legierungsspektrum abzudecken und ist deshalb prinzipiell auf viele Stahlgüten anwendbar [126].

$$\begin{aligned}
 M_S (\text{°C}) = & 545 - 601,2 \cdot (1 - \exp(-0,868 \cdot C)) - 34,4 \cdot \text{Mn} - 13,7 \cdot \text{Si} - 9,2 \cdot \text{Cr} \\
 & - 17,3 \cdot \text{Ni} - 15,4 \cdot \text{Mo} + 18,8 \cdot \text{V} + 4,7 \cdot \text{Co} - 1,4 \cdot \text{Al} - 16,3 \cdot \text{Cu} \\
 & - 361 \cdot \text{Nb} - 2,44 \cdot \text{Ti} - 3448 \cdot \text{B}
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

Aus dieser Formel wird deutlich, dass der Beginn der martensitischen Umwandlung nicht allein vom gelösten C-Gehalt im Austenit, sondern auch vom Anteil der substituiert gelösten Elemente wie beispielsweise Mn, Si, Cr, Ni und Mo beeinflusst wird. Gleiches zeigt sich auch in der linearen Formel von *Andrews* (s. Gleichung 2.23, Elementgehalte in Ma.-%) [35].

$$\begin{aligned}
 M_S (\text{°C}) = & 539 - 423 \cdot (C + N) - 30,4 \cdot \text{Mn} - 17,7 \cdot \text{Ni} - 12,1 \cdot \text{Cr} - 7,5 \cdot \text{Mo} \\
 & (-7,5 \cdot \text{Si} + 10 \cdot \text{Co})
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

Auch hier wird der Einfluss der genannten Legierungselemente betrachtet. Allerdings muss erwähnt werden, dass in der ursprünglich von *Andrews* formulierten Beziehung nicht der Einfluss des Elementes Stickstoff berücksichtigt wird. Stickstoff wurde in diesem Fall in Anlehnung an die Ergebnisse von *Krasohka und Berns* hinzugefügt, die in ihren Studien die Implementierung von Stickstoff mit einem gleichen Wirkfaktor wie Kohlenstoff vorschlugen [119]. Sie begründeten dies mit der vergleichbaren austenitstabilisierenden Wirkung von Kohlenstoff und Stickstoff [119]. In [160, 161] wird berichtet, dass die mit dieser Formel ermittelten M_S -Temperaturen gut mit experimentell gemessenen korrelieren. In [160] wurde dabei die chemische Zusammensetzung des Austenits bei entsprechender Härtetemperatur mit Hilfe der CALPHAD-Methode berechnet [160]. Dort wurde Gleichung 2.23 auch mit den empirischen Formeln von *Steven und Haynes* [36] und von *Barbier* (s. Gleichung 2.22) für verschiedene Messerstähle verglichen. Dabei zeigte sich, dass die nach *Steven und Haynes* und *Barbier* berechneten M_S -Werte (unter Berücksichtigung von Stickstoff) zum Teil deutlich von den gemessenen Temperaturen abweichen, während die nach Gleichung 2.23 gut übereinstimmen [160]. Vor dem Hintergrund dieser Erkenntnis wird in dieser Arbeit für die empirische Berechnung der M_S -Temperatur die stickstoffmodifizierte Formel nach *Andrews* gemäß Gleichung 2.23 angewendet.

Wie bereits erwähnt, ist die Berechnung der M_S -Temperatur über empirische Formeln stark simplifiziert, da dort lediglich der Einfluss der chemischen Zusammensetzung der austenitischen Matrix betrachtet wird. Thermodynamische Modelle geben hingegen eine allgemeinere Formulierung

der martensitischen Umwandlung. Sie sehen diese als spontane plastische Verformung an, die durch chemische Triebkräfte induziert wird [149]. *Ghosh und Olson* stellen in ihrer Arbeit ein Modell für die Nukleation und Bewegung einer Martensitgrenzfläche im Austenit auf und geben dafür einen formelmäßigen Zusammenhang der dafür benötigten Triebkraft Δg_n (s. Gleichung 2.24 [162, 163]):

$$\Delta g_n = \Delta g_{\text{ch}} + \Delta g^\sigma + \Delta g^M + \left[w_\mu(X_i) + w_d(\rho) + w_{\text{ppt}} + g^{\text{el}} + \frac{2 \cdot \gamma}{n \cdot d} \right] \quad (2.24)$$

Darin stellen Δg_{ch} , Δg^σ und Δg^M die Beiträge einer chemischen Triebkraft, einer überlagerten Spannung sowie eines magnetischen Feldes dar. Die Terme $w_\mu(X_i)$, $w_d(\rho)$ und w_{ppt} stellen die Beiträge der thermischen und athermischen Reibarbeit dar, die aus dem Versetzungswald und Ausscheidungen resultieren und beide die Gesamt-Triebkraft reduzieren [163]. Dazu kommen die Beiträge der elastischen Verzerrungsenergie g^{el} sowie der Grenzflächenenergie γ , wobei n für die Anzahl der an der Bildung eines Martensit-Keims beteiligten Netzebenen und d für deren Netzebenenabstand steht [163]. Da die Werte des letzten Terms im Vergleich zu den anderen Energiebeiträgen bei nicht-thermoplastischen Umwandlungen klein sind, kann dieser Term in der Regel vernachlässigt werden [163, 164]. Aus diesem Zusammenhang wird deutlich, weshalb für die Bildung und das Wachstum eines Martensitkeims eine Unterkühlung unter T_0 erforderlich ist. Grund ist die thermische und athermische Reibarbeit sowie die elastische Verzerrungsenergie, die auch aufgebracht werden muss, selbst wenn ein spannungs- und ausscheidungsfreier Zustand ohne Überlagerung eines Magnetfelds vorliegt.

Diese thermodynamische Betrachtung der Martensitbildung bietet den Vorteil, dass bei Kenntnis der Energiebeiträge die Möglichkeit besteht, die M_S -Temperatur präzise und unter Berücksichtigung des Einflusses aller im kfz-Kristall gelösten Legierungselemente zu berechnen. *Weber* nutzte diesen Vorteil aus und berechnete über diesen Ansatz die M_S -Temperatur von austenitischen Stählen auf Basis des überarbeiteten Modells von *Ghosh und Olson* aus dem Jahr 2001 unter Verwendung von thermodynamischen Daten aus der Fe-Datenbank TCFE6.2 [164, 165]. Dabei konnte er die Stabilität neu entwickelter Stähle gegen eine thermische und mechanische Umwandlung in α -Martensit aufzeigen und bestätigte somit das große Potenzial dieser Berechnungsmethode [164]. Der Softwarehersteller Thermo-Calc[®] kommerzialiserte diesen Ansatz und brachte mit der Datenbank TCFE9.1 ein Modul zur thermodynamisch-basierten Berechnung der martensitischen Umwandlung heraus, mit dem neben M_S -Temperaturen, auch die Anteile von Latten- bzw. Plattenmartensit in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung und Temperatur vorhergesagt werden können [166]. Das Modul wurde mit der Motivation zur Berechnung von hexagonalem ϵ -Martensit in Fe-C- und Fe-Mn-Systemen konzipiert [166]. Die Berechnungsgrundlage berücksichtigt aber auch die Bildung von α' -Martensit gemäß des von *Stormvinter et al.* formulierten Ansatzes [167], wonach die verfügbare chemische Triebkraft $\Delta G_m^{*\gamma \rightarrow \alpha}$ ermittelt wird. Sie kann als Barriere für die Bildung eines Martensitkeims angesehen werden, die durch eine chemische Triebkraft $\Delta G_{m'}^{*\gamma \rightarrow \alpha}$ überwunden werden muss. Diese ist wiederum vom Legierungssystem bzw. von den in der Matrix gelösten Elementen abhängig. Nach *Stormvinter et al.* [167] ergibt sich diese gemäß Gleichung 2.25 zu

$$\Delta G_{m'}^{*\gamma \rightarrow \alpha} = \sum u_M (1 - u_C) \Delta G_{M V_a}^* + \sum u_M u_C \Delta G_{MC} \quad (2.25)$$

worin die Indizes V_a und M für die freien Zwischengitterplätze bzw. ein substituiert gelöstes Element

stehen. Die Terme ΔG_{MVa}^* und ΔG_{MC} stehen für die hypothetische Barriere des Elementes M bzw. Komponente MC während u_M und u_C die Konzentrationsvariablen darstellen, die sich aus dem Molenbruch der Elemente gemäß $u_M = \frac{x_M}{(1-x_C)}$ bzw. $u_C = \frac{x_C}{(1-x_C)}$ ergeben. Da eine vertiefte Beschreibung der Berechnungsgrundlage zu weit führen würde, sei an dieser Stelle auf die Literaturstellen [167] und [168] sowie darin genannten Quellen verwiesen.

Um Aussagen hinsichtlich der Präzision und Eignung der Methode für die betrachteten Legierungssysteme mit α' -Martensit treffen zu können, wird im Rahmen dieser Arbeit ein komparativer Ansatz aus empirischen und thermodynamischen Berechnung zur Bestimmung der M_S -Temperatur verfolgt.

2.3.4 Korrosion

Die DIN 50 900 definiert Korrosion als „Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu seiner Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils/Systems führt“ [169]. Für nichtrostende martensitische Stähle trifft dies üblicherweise infolge einer Nasskorrosion ein [32]. Die Art sowie die Erscheinungsform der Korrosion hängt von der Belastungsart des Werkstoffes ab [32]. Im Gegensatz zur Spannungs- und Schwingungsrisskorrosion, treten die Arten Flächen-, Loch- oder interkristalline Korrosion ohne eine äußere mechanische Belastung der Metalloberfläche auf [32]. Diese Korrosionstypen sollen nachfolgend näher beschrieben werden.

Nasskorrosion

Die Nasskorrosion kennzeichnet eine elektrochemische Wechselwirkung zwischen der Stahloberfläche und einer umgebenden wässrigen Lösung (Elektrolyt), die mit einer Oxidation von Eisen und Reduktion des Elektrolyten verbunden ist [25, 32]. Für den Fall der Korrosion einer Eisenelektrode in Säure findet die Korrosion unter einer anodischen Teilreaktion (Oxidation)



und einer kathodischen Teilreaktion (Reduktion) statt [25, 32]. In Säure kommt es zur Bildung von gasförmigem Wasserstoff gemäß Gleichung 2.27 [25, 32].



In belüftetem Wasser erfolgt hingegen die Reduktion von Sauerstoff (s. Gleichung 2.28) [25].



Die anodische Auflösung des Eisens findet allerdings nur dann statt, wenn freigesetzte Elektronen durch die Redoxreaktion abgeführt (verbraucht) werden [25]. Hierdurch stellt sich eine Potentialdifferenz ΔU ein, die aus den Potentialen der anodischen (U_A) und kathodischen Teilreaktion (U_K) resultiert [25].

$$\Delta U = U_A - U_K \quad (2.29)$$

Liegt $\Delta U > 0$, findet die Korrosion statt; bei $\Delta U = 0$ kommt sie zum Stillstand. Bei $\Delta U < 0$ verläuft die Reaktion entgegengesetzt und die Kathode wird zur Anode. Die Berechnung von ΔU beruht auf der Änderung der Gibbs-Energie-Differenz, die sich aus dem Produkt der Ladungsmenge und dem Potential ergibt [25, 32]:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot U \quad (2.30)$$

Hierin sind n die Anzahl der ausgetauschten Elektronen und F die Faraday-Konstante ($F = 26,8 \text{ A} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-1}$). Daraus ergibt sich das Nernst'sche Potential, das sich für die Anode und Kathode gemäß Gleichung 2.31 berechnen lässt [25, 32]:

$$U = U^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln(c_{\text{ox}}/c_{\text{red}}) \quad (2.31)$$

Darin stellen U^0 das Standardpotential des Metalls aus der elektrochemischen Spannungsreihe, R die ideale Gastkonstante, T die Temperatur und c_{ox} und c_{red} die Konzentrationen (bzw. Aktivitäten) der an der Redoxreaktion beteiligten Stoffe dar [25].

ΔU wird in der Praxis indirekt über U_A und U_K gemessen. Dafür ist eine konstante Bezugsgröße, wie bspw. die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) oder die Standard-Kalomelektrode, nötig. Wie schnell die Redoxreaktion stattfindet, bzw. welcher Korrosionsstrom I fließt, hängt von der Anzahl der beteiligten Elektronen und der Zeit ab [25]. So gilt: $I = \frac{n \cdot F}{t}$. Der Stromfluss innerhalb des Systems führt dazu, dass sich die Potentiale der beiden Teilreaktionen annähern, bis ihre Beträge gleich sind (Polarisationspotential) und sich ein Korrosionsstrom $I_R = |I_A| = |I_K|$ einstellt. Das Polarisationspotential wird auch als Ruhepotential U_{OCP} (engl. Open Circuit Potential, OCP) bezeichnet, da der Stromfluss nicht durch eine äußere Spannung beeinflusst wird [25, 32]. Wird nun eine äußere Spannungsquelle angelegt und die Spannung erhöht, so steigen das Potential und der Korrosionsstrom, wodurch die anodische Metallauflösung beginnt (Aktivbereich) [25, 32]. Mit steigendem Potential kommt es in nichtrostenden Stählen nach Erreichen des Passivierungspotentials U_P zu einem Abfall des Korrosionsstroms. Grund dafür ist die Bildung der schützenden Passivschicht, die den Widerstand erhöht und den Stromfluss einschränkt [25, 32]. Die Bildung der Passivschicht wird im nachfolgenden Teilabschnitt näher erläutert. Die Bildung und Aufrechterhaltung der Passivschicht (ohne Außenschaltung) erfolgt bei einem Redoxpotential der kathodischen Teilreaktion U_{Red} innerhalb eines Bereiches zwischen dem Aktivpotential (Potential bei $I_{A \text{ max}}$) und dem Durchbruchpotential U_D ($U_{A \text{ k}} < U_{\text{Red}} < U_A$) [25]. Dieser Bereich kennzeichnet den Passivbereich und spielt eine wichtige Rolle im Hinblick auf die Charakterisierung der Passivierbarkeit bzw. Korrosionsbeständigkeit nichtrostender martensitischer Stähle. Oberhalb von U_D wird die gebildete Passivschicht aufgrund des steigenden Potentials instabil und z.T. aufgelöst und es setzt erneut eine starke Metallauflösung in einem nun oxidierenden Elektrolyten ein (transpassiver Bereich) [25, 32].

Passivität

Die Passivität nichtrostender Stähle basiert auf der Bildung einer schützenden Oxidschicht auf der Metalloberfläche, die als Barriere zwischen dem Metall und dem umgebenden Elektrolyten wirkt. Dafür wird üblicherweise das Element Chrom genutzt, welches zu einem Gehalt von mindestens 10,5 Ma.-% in der Matrix gelöst sein muss [31]. Erst dann bildet sich in einem sauerstoffhaltigen Medium eine dichte, festhaftende Oxidschicht, die je nach Temperatur und pH-Wert des Mediums, eine Dicke von ca. 1-4 nm aufweisen kann [116]. Die Passivschicht besteht überwiegend aus Cr_2O_3 , wobei auch weitere Elemente wie Fe, Ni und Mo eingebaut werden können [32]. Wird die Oxidschicht durch mechanische und korrosive Beanspruchung beschädigt, so kann sie unter bestimmten Bedingungen ausheilen. Dieser Mechanismus wird als *Repassivierung* bezeichnet [32]. Ob ein passivierbares Metall in einem Elektrolyten gegenüber der elektrochemischen Korrosion thermodynamisch stabil ist, lässt sich aus sogenannten *Pourbaix-Diagrammen* entnehmen [170]. Der Nachteil dieser Diagramme ist, dass diese keine Aussagen hinsichtlich der Korrosionskinetik erlauben. Deshalb wird zur Charakterisierung der Korrosionsbeständigkeit nichtrostender martensitischer Stähle häufig auf Polarisationskurven bzw. Stromdichte-Potential-Kurven (SPK) zurückgegriffen [32]. Die Stromdichte i ergibt sich aus den gemessenen Teilströmen I bezogen auf die betrachtete Probenfläche A gemäß Gleichung 2.32 [32]:

$$i = \frac{I}{A} \quad (2.32)$$

Die Kurve entspricht dabei einer Summenstromdichte, welche sich aus den Kurven der anodischen und kathodischen Teilstromdichte zusammensetzt [32]. In Abhängigkeit der in der Matrix gelösten Legierungselemente kann die Stromdichte bzw. die Metallaufösung mit steigendem Potential variieren. Elemente wie Schwefel und Mangan erhöhen beispielsweise die Aktivstromdichte i_A , während Elemente wie Chrom, Nickel, Molybdän, Kupfer und Vanadium diese verringern [171]. Cr verschiebt zudem zusammen mit Ni das Passivierungspotential U_P zu höheren Werten, während Mo und V die Passivstromdichte i_P steigern [171]. Der Transpassivbereich wird überwiegend durch die Elemente Cr und Ni beeinflusst [171]. Allerdings ist dieser Bereich nicht von großer Bedeutung, da nichtrostende Stähle in der Regel nicht derartigen Potentialen ausgesetzt sind [32]. Indizien für eine gute Korrosionsbeständigkeit sind demnach eine niedrige Passivstromdichte, ein ausgeprägter Passivpotentialbereich und ein hohes Durchbruchpotential. Auf den Verlauf einer SPK soll im nachfolgenden Teilabschnitt zum Korrosionstyp „Lochkorrosion“ näher eingegangen werden.

Gleichmäßige Flächenkorrosion

Die gleichmäßige Flächenkorrosion kennzeichnet einen ebenen, gleichförmigen Abtrag der Metalloberfläche [172]. Nach DIN 50 900 Teil 1 stellt sie „eine Metallaufösung mit praktisch gleicher flächenbezogener Massenverlustrate auf der gesamten aktiven Oberfläche dar“ [169]. Dies tritt ein, wenn Anode und Kathode sehr eng nebeneinander liegen, gleichmäßig auf der Metalloberfläche verteilt sind und ihre Lage häufig ändern (homogene Mischelektrode) [32, 172]. Die gleichmäßige Flächenkorrosion stellt den Idealzustand dar, da hierfür eine homogene Metalloberfläche ohne Inhomogenitäten vorausgesetzt wird. Dieser Fall tritt vorzugsweise bei einem Angriff in starker Säure auf, wenn sich keine nicht-löslichen Korrosionsprodukte auf der Oberfläche ablagern können [32, 172, 173]. Technische

Metalle weisen jedoch in der Regel Inhomogenitäten, wie z.B. Verunreinigungen, nicht-metallische Einschlüsse oder aus der Oberfläche austretende Karbide auf. Diese führen dazu, dass die anodische und kathodische Teilreaktion örtlich getrennt ablaufen und sich keine homogene, sondern eine heterogene Misch-Elektrode einstellt [32, 172]. Dadurch kommt es in Bereichen mit überwiegend anodischen Strömen zu einem stärkeren lokalisierten Abtrag, während sich der kathodische Strom über eine größere Fläche verteilt [172]. Dies hat zur Folge, dass der Flächenabtrag nicht mehr gleichmäßig stattfindet und sich auf der Oberfläche Mulden bilden, was dann als Muldenkorrosion bezeichnet wird [172]. Die anhaftenden Korrosionsprodukte bewirken auch, dass der Korrosionsangriff gehemmt wird, so dass der gesamte Massenverlust vergleichsweise gering ist [172]. Aus diesem Grund lässt sich die gleichmäßige Flächenkorrosion bzw. Muldenkorrosion in der Regel technisch gut überwachen und kann bspw. durch Waddickenzuschläge einfach beherrscht werden [32, 172]. Sie ist überwiegend bei unlegierten bzw. niedrig legierten Stählen bspw. in neutralen wässrigen Lösungen oder an feuchter Atmosphäre zu beobachten, da diese Stähle im Gegensatz zu passivierbaren Metallen der aktiven Korrosion unterliegen [32, 172]. So bilden sich an feuchter Luft (in Abhängigkeit der relativen Feuchte und der Verunreinigungen auf der Oberfläche) flächendeckende Adsorptionsschichten bzw. dünne Filme aus Wasser, die die Bildung von Eisen- und Hydroxidionen ermöglichen. Sie reagieren wiederum zu $\text{Fe}(\text{OH})_2$ weiter, das unter Anwesenheit von Sauerstoff aus der Luft das rotbraune Eisenoxidhydrat bildet, das umgangssprachlich als „Rost“ bezeichnet wird [32, 172]. Nach Bildung einer dichten Rost-Deckschicht nimmt der Materialabtrag aufgrund des eingeschränkten Transports von Eisenionen und Sauerstoff durch die Deckschicht zeitlich ab [32, 172]. Je nach Witterung und Stahlzusammensetzung kann die Abtragsrate dann zwischen 0,01 und 0,1 mm pro Jahr liegen [172].

Lochkorrosion

Lochkorrosion definiert sich nach DIN EN ISO 8044:2015 als „örtliche Korrosion, die zu Löchern bzw. Hohlräumen führt, die sich von der Oberfläche in das Metallinnere ausdehnen“ [174]. Im Gegensatz zur Flächenkorrosion tritt diese Korrosionsform nur bei Metallen auf, die sich im passiven Zustand befinden und ist daher für nichtrostende Stähle von deutlich größerer Bedeutung [32, 172].

Die Lochkorrosion wird in den meisten Fällen durch Chloridionen (Cl^- -Ionen) ausgelöst, die in vielen Elektrolyten vorhanden sind (z.B. Meerwasser, Spülmittel) [32, 172]. Diese schwächen die Passivschicht punktuell, so dass es zunächst zu nadelstichartigen Vertiefungen und bei weiterem Wachstum zur Bildung von unterschiedlich stark ausgeprägten Löchern (Lochfraßstellen) kommt [125]. Außerhalb der Lochfraßstellen findet aufgrund der dort intakten Passivschicht kein Metallabtrag statt [125]. Die Art der Wechselwirkung zwischen Cl^- -Ionen und der Passivschicht wird in der Literatur kontrovers diskutiert und ist bis heute nicht abschließend geklärt. Grundsätzlich werden drei unterschiedliche Modelle zur Beschreibung der bei der Lochinitiation durch Cl^- -Ionen ablaufenden Prozesse vorgeschlagen [173]: Als erstes Modell sei der *Penetrations-Mechanismus* genannt, wonach Cl^- -Ionen die Passivschicht während des Wachstums durchdringen und so eine Oxidation des Metalls hervorrufen [173]. Beim *Adsorptions-Mechanismus* wird hingegen davon ausgegangen, dass die Passivschicht durch lokale Adsorption von Cl^- -Ionen lokal geschwächt wird, was letztlich zur Auflösung der Schicht führt [173]. Da umgebende Bereiche nicht betroffen sind, ist die Korrosion auch hier örtlich begrenzt [173]. Für den Fall, dass die Oberfläche mechanisch belastet wird oder die Eigenspannungen innerhalb der Schicht

so hoch sind, dass diese lokal versagt, so kann die Lochkorrosion nach dem *Filmbruch-Mechanismus* stattfinden [173]. Unabhängig der genannten Modelle ist festzustellen, dass die Lochinitiierung bzw. Lochkeimbildung bevorzugt an oberflächennahen Fehlstellen, wie metallischen (z.B. Karbide und Nitride) oder nicht-metallischen Einschlüssen (z.B. Oxide, Sulfide oder Mischverbindungen) beginnt [173]. So findet an einem Oxideinschluss zunächst Spaltkorrosion an den Rändern statt, wodurch das Loch um den Einschluss herum gebildet wird [173]. Wurde ein Lochkeim initiiert, so kann dieser entweder spontan repassivieren oder stabil weiterwachsen [125]. Letzteres erfolgt, wenn sich die in Lösung gegangenen positiven Metallionen in der Materialvertiefung anreichern und aufgrund des Bestrebens der Ladungsneutralität in Richtung der negativen Cl^- -Ionen wandern [125]. Dadurch stellt sich im Loch ein Lokalelektrolyt mit hoher Konzentration an Metall- und Chloridionen ein, der durch Hydrolyse (s. Gleichung 2.33) der Metallionen zudem einen geringeren pH-Wert aufweist [125].



Da in ruhigen Elektrolyten der Austausch von Metallionen im Lochinneren durch Durchströmung des Elektrolyten ausbleibt, findet auch keine Neutralisierung des Lokalelektrolyten statt. Folglich nimmt die Konzentration an Cl^- -im Loch weiter zu, was in Kombination mit der Hydrolyse der Metallionen, dazu führt, dass der pH-Wert weiter absinkt. Dadurch kommt es zur Ansäuerung im Loch, wodurch die Passivierungsstromdichte stark ansteigt und die Repassivierung nicht möglich ist [172]. Im Loch fließt zudem ein hoher lokaler Auflösungsstrom, der das Lochwachstum verstärkt [125, 172]. Ist der Lokalelektrolyt im Loch an Metall- und Chloridionen gesättigt, so wird der Lochgrund mit einem Salzfilm bedeckt und das Lochwachstum stabilisiert sich [125, 175].

Im Vergleich zur Flächenkorrosion, lässt sich die Lochkorrosion aufgrund der geringen Größe der Löcher visuell kaum erkennen. Dementsprechend kann auch der Schädigungsprozess eines Werkstoffes bzw. Bauteils durch Lochkorrosion nur sehr ungenau vorhergesagt werden [32, 125, 172]. Aus diesem Grund ist die experimentelle Bestimmung der Lochkorrosionsbeständigkeit eines Werkstoffes umso wichtiger. Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Lochkorrosionsbeständigkeit ist die Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven (SPK) in chloridhaltigen Medien. Abbildung 6 zeigt in diesem Kontext den schematischen Verlauf einer SPK in verdünnter Kochsalzlösung (NaCl). Wie dort zu erkennen, bleibt die Stromdichte im Passivbereich bei niedrigen Potentialen auf einem konstant niedrigeren Niveau, da die Passivschicht stabil ist und keine Lochkorrosion stattfindet. Mit weiterem Potentialanstieg nimmt die Stromdichte bis zum Punkt P leicht zu. In diesem Bereich beginnt bevorzugt an Fehlstellen die Lochinitiierung, die mit zunehmenden Potential wachsen, bis sie nicht mehr spontan repassivieren können und die Passivschicht instabil wird. In diesem Fall kommt es zu einem starken Anstieg der Stromdichte (Punkt P). Dies kennzeichnet das beschriebene Lochkorrosions- bzw. Durchbruchpotential U_D , da ab diesem Potential die schützende Wirkung der Passivschicht nicht mehr gegeben ist. Folglich setzt sich mit steigendem Potential die Metallauflösung fort. Wird es hingegen verringert, so beginnt ab einem bestimmten Potentialwert die Repassivierung, welche den Korrosionsfortschritt hemmt. Dies erfolgt jedoch erst nach Unterschreiten eines kritischen Repassivierungspotentials U_R (Punkt R). Je nach Lage von U_R lassen sich daher auch Aussagen hinsichtlich der Repassivierbarkeit des entsprechenden Werkstoffes treffen.

Neben der Aufnahme von SPK, kann die Beständigkeit eines Stahls gegen Lochkorrosions auch analog zur M_S -Temperatur über empirische Wirkzusammenhänge näherungsweise abgeschätzt werden (s. Abschnitt 2.3.3). So stellten zum Beispiel *Lorenz und Medawar* bereits im Jahr 1969 eine Wirksummenbeziehung zwischen den Elementen Cr, Mo und N in der Matrix und der globalen Beständigkeit gegen Lochkorrosion von nichtrostenden Stählen her, die allgemein als PREN (engl. Pitting Resistance Equivalent Number, PREN) bekannt ist (s. Gleichung 2.34, Elementgehalte in Ma.-%) [174, 176].

$$\text{PREN} = \text{Cr} + 3,3 \cdot \text{Mo} + a \cdot \text{N} \quad \text{mit} \quad 10 < a < 30 \quad (2.34)$$

Aus ihr geht hervor, dass die drei Elemente die Lochkorrosionsbeständigkeit bzw. die Stabilisierung der Passivschicht unterschiedlich stark beeinflussen. Im Gegensatz zu Cr und Mo, wird dabei der Einfluss von N als nicht konstant angesehen wird, da er je nach Stahl mit unterschiedlichen Faktoren versehen wird [99]. Ein Faktor von 30 wird in der Regel bei höchstlegierten austenitischen Stählen angewendet; für ferritisch-austenitische Stähle wird ein Faktor von 16 angenommen [125]. Je nach Wahl des Faktors, ergeben sich unterschiedliche Werte für die PREN. Aus diesem Grund ist sie auch nicht als absoluter Werkstoffkennwert, sondern vielmehr als Vergleichsgröße anzusehen. Eine Abschätzung der Korrosionsbeständigkeit des betrachteten Stahls erlaubt sie dennoch. Allerdings muss beachtet werden, dass bei einer inhomogenen Verteilung der in der PREN berücksichtigten Elemente im Gefüge nicht die globale chemische Zusammensetzung der Legierung, sondern die Stelle des niedrigsten Legierungsniveaus entscheidend [125]. Aufgrund der Synergieeffekte von Mo und N auf die Beständigkeit gegen Lochkorrosion ist für austenitische Stähle auch eine abgewandelte Form der PREN-Wirksummenbeziehung in der Literatur zu finden (Elementgehalte in Ma.-%) [177, 178]:

$$\text{PREN} = \text{Cr} + 3,3 \cdot \text{Mo} + 36 \cdot \text{N} + 7 \cdot \text{Mo} \cdot \text{N} - 1,6 \cdot \text{Mn} \quad (2.35)$$

Als Grund für die gleiche Wirkung von Mo und N werden unter anderem die Anreicherung von Mo, N und Cr an der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche an gebildeten Löchern angegeben [178, 179]. Molybdän wird dabei eine reduzierende Wirkung auf die Wachstumsrate von Löchern zugeschrieben, während Stickstoff unter anderem den pH-Abfall in den Löchern durch die Reaktion mit H^+ und der damit verbundenen Bildung von NH_3 und NH_4^+ kompensieren kann [178, 179]. Für eine detailliertere Beschreibung sei an dieser Stelle auf [178] und die dort genannten Literaturstellen verwiesen, in der wesentliche Wirkmechanismen von Cr, Mo und N auf die Passivschichtbildung zusammengefasst sind.

Interkristalline Korrosion

Interkristalline Korrosion (IK) beschreibt die Korrosion in oder neben den Korngrenzen eines Metalls [174]. Diese Korrosionsform tritt auf, wenn die Korrosionsbeständigkeit an Korngrenzen niedriger als im Korninneren ist. Die Anfälligkeit von nichtrostenden Stählen für IK wird im Wesentlichen durch drei Gefügecharakteristika bestimmt [125]:

1. Cr-Verarmung der korngrenznahen Bereiche durch Cr-reiche Ausscheidungen
2. Korngrenzbelegungen mit weniger korrosionsbeständigen Ausscheidungen

3. Korngrenzseigerungen von Begleitelementen, die die anodische Teilreaktion fördern

Inwieweit diese Zustände im Gefüge vorliegen, wird primär von der chemischen Zusammensetzung des Stahls bestimmt [125]. Häufig ist aber auch eine zu hohe Wärmeeinwirkung, bspw. beim Schweißen oder Warmumformen, ursächlich [125]. Ob und in welchem Ausmaß es zu IK kommt, hängt zudem vom Elektrolyten und dem sich einstellenden Potential ab [125]. Aufgrund der höheren Bedeutung in nichtrostenden martensitischen Stählen, soll in diesem Fall nur auf den IK-fördernden Mechanismus der Cr-Verarmung an korngrenznahen Bereichen eingegangen werden. Für eine detaillierte Beschreibung der anderen Schädigungsmechanismen sei an dieser Stelle auf die entsprechenden Abschnitte in [125] verwiesen. Die Ausscheidung von Cr-reichen Karbiden des Typs $M_{23}C_6$ auf den Korngrenzen ist die häufigste Ursache für IK in nichtrostenden Stählen [32, 125]. Sie bewirkt, dass in der umgebenden Matrix der Cr-Gehalt unter das zur Passivschichtbildung nötige Cr-Minimum fällt und deshalb lokal eine geringe Korrosionsbeständigkeit vorliegt [32, 125]. Grund für die Ausscheidung der Karbide auf den Korngrenzen ist die begünstigte Keimbildung durch die bereits vorhandene Grenzfläche, weshalb dort die aufzubringende Keimbildungsarbeit geringer ist [68]. Cr-reiche Karbide können entweder als Sekundärkarbide aus dem Festen oder eutektisch infolge des Erstarrungsvorgangs gebildet werden [25]. Die Ausbildung eines zusammenhängenden eutektischen Karbidnetzwerks mit breiten Cr-verarmten Zonen begünstigt dabei das Auftreten von IK [125].

Spannungs- und Schwingungsrissskorrosion

Wird die Passivschicht durch Versetzungsbewegung infolge einer mechanischen Belastung verletzt, so kann dies unter korrosiv-wirkenden Bedingungen zur anodischen Spannungsrissskorrosion (SpRK) oder zur Schwingungsrissskorrosion (SwRK) kommen [25]. Die Art der Korrosion hängt von der mechanischen Belastung ab.

Die anodische SpRK erfolgt durch das Aufbringen betriebsbedingter äußerer Spannungen oder durch Eigenspannungen des Werkstoffs bei gleichzeitigem Kontakt mit einem korrosiven Medium. Kommt es infolge einer mechanischen Belastung zur Versetzungsbewegung, so wird die Passivschicht lokal aufgebrochen und es findet ein lokaler Korrosionsangriff statt [25]. Die örtliche Eisenverarmung schafft dabei einen Kerb, der die Zugspannung erhöht [25]. Dort kommt es bei weiterer Belastung zu örtlichen Spannungsspitzen und letztlich zur Bildung eines Risses, der an seiner Spitze durch Hydrolyse übersäuert und einen verstärkten Korrosionsangriff hervorruft (ähnlich zur Lochkorrosion) [25]. Die Rissbildung kann dann entweder trans- oder interkristallin verlaufen, wobei Letzteres durch Korngrenzbelegungen gefördert wird [25]. In diesem Fall entspricht die SpRK einer Form der interkristallinen Korrosion, die sich entsprechend des Spannungsverlaufs anordnet [125]. Ein transkristalliner Rissverlauf hängt hingegen häufig mit Lochkorrosion zusammen [125]. Chloridinduzierte SpRK findet überwiegend in heißen Medien statt [125]. Als Beispiel sei hier die transkristalline SpRK austenitischer nichtrostender Stähle zu nennen [125]. In martensitischen nichtrostenden Stählen kann sie hingegen in hochchloridhaltigen Medien auch schon bei Umgebungstemperatur auftreten [125]. Dies ist der Fall, wenn Karbidbelegungen auf den Korngrenzen und hohe Kaltverformungsgrade vorliegen und somit interkristallines Risswachstum gefördert wird [125]. In nitrathaltigen Medien ist interkristalline SpRK auch in unlegierten Stählen zu beobachten [25]. Analog zur anodischen SpRK erfolgt die SwRK auch unter einer gleichzeitigen korrosiven und mechanischen Belastung. Letztere entspricht in diesem Fall einer

zyklischen Wechselbeanspruchung [25]. Hierbei wird die Repassivierung der Passivschicht durch die aktive Verletzung infolge der Schwingbeanspruchung beschränkt [25]. Grundsätzlich ist dabei zwischen SwRK im Aktiv- und im Passivzustand zu unterscheiden [25, 125]. Im Aktivzustand ist die Anzahl an gebildeten Rissen hoch, wobei nur der am weitesten fortgeschrittene Riss den Werkstoff durchdringt [125]. Im Passivzustand werden hingegen nur wenige oder gar nur ein Riss gebildet [25]. Grundsätzlich verringert SwRK bei konstanter Spannungsamplitude die Zahl der erreichten Lastwechsel bis zum Bruch, so dass ein Bereich der Dauerschwingfestigkeit nicht mehr erreicht wird [25]. Dies kann auch durch eine Reduzierung der Belastungsfrequenz nicht kompensiert werden, da dem Korrosionsangriff so mehr Zeit zur Verfügung steht [25]. In dieser Hinsicht variiert die SwRK zur rein mechanischen Ermüdung von Werkstoffen.

2.3.5 Verschleiß

Verschleiß definiert sich nach OENORM M 8120-3 (ehemals DIN 50 320) als „fortschreitender Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers (Grundkörper), hervorgerufen durch mechanische Ursachen, d.h. Kontakt- und Relativbewegung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörpers“ [180]. Somit ist Verschleiß nicht als Werkstoffeigenschaft, sondern vielmehr als Systemgröße des tribologischen Systems (Tribosystem) zu verstehen. Wie Abbildung 7 zeigt, besteht ein Tribosystem aus einem Grund- und Gegenkörper, die sich in einem Umgebungsmedium relativ zueinander bewegen. Zwischen den beiden Körpern befindet sich ein Zwischenstoff, welcher fest, flüssig oder gasförmig sein kann [181]. Durch Kontakt der einzelnen Bestandteile kommt es zu Wechselwirkungen innerhalb des Beanspruchungskollektivs, die zu Reibung und Verschleiß führen. Je nachdem ob es sich um kräftemäßige oder atomare Wechselwirkungen handelt, können im Kontaktbereich vier grundlegende Verschleißmechanismen auftreten: Abrasion, Adhäsion, Oberflächenzerrüttung und tribochemische Reaktion [182]. Dabei muss erwähnt werden, dass es sich dabei um vereinfachte Modelle handelt, die in der Praxis meist nicht einzeln, sondern überlagert auftreten. Dennoch können anhand dieser Modelle Rückschlüsse hinsichtlich der Entstehung bestimmter Verschleißerscheinungen abgeleitet werden.

Abrasion

Abrasion erfolgt, wenn der Gegenkörper (z.B. harte Partikel) um ein Vielfaches härter und rauer als der beanspruchte Grundkörper ist. Hierbei kommt es zur Furchenbildung, die durch vier Mikro-mechanismen ausgelöst werden kann. Diese sind: Mikropflügen, -spanen, -ermüden und -brechen (s. Abbildung 8). Beim Mikropflügen kommt es idealerweise zu keinem Materialabtrag, da der Werkstoff durch die Einwirkung des abrasiven Partikels lediglich plastisch verformt wird. Dadurch bilden sich Materialüberwürfe bzw. Furchungsränder. Zum Materialabtrag kommt es erst nach einer wiederholten Beanspruchung durch Mikropflügen, so dass die Oberfläche ermüdet (Mikroermüden). Beim Mikrospanen wird im Gegensatz zum Mikropflügen ein Mikrospan aus dem Werkstoff herausgetrennt. Mikrobrechen kennzeichnet hingegen die Bildung von Rissen und größeren Materialausbrüchen, die insbesondere bei spröden Werkstoffen auftritt [181].

Adhäsion

Adhäsiver Verschleiß lässt sich als Kaltverschweißung auf der Oberfläche erkennen, welche sich an Kontaktstellen mit höchster Rauheit bilden. Hier liegt eine hohe lokale Pressung zwischen Grund- und Gegenkörper vor, die dazu führt, dass Oberflächendeckschichten aufgebrochen und atomare Grenzflächenverbindungen (Haftbrücken) gebildet werden, die z.T. eine höhere Festigkeit als der Grund- und Gegenkörper besitzen. Die Kaltverschweißungen können dann durch Relativbewegung nicht mehr an der ursprünglichen Kontaktfläche, sondern nur an angrenzenden Bereiche eines Kontaktpartners getrennt oder verschoben werden [181]. Dies führt zur Bildung von Schuppen, Mulden, Löchern oder Fresern (Kaltfresser). Um dies zu vermeiden, kann der Aufbau des Zwischenstoffs, wie z.B. die Schmierfilmdicke, erhöht und/oder die Bildung von Reaktionsschichten gefördert werden. Durch Hartphasen, wie z.B. Karbide, kann die Neigung zur Adhäsion ebenfalls verringert werden [183].

Oberflächenzerrüttung

Die Oberflächenzerrüttung beschreibt einen Ermüdungsprozess der Kontaktstellen von Grund- und Gegenkörper infolge einer zyklischen mechanischen Beanspruchung. Auf der Oberfläche entstehen zunächst Mikrorisse, die sich bei weiterer Belastung zu Makrorissen ausweiten und dazu führen, dass oberflächennahe Bereiche herausbrechen [181]. Beim Übergleiten der entstehenden Partikel bilden sich weitere Risse, die die Oberfläche zunehmend schädigen [181]. Das Risswachstum kann dabei entweder spröde, quasi-spröde oder zäh erfolgen. Sprödes Risswachstum kennzeichnet sich durch sukzessives Trennen von Bindungen an der Risspitze und durch glatte Bruchflächen [181]. Bei quasi-sprödem Risswachstum liegt vor dem Riss eine plastische Zone vor, in der sich Mikrorisse mit dem Riss vereinigen, was zu einer sprunghaften Rissausbreitung führt [181]. Hierbei erscheint die Bruchfläche wellenartig. Zähes Risswachstum lässt sich hingegen durch die Bildung von Mikroporen erkennen [181].

Tribochemische Reaktion

Tribochemische Reaktionen resultieren aus der chemischen Reaktion des Grund- oder Gegenkörpers mit dem Zwischenstoff oder dem Umgebungsmedium infolge einer tribologischen Beanspruchung [181]. Dadurch kann es zur Bildung von Reaktionsprodukten kommen, die durch Relativbewegung kontinuierlich abgetragen und wieder erzeugt werden [181]. Dabei wirken z.B. ausgebrochene Oxiddeckschichten als Verschleißpartikel und fördern den weiteren Materialabtrag des Grundwerkstoffes [181]. Dies wird zudem durch die reibungsbedingte Temperaturerhöhung beschleunigt [181].

2.4 Hochwarmfeste und hitzebeständige austenitische Stähle

Hochwarmfeste und hitzebeständige austenitische Stähle zeichnen sich durch ihre dauerhaft guten mechanischen Eigenschaften und hohe Hochtemperatur-Oxidationsbeständigkeit bei Temperaturen zwischen 550 °C und 850 °C aus [27, 28, 184]. Damit schließen sie die Lücke zwischen den warmfesten martensitisch-ferritischen 9-12 % Chromstählen und den hochverschleiß- und korrosionsbeständigen Co- und Ni-Basislegierungen, die selbst bei Temperaturen oberhalb von 900 °C gute mechanische und

chemische Eigenschaften aufweisen [27, 28, 184, 185]. Generell werden diese Legierungen für Anwendungen eingesetzt, in denen hohe Anforderungen an eine thermische, mechanische, tribologische und korrosive Beständigkeit gestellt werden. Typische Anwendungsbereiche stellen z.B. die Energie- und Antriebstechnik, die (petro-)chemische Industrie und der Maschinenbau dar, wo sie unter anderem als Komponente in Dampf- und Gasturbinen, Wärmetauschern oder im Motorenbau verwendet werden [26, 184, 185].

Hochwarmfeste austenitische Stähle kommen zum Einsatz, wenn eine hohe Festigkeit bzw. Kriechbeständigkeit des Bauteils bei Temperaturen oberhalb von 600 °C gefordert ist. Hitzebeständige austenitische Stähle werden für Bauteile verwendet, die stark oxidierenden Atmosphären ausgesetzt sind, wie Rauchgas oder heiße schwefelhaltige Prozessgase [27]. Hier steht die Hochtemperatur-Oxidationsbeständigkeit eines Stahls im Vordergrund. Zu bekannten hitzebeständigen Stählen gehören die Stähle X15CrNiSi25-20 (1.4841), GX30CrNiSiNb24-24 (1.4855) und die Fe-Ni-Cr-Legierung Incoloy 800 bzw. X10NiCrAlTi32-20 (1.4876/1.4958). Vertreter hochwarmfester Stähle sind z.B. die Güten X3CrNiMoN17-13 (1.4910), X12CrCoNi21-20 (1.4971) und X40CrNiCoNb13-13 (1.4960) [28]. Ferner können auch hoch stickstofflegierte Güten auf Basis des Systems Fe-Cr-Mn, wie bspw. die Stähle X53CrMnNiNbN21-9 (1.4871) und X50CrMnNiNbN21-9 (1.4882), für Hochtemperaturanwendungen eingesetzt werden [95]. Sie finden häufig als Ventilstahl im Verbrennungsmotor Anwendung [186]. Allerdings wirken sich die in diesen Stählen vorliegenden Nitride vom Typ CrN und Cr₂N negativ auf die Kriechbeständigkeit aus, weshalb ihre Anwendungstemperatur auf ca. 600 °C begrenzt ist [27, 99]. Daher werden für höhere thermische Anforderungen Legierungen auf Basis des Systems Fe-Cr-Ni eingesetzt. Einzelne Legierungen vereinen die beiden Eigenschaften „hochwarmfest“ und „hitze- bzw. zunderbeständig“. Zu diesen Stählen gehören bspw. die bereits genannten Güten X12CrCoNi21-20 (1.4971), X3CrNiMoN17-13 (1.4910) und Incoloy 800 bzw. X10NiCrAlTi32-20 (1.4876/1.4958). Bedingt durch ihre sehr guten mechanischen Eigenschaften bei gleichzeitig hoher Korrosionsbeständigkeit (PREN > 40) werden sie auch als Fe-Basis-Superlegierungen bezeichnet [187, 188].

2.4.1 Anforderungen und Eigenschaften

Ein wesentlicher Grund für die außerordentlich guten mechanischen Eigenschaften von Fe-Basis-Superlegierungen ist die thermische und chemische Stabilität der austenitischen Matrix. Wie aus dem vorherigen Abschnitt entnommen werden konnte, handelt es sich bei diesen Stählen um Multikomponenten-Systeme, die typischerweise auf dem System Fe-Cr-Ni basieren. Die Legierungsgehalte von Cr und Ni sind dabei so gewählt, dass die dichtest-gepackte kfz-Struktur im betrachteten Temperaturfeld stabil bleibt und nicht ferritisch umwandelt [27, 188]. Diese Eigenschaft wirkt sich positiv auf die Kriechbeständigkeit des Stahls aus, da der Selbstdiffusionskoeffizient von Eisen (bei 911 °C) im kfz-Gitter mit $D_0 = 2 \cdot 10^{-13}$ [27] um eine Größenordnung geringer ist als im krz-Gitter ($D_0 = 8 \cdot 10^{-12}$) [27]. Deshalb finden Fließ- und Kriechprozesse in einer austenitischen Matrix deutlich langsamer statt als in einer ferritischen [27, 74, 188]. Zum anderen liegen die Erholungs- und Rekristallisationstemperaturen des kfz-Kristalls deutlich höher, so dass verformungsinduzierte Verfestigungsprozesse auch bei Temperaturen oberhalb von 600 °C noch erhalten bleiben [188]. Darüber hinaus ist die Stapelfehlerenergie (SFE) von kfz-Matrices mit der Größenordnung von 50 mJ/m² (bei RT) [188] deutlich geringer als die von krz-Matrices (≈ 300 mJ/m² (bei RT) [188]). Dies

ermöglicht die Aufspaltung von Versetzungen in Partialversetzungen (Shockley-Versetzungspaare), welches das Verfestigungsvermögen der Matrix steigert [27, 74, 184, 185]. Nachteil der austenitischen Matrix ist hingegen der im Vergleich zu ferritischen Legierungen höhere thermische Ausdehnungskoeffizient und die geringere Wärmeleitfähigkeit, die sich negativ auf den Widerstand gegen thermische Ermüdung auswirken [27]. Für eine ausreichende Beständigkeit gegen Hochtemperatur-Oxidation wird in erster Linie durch einen hohen Cr-Gehalt in der Matrix (18-30 Ma.-%) [188] gesorgt, der für die Bildung einer dichten, festhaftenden Oxidschicht, wie Cr_2O_3 oder Spinelle der Art $\text{Ni}(\text{Cr}, \text{Fe})_2$, sorgt [188]. Darüber hinaus wird die Korrosionsbeständigkeit durch die Zugabe von Si verbessert. Si bildet unter der Anwesenheit von Sauerstoff eine dünne, fast geschlossene SiO_2 -Zwischenschicht unterhalb der Cr_2O_3 -Deckschicht, die das Eindringen von Kohlenstoff verhindert [188]. Dadurch erhöht sie die Aufkohlungsbeständigkeit von austenitischen Stählen bei hoher Temperatur [188]. In ähnlicher Weise wirkt sich die Zugabe von Al zur Bildung einer Al_2O_3 -Passivschicht positiv auf die Korrosionsbeständigkeit aus [188].

Durch Zugabe weiterer LE können metallphysikalische Eigenschaften der austenitischen Matrix gezielt beeinflusst werden. Eine Verbesserung der Festigkeits- und Kriecheigenschaften lässt sich dabei durch ein höheres Verfestigungsvermögen der Matrix realisieren. Zu den bei erhöhter Temperatur wirksamen Verfestigungsmechanismen gehört die Mischkristallverfestigung (MKV), die Ausscheidungshärtung, die Oxid-Dispersionshärtung sowie die Karbidhärtung [184, 185].

Die MKV beschreibt die Erhöhung der Matrixhärte- und festigkeit, die durch die Gitterverzerrung von Atomen mit unterschiedlichem Radius hervorgerufen wird [185]. Die Ausscheidungshärtung beschreibt eine Bildung von Teilchen während einer Wärmebehandlung (Auslagerung), welche die Bewegung von Versetzungen behindern [185]. Zu den bekanntesten Ausscheidungen in FeCrNi-Legierungen gehört beispielsweise die intermetallische Phase γ' (Ni_3Al), deren Wirkung in den Werkstoffen X6NiCrTiMoVB25-15-2 (A-286) oder Incoloy 901 (NiFeCr12Mo) ausgenutzt wird [26, 184, 185]. Der Mechanismus der Ausscheidungshärtung deckt sich mit dem der Oxid-Dispersionshärtung, wobei die Festigkeitssteigerung nicht über Teilchen in der Matrix, sondern über zugegebene Oxidpartikel induziert wird [185]. Eine Steigerung der Hochtemperaturfestigkeit kann auch durch Karbidausscheidungen erfolgen [185]. Karbide scheiden sich bevorzugt entlang von Korngrenzen aus und können bei entsprechender Größe das Korngrenzgleiten behindern und Kriechprozesse von der Korngrenze ins Korninnere verschieben, wo die Diffusion verlangsamt ist [185]. Kleine globulare und inkohärente Karbide stabilisieren die Korngrenze am effektivsten [185]. Gusslegierungen weisen aufgrund ihres höheren C-Gehaltes und der Seigerung von LE eine erhöhte Neigung zur Ausbildung von groben Karbidnetzwerken auf, die die Duktilität und Festigkeit unter mechanischer Belastung verringern [189]. Sie sind daher in der Regel unerwünscht [189]. Da die meisten Hochtemperaturlegierungen das Element Cr zur Einstellung der Oxidationsbeständigkeit enthalten, kann bei Anwesenheit von C die Bildung von Cr-reichen Karbiden wie M_{23}C_6 nicht verhindert werden [185]. Diese haben den Nachteil, dass sie einerseits die Gefahr von IK fördern und andererseits durch ihre Neigung zur Koagulation und Vergrößerung interkristallines Risswachstum begünstigen können [185]. Sie können sich aber auch positiv auf die Härte und Festigkeit auswirken, sofern sie fein und dispers in der Matrix verteilt sind [185].

Einfluss von Legierungselementen

Nickel dient in FeNi-Legierungen primär zur Stabilisierung der austenitischen Matrix bzw. des kfz-Gitters [27, 190]. In warmfesten Stählen kann der Ni-Gehalt bis zu 35 Ma.-% betragen [27]. Diese sind nötig, um die Umwandlung in Ferrit zu unterdrücken [185]. Erhöhte Ni-Gehalte verringern die Löslichkeit für C in der Matrix, wodurch die Karbidausscheidung begünstigt wird [185]. Bei entsprechend hohen Gehalten bildet Ni in Verbindung mit Ti und Nb festigkeitssteigernde intermetallische Phasen wie die γ' -Phase Ni_3Al (kfz), die η' -Phase Ni_3Ti (hdp) und die γ'' -Phase Ni_3Nb (trz) [26, 27]. Die Bildung von TCP-Phasen (z.B. Laves, μ oder σ) wird durch Ni unterdrückt [185].

Chrom wird hauptsächlich zur Bildung einer dichten, festhaftenden Cr_2O_3 -Oxidschicht eingesetzt, welche die Hochtemperatur-Oxidationsbeständigkeit des Stahls gewährleistet [27, 188]. Diese besteht in der Regel aus Cr_2O_3 , wobei auch Spinelle wie z.B. NiCr_2O_4 oder FeCr_2O_3 eingebaut werden können [27, 30, 191]. Um eine ausreichende Oxidationsbeständigkeit sicherzustellen, wird zumeist ein Mindestgehalt von 12 Ma.-% Cr in der Matrix sichergestellt [192]. Ist eine gute Oxidationsbeständigkeit bei Temperaturen zwischen 800 °C und 950 °C gefordert, so sollten Cr-Gehalte von 15 Ma.-% bis 20 Ma.-% Cr in der Matrix gelöst sein [185, 193]. Neben der Bildung einer schützenden Passivschicht, kann Cr auch in gewisser Weise zur MKV beitragen [185, 194]. Mit C bildet es harte Karbide vom Typ Cr_{23}C_6 und Cr_7C_3 oder wird in die Mischkarbidtypen M_{23}C_6 , M_7C_3 oder M_6C eingebaut [185]. Die Bildung von Sekundärkarbiden kann die Festigkeit und Kriechbeständigkeit steigern [25, 27, 185]. Mit Fe bildet es die versprödennd wirkende σ -Phase (FeCr) [188].

Kobalt stabilisiert ähnlich zu Ni in Fe-Basislegierungen die kfz-Matrix [27, 195]. Als Mischkristallverfestiger wird Kobalt in der Literatur eine moderate Wirkung zugewiesen [194, 195]. Unter der Anwesenheit von W, Fe und Mo kann es TCP-Phasen wie die μ -Phase $(\text{Co}, \text{Fe})_7(\text{Mo}, \text{W})_6$ bilden [27, 195]. Es kann aber auch geringfügig im M_{23}C_6 eingebaut werden [189]. In Co-Basislegierungen kann es ebenfalls intermetallische Phasen wie die μ -Phase, die Laves-Phase (bspw. Co_2Ti) oder die σ -Phase (bspw. CrCo) bilden [184]. In Verbindung mit Sauerstoff bildet Kobalt Oxide vom Typ CoO, Co_3O_4 und Co_2O_3 [26] und reduziert zugleich die Diffusion von Schwefel, wodurch es die Oxidationsbeständigkeit des Werkstoffs in schwefelhaltiger Atmosphäre verbessert [189, 195]. Des Weiteren soll es sich positiv auf die Warmhärte und die Anlassbeständigkeit auswirken [189]. In Fe-Basis-Superlegierungen kann der Co-Anteil bis zu 20 Ma.-% betragen [27], wobei es sich überwiegend in der austenitischen Matrix anreichert und die relative Stabilität von Karbiden ändert [189]. Zudem destabilisiert es die σ -Phase nach langen Auslagerungszeiten [189].

Molybdän wird aufgrund des ähnlichen Atomdurchmessers zu W in Fe-Matrices als MK-Verfestiger eingesetzt, kann aber als karbidbildendes Element auch die Härte und Festigkeit erhöhen [185]. In Verbindung mit C bildet es Mo-reiche Karbide vom Typ Mo_2C und zusammen mit Fe, W, Ni und Co Mischkarbide vom Typ M_6C [185, 195]. Es wird aber auch in Cr-reichen Mischkarbiden wie M_{23}C_6 oder Fe-Cr-Mischkarbiden vom Typ M_7C_3 gebunden [185, 195]. Bei höheren Gehalten ($> 5,0$ Ma.-%) kann es bei hoher Temperatur und in schwefelhaltiger Atmosphäre zur verstärkten Oxidbildung (MoO_3) kommen, sobald die schützende Passivschicht zerstört ist [184, 188]. Dabei entstehen alkalische Verbindungen, die die Hochtemperatur-Oxidationsbeständigkeit herabsetzen [27, 184, 185, 188]. Ferner begünstigt Mo die Bildung von TCP-Phasen wie der Laves- und σ -Phase [27, 188, 196].

Wolfram wirkt analog zu Mo aufgrund seines im Vergleich zu Fe größeren Atomdurchmessers als effektiver Mischkristallverfestiger und wird hochwarmfesten Stählen bis zu 3 Ma.-% W zulegiert [184, 185, 188]. Bedingt durch die vergleichsweise hohe Atommasse weist Wolfram eine geringe Diffusivität bei erhöhter Temperatur auf, die einerseits die Warmfestigkeit und Kriechbeständigkeit erhöht und andererseits die Vergrößerung von intermetallischen Phasen wie γ' verlangsamt [184, 185]. Mit C kann es Monokarbide vom Typ MC bilden, wobei die Wirkung als Monokarbidbildner als eher schwach beschrieben wird [185]. Vielmehr kann es die Verteilung von MC-Karbidern positiv beeinflussen [185]. Darüber hinaus fördert W die Ausscheidung von $M_{23}C_6$ -Karbidern und begünstigt die Umwandlung von $M_{23}C_6$ in M_6C [185, 197] und von M_7C_3 in $M_{23}C_6$ [197–199]. Im Gegensatz zu Mo, reichert es sich während der Erstarrung primär im Festkörper an und liegt damit überwiegend im Dendritenzentrum vor [27]. Dadurch erhöht es die Neigung zur Ausscheidung von Teilchen der Phasen Laves, μ und χ in der Matrix [27, 184, 196].

Niob, Vanadium und **Titan** besitzen eine hohe Affinität zu Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff, wobei sie mit C und N extrem harte (2200-3200 HV0.05 [21]) und thermisch stabile Monokarbide, -nitride und/oder karbonitride vom Typ MX (M=Nb,V,Ti; X=C,N) bilden können [196]. Gegenüber Nb und Ti, weist V allerdings den Nachteil auf, die Oxidationsbeständigkeit bei erhöhter Temperatur zu verschlechtern [188]. Deshalb wird Vanadium in hochwarmfesten austenitischen Stählen eher selten angewendet [188]. Nb bildet mit C extrem harte Karbide vom Typ MC, kann aber auch in Mischkarbide vom Typ M_6C eingebaut werden. NbC-Karbide haben den Vorteil, dass sie kaum Cr lösen [200] und somit Cr zum Großteil zur Passivschichtbildung in der Matrix verbleibt (sofern es nicht in anderen Ausscheidungen abgebunden wird). Dazu fördert Nb indirekt den Widerstand gegen IK, da bei gleichzeitiger Anwesenheit von C, Cr und Nb bevorzugt NbC und intermetallische Phasen anstatt Cr-reiche Karbide gebildet werden [196, 201]. Besitzen NbC-Karbide eine globulare Morphologie und liegen dispers in der Matrix verteilt vor, so können sie die Bewegung von Versetzungen verhindern und dadurch den Kriechwiderstand verbessern [185, 196, 199]. Im Gegensatz zu Mo, kann Nb den Zerfall von primären MC-Karbidern in $M_{23}C_6$ und M_6C verzögern und behindert das Wachstum von $M_{23}C_6$ -Karbidern entlang von Korngrenzen bei Temperaturen > 1200 °C [185]. Liegt es in der Matrix vor, so kann es auch zur MKV beitragen [27, 185, 188]. Zusammen mit Fe und Ni kann es die intermetallische Phasen Laves (Fe_2Nb) und γ'' (Ni_3Nb) bilden und so zur Ausscheidungshärtung beitragen [27, 66, 188, 195, 201]. Gleiches gilt auch für Ti, dass die Laves-Phase (Fe_2Ti) und die Phase Ni_3Ti bildet [66, 185, 196]. Nachteilig ist die hohe Oxidationsneigung von Ti, welche bedingt, dass Legierungen mit höheren Ti-Gehalten nur über eine Vakuumerschmelzung hergestellt werden können [185]. Dazu werden im TiC geringe Mengen an Mo gebunden [202], was für die Einstellung einer maximalen Oxidationsbeständigkeit und Mischkristallverfestigung ebenfalls nachteilig ist.

Mangan wirkt bei geringen Konzentrationen als γ -stabilisierendes Element [203]. In hochwarmfesten FeCrNi-Stählen wird es zumeist zur Desoxidation der Schmelze und zur Abbindung von Schwefel eingesetzt [27, 188]. Zudem kann es die Löslichkeit für N erhöhen und die Morphologie und thermische Stabilität von Nb(C,N)-Karbonitriden verbessern [204, 205]. **Silizium** bildet unter Anwesenheit von Sauerstoff eine Zwischenschicht (SiO_2), die die Oxidationsbeständigkeit verbessert [189]. Es wird daher bis etwa 3 Ma.-% zur Verbesserung der Zunderbeständigkeit hinzulegiert [188, 206]. Ein positiver Effekt auf die Korrosionsbeständigkeit stellt sich bereits ab einem gelösten Si-Gehalt von 0,6 Ma.-%

ein [207]. Höhere Gehalte ($> 1,5$ Ma.-% Si) können in niederlegierten austenitischen System (18Cr-8Ni) die Ferritbildung und eine σ -Phasen-Versprödung fördern [189, 206]. Es kann aber auch eine Feinung der Laves-Phase Fe_2Nb bewirken [208, 209]. Da Si die C-Aktivität erhöht, beschleunigt es die Bildung von Mischkarbiden wie M_{23}C_6 [206].

Aluminium wird in FeNi-Legierungen sowohl zur Steigerung der mechanischen Eigenschaften, als auch zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit eingesetzt [185]. Mit Sauerstoff bildet es ähnlich zu Cr eine dünne, geschlossene Passivschicht (Al_2O_3), die Oxidationprozessen entgegenwirkt [185, 195]. Ein wirksamer Langzeit-Oxidationsschutz bei Temperaturen oberhalb von 950 °C greift aber erst bei Al-Gehalten > 4 Ma.-% und ausreichendem Cr-Gehalt (> 10 Ma.-%) [27, 188]. Zur Erhöhung der Festigkeit wird Al für die Bildung von stabilen Nitriden vom Typ AlN und intermetallischen Phasen γ' (Ni_3Al) und NiAl zulegiert [185, 188, 210]. Ferner wirkt Al als starker MK-Verfestiger [188].

Die interstitiell gelösten Elemente **Kohlenstoff** und **Stickstoff** wirken beide als starke Austenitstabilisatoren, beeinflussen aber als Karbid- bzw. Nitridbildner und Mischkristallverfestiger auch wesentlich die Festigkeit und Kriechbeständigkeit [185, 194]. C bildet bereits bei geringeren Gehalten (0,05-0,2 Ma.-%) unter der Anwesenheit von Monokarbidbildnern primäre MC-Monokarbid [185]. Mit Fe, Cr und Mo bildet es aber die bereits genannten Karbidtypen M_{23}C_6 , M_7C_3 oder M_6C [185]. Die Morphologie von MC-Karbiden hängt vom vorliegenden C-Gehalt und der Bildung während der Erstarrung ab. Erfolgt die Bildung aus der Schmelze und damit primär, so weisen sie eher eine blockige Struktur auf [66]. Zum Ende der Erstarrung werden meist fein-nadelige Karbide mit einer Widmannstätten-Morphologie gebildet [185]. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von C und N werden zumeist MX-Ausscheidungen (M=Nb,Ti,Ta; X=C,N) gebildet [196]. Im Falle von Nb heißt dies, dass eher MX-Ausscheidungen vom Typ Nb(C,N) ausgeschieden werden. Im metallographischen Schliff lässt sich der Anteil an N im MX an der Färbung der Ausscheidung erkennen [188]. Eine Orange-Färbung deutet auf einen erhöhten N-Anteil hin, während eine grauviolette Färbung einen geringen Anteil indiziert [188]. C unterdrückt indirekt die Bildung der σ -Phase, da es die für dessen Bildung nötigen Elemente Fe, Cr und Mo im Karbid abbindet [99]. N wird in konventionell hergestellten warmfesten FeCrNi-Stählen bis ca. 0,15 Ma.-% zulegiert.

Als weiteres interstitiell gelöstes Element sei zudem das Element **Bor** genannt, das ebenfalls die Kriecheigenschaften und die Warmumformung verbessern kann [185]. B dient als Kornfeiner und kann durch seine Seigerung entlang von Korngrenzen die Kohäsionsenergie von Körnern erhöhen [188, 189]. Dadurch behindert es Kornwachstum während einer Wärmebehandlung [185]. Dazu kann es die Karbidausscheidung und -koagulation entlang von Korngrenzen verhindern und in Richtung des Korninneren verschieben und somit die Bildung von groben durchgängigen Karbidnetzwerken entlang von Korngrenzen behindern, was sich ebenfalls positiv auf die Duktilität, Festigkeit und Kriechbeständigkeit auswirkt [185, 188, 189]. Darüber hinaus kann Bor bereits bei sehr geringen Mengen (ca. 0,01 Ma.-%) den Widerstand gegen spannungsunterstützte Oxidation von Korngrenzen erhöhen, da es weniger interkristallines, sondern transkristallines Risswachstum begünstigt [185, 188]. Dieses Verhalten wird mit der Bildung von FeNi-reichen Boriden begründet, die die Korngrenze vor Oxidation schützen [185].

2.4.2 Intermetallische Phasen

Neben der austenitischen Matrix und Karbiden werden die Eigenschaften von Superlegierungen insbesondere durch intermetallische Phasen (IP) beeinflusst, weswegen sie ebenfalls elementare Gefügebestandteile darstellen [185]. Die in austenitischen Stählen häufig gefundenen IP sind die Phasen γ' , γ'' , σ , χ und Laves (η) [184, 185, 188, 202]. Es werden aber auch andere intermetallische Verbindungen beobachtet. Zu diesen gehören die Phasen: G, R, Z und μ [202, 211]. Alle genannten Phasen unterscheiden sich in ihrer Struktur und Zusammensetzung sowie hinsichtlich ihres Einflusses auf die Werkstoffeigenschaften.

Grundsätzlich lassen sich intermetallische Phasen in geometrisch-dichtest-gepackt (engl. Geometrically Closed Packed, GCP) und topologisch-dichtest-gepackt (engl. Topologically Closed Packed, TCP) unterscheiden [185, 188]. GCP-Phasen sind in alle Raumrichtungen dichtest-gepackt und werden überwiegend in Ni-Basislegierungen beobachtet [202]. Sie weisen die Zusammensetzung A_3B auf und bewirken eine signifikante Festigkeitssteigerung [185]. Zu den bekanntesten GCP-Phasen gehören $Ni_3(Al, Ti)$ (γ') mit kfz-Struktur, Ni_3Nb (γ'') mit trz-Struktur sowie die engverwandten Phasen wie hdp- Ni_3Ti und Ni_3Nb mit orthorhombischer Struktur [185]. Die γ' -Phase ist die stabilste GCP-Phase und bewirkt in Superlegierungen den höchsten Festigkeitsanstieg [185]. TCP-Phasen zeichnen sich gegenüber GCP-Phasen durch eine Anordnung dicht-gepackter Ebenen mit dazwischenliegenden Lagen größerer Atome aus [188, 212]. In FeNi-Legierungen können sie eine Zusammensetzung A_xB_x (σ , μ) und A_2B (Laves) aufweisen [185, 202]. Sie gelten allgemein als eher unerwünscht, da sie sehr hart und aufgrund ihrer wenigen Gleitsysteme kaum verformbar sind [188, 202, 212]. Dazu bilden sie häufig eine nadel- oder plattenförmige Morphologie aus und verschlechtern dadurch die Verformungs- und Festigkeitseigenschaften von austenitischen Stählen unter mechanischer Belastung [185, 188]. Zu den TCP-Phasen gehören die Phasen σ , χ , η , G, R und μ [202]. Fe-Ni-Legierungen besitzen eine höhere Wahrscheinlichkeit zur Bildung von TCP-Phasen, da die Elektronenkonfiguration des Eisens vier vakante d-Seiten besitzt und somit intermetallische Verbindungen mit extrem geringer atomarer Entfernung begünstigt (z.B. der Laves- und σ -Phase) [185, 212]. Die erhöhte Neigung zur TCP-Phasenbildung verringert den maximalen Anteil von MK-verfestigenden Elementen und limitiert die MKV in Fe-Basis-Superlegierungen [185]. Nachfolgend soll die Wirkung einzelner TCP-Phasen in austenitischen Stählen detaillierter betrachtet werden.

Sigma-Phase

Die σ -Phase gehört zu den bekanntesten intermetallischen Phasen in nichtrostenden austenitischen Stählen und wird seit ihrer Entdeckung Anfang der 1900er Jahre umfangreich untersucht [202, 213–215]. Sie bildet in austenitischen Stählen stark versprödet wirkende Platten und/oder Nadeln mit Widmannstätten-Morphologie aus, die die Duktilität und Festigkeit enorm herabsetzen können [185]. Sie gehört deshalb zu den schädlichsten TCP-Phasen in austenitischen Stählen und ist zumeist im Kontext der sogenannten „Sigma-Phasen-Versprödung“ bekannt [185]. Ihre Bildungstemperatur liegt zwischen 550 °C und 900 °C [202]. Dabei weist sie typischerweise eine tetragonal-raumzentrierte A_xB_x -Kristallstruktur mit der Zusammensetzung $(Fe, Ni, Co)_x(Cr, Mo, W)_y$ auf [99, 188]. Sie wird aber auch in der Zusammensetzung $Cr_{46}Fe_{54}$ und $Ni_8(Cr, Mo)_4(Cr, Mo, Ni)_{18}$ [99, 185] oder vereinfacht als $(Fe, Ni)_3(Cr, Mo)_2$ angegeben [99, 185, 202]. Elemente wie Cr, Mn, Mo, W, V, Si, Ti und Nb fördern

die σ -Phasenbildung, während Elemente wie Ni, Co, Al, C und N sie unterdrücken [202, 216]. Der Versprödungseffekt ist vor allem bei niedrigen Temperaturen und hohen Dehnraten verstärkt und resultiert aus dem Aufstau von Versetzungen an der Grenzfläche der σ -Phase, die dort die Bindungsenergie schwächen und Risse initiieren können [185]. Der Effekt verschärft sich durch die bevorzugte Ausscheidung entlang von Korngrenzen, da diese nicht nur eine generelle Schwächung der Korngrenze bewirkt, sondern dazu führt, dass korngrenznahe Bereiche an den MK-härtenden Elementen Cr und Mo verarmen. Dies erhöht das Risiko für IK und bewirkt gleichzeitig eine geringe MKV der Matrix [185]. Die Kinetik der Ausscheidung der σ -Phase wird in der Literatur als sehr langsam beschrieben [202]. Nach [202] kann sie 100-1000 h betragen. Dies wird im Wesentlichen auf drei Gründe zurückgeführt: Der erste Grund ist die nicht vorhandene Löslichkeit von C und N in σ , weswegen sie erst nach einer Karbid oder Nitridausscheidung stattfindet [202]. Des Weiteren ist die Nukleation aufgrund der komplexen Kristallstruktur und der Inkohärenz zum Wirtsgitter erschwert [202]. Der letzte Grund ist ihre chemische Zusammensetzung [202]. Da sie überwiegend aus substituiert gelösten Elementen mit wie Cr und Mo besteht, die aufgrund ihrer Diffusion über Leerstellen eine geringere Diffusivität als z.B. Kohlenstoff oder Stickstoff besitzen, sind längere Zeiten für die Diffusion nötig [202]. Mit steigender Wärmebehandlungsdauer lässt sich eine Änderung der Erscheinung von Tripelpunkten und Korngrenzen hin zu inkohärenten Zwillingsgrenzen und an der Oberfläche an Oxideinschlüssen beobachten [99]. Kaltverformung und Rekristallisation während der Wärmebehandlung können darüber hinaus die Ausscheidungskinetik beschleunigen [202]. Gleiches gilt für die Präsenz von δ -Ferrit in Fe-18Cr-8Ni-Systemen oder in Duplex-Stählen [99, 202, 211, 217].

Chi-Phase

Die χ -Phase mit einer krz-Struktur vom Typ α -Mn tritt nur im ternären System Fe-Cr-Mo oder in den quaternären Systemen Fe-Cr-Ni-Mo bzw. Fe-Cr-Ni-Ti auf und ist in einem breiten Zusammensetzungsbereich stabil [218]. So kann sie die Stöchiometrie $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ oder $\text{Fe}_{18}\text{Cr}_6\text{Mo}_5$ aufweisen [66, 219]. Der Ausscheidungstemperaturbereich hängt vom vorliegenden Mo-Gehalt ab und kann ähnlich dem der σ -Phase zwischen 550 °C und 900 °C liegen [202]. Im Gegensatz zur σ -Phase weist die χ -Phase eine Löslichkeit für C auf und wird deshalb auch als Karbidtyp M_{18}C bezeichnet [202, 220]. Es besteht also ein enger Zusammenhang zwischen χ und M_6C [99]. Sie können gemeinsam vorliegen oder sich gegenseitig ersetzen [99]. Im Vergleich zur σ -Phase, besitzt die χ -Phase einen höheren Mo- und einen geringeren Cr-Gehalt [221, 222]. Ihre Bildung beginnt in der Regel entlang von Korngrenzen [99, 202]. In der Matrix bewirkt sie eine merkliche Cr- und Mo-Verarmung [99]. Nach langen Auslagerungszeiten bildet sie sich auch an (in-)kohärenten Zwillingsgrenzen und an Versetzungen [99, 202]. Aufgrund ihrer Löslichkeit für C, geht die Bildung der χ -Phase der der σ -Phase voraus [202]. Durch eine Kaltumformung lässt sich die Ausscheidung analog zur σ -Phase beschleunigen [202]. Ihre Morphologie wird als plattenförmig beschrieben [223], kann aber auch variieren [202]. Im Hinblick auf ihren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften wird angenommen, dass sie die Zähigkeit und Kriecheigenschaften negativ beeinflusst [202].

Laves-Phase

Laves-Phasen weisen eine Stöchiometrie A_2B ($A=Fe, Cr, Mn, Si$; $B=Mo, W, Nb, Ti$) auf und können in drei Strukturmodifikationen auftreten: C14 ($MgZn_2$), C15 (Cu_2Mg) und C36 ($MgNi_2$) [202, 224]. In austenitischen Stählen wird häufig die hdp-Struktur vom Typ C14 ($MgZn_2$) beobachtet [188, 202]. Silizium fördert die Bildung der Laves-Phase, während Kohlenstoff sie unterdrückt [188, 218]. Üblich auftretende Laves-Phasen sind Fe_2Nb , Fe_2Mo , Fe_2W oder Fe_2Ti [202, 211], wobei auch Kombinationen aus mehreren möglich sind wie z.B. $Fe_2(Mo, Nb, Ti)$ [202]. Der Typ Fe_2Mo wurde in austenitischen Stählen vom Typ AISI 316 mit Mo-Gehalten zwischen 2-3 Ma.-% nach sehr langen Auslagerungszeiten gefunden [202, 225]. Die Ausscheidung der Laves-Phase Fe_2Nb entlang von Korngrenzen und im Korn (mit Widmannstätten-Morphologie) kann einen signifikanten Festigkeitsanstieg bewirken [202, 226]. Die Ausscheidungssequenz beginnt dabei an Korngrenzen und (in-)kohärenten Zwillingsgrenzen, bis sie im Korninneren stattfindet [202]. Korngrenzausscheidungen weisen dabei eine nahezu globulare Morphologie auf und können dadurch das Kriechverhalten verbessern [202, 227–229]. In warmfesten ferritischen Stählen kann sie zudem das Kornwachstum begrenzen und dadurch zur Einstellung langzeitig guter Festigkeiten bei erhöhter Temperatur beitragen [230–232]. Um die Bildung von Fe_2Nb in austenitischen Stählen zu induzieren, muss die Löslichkeitsgrenze von Nb in der austenitischen Matrix (ca. 0,07 Ma.-% [233]) überschritten werden. Eine Ausscheidungshärtung kann dann erzielt werden, wenn die Laves-Phase eine kohärente oder teilkohärente Grenzfläche zur umgebenden Matrix aufweist [201, 234]. Jedoch kann die Vergrößerung der Laves-Phase entlang von Korngrenzen bei erhöhter Temperatur die Zähigkeit und Festigkeit beeinträchtigen, was allgemein als „Laves-Phasen-Versprödung“ bekannt ist [235–237].

Andere TCP-Phasen

Die TCP-Phasen G-, R-, μ - und Z gehören zu den weniger bekannten intermetallischen Phasen [202]. Die G-Phase hat die Formel $A_{16}D_6C_7$, wobei A und D für Übergangsmetalle (bspw. Fe, Cr, Ni, Ti, Nb) und C für Elemente der 4. Hauptgruppe (bspw. C und Si) stehen [196, 202]. In FeNi-Legierungen werden die Verbindungen $Ni_{16}Ti_6Si_7$, $Ni_{16}Nb_6Si_7$ oder $(Ni, Fe, Cr)_{16}(Nb, Ti)_6Si_7$ beobachtet [202]. Sie besitzt eine komplexe kfz-Struktur und wurde in verschiedenen austenitischen und Duplex-Stählen beobachtet [196, 202] (und die dort aufgelisteten Quellen). In niedrig C-legierten austenitischen Stählen auf Basis des Systems Fe-25Cr-25Ni-Nb wurde die Ausscheidung der G-Phase zunächst an Korngrenzen und während des Auslagerns bei erhöhter Temperatur zwischen 500 °C und 800 °C in der Matrix beobachtet [202]. Nach einem Auslagern für 50 Stunden bei 650 °C wurde in diesem Stahl mittels EDX die Zusammensetzung zu 51Ni-29Nb-14Si-4,5Fe-1,5Cr (Anteile in Ma.-%) bestimmt [196, 202]. In [191] wird allerdings auch die Zusammensetzung zu 63,3Ni-20,9Ti-12,2Si-3,47Fe-0,13Cr (Anteile in Ma.-%) berichtet. Interstitielle Elemente werden in der G-Phase nicht gelöst [196, 202]. Sie tritt zudem vermehrt in Si-angereicherten Bereichen auf und kann aus der NbC-Umwandlung resultieren [196, 202]. In neueren Studien zu Stählen auf Basis des Systems Fe-35Ni-25Cr wird berichtet, dass die G-Phase erst nach sehr langen Nukleationszeiten (≈ 10.000 h) beobachtet werden kann [238].

Die R-Phase besitzt eine hexagonale Kristallstruktur und besteht überwiegend aus den Elementen Mo, Fe, Cr und Si [202]. Die Gehalte von Mo, Fe und Si sind dabei vergleichbar zu denen der Laves-Phase Fe_2Mo , wobei der Cr-Gehalt höher ist [202]. Sie wurde in Duplex-Stählen und in austenitischen

Stählen auf Basis des Systems Fe-24Cr-22Ni-7Mo-3Mn beobachtet [202, 239, 240].

Die μ -Phase ist im ternären System Fe-Cr-Mo und Fe-Cr-W stabil und besitzt eine hexagonal-rhomboedrische Kristallstruktur mit der Formel A_6B_7 [99, 188, 202, 241, 242]. Sie kann im binären System Fe-Mo die Zusammensetzung Fe_7Mo_6 und im ternären System die Zusammensetzung $(Cr, Fe)_7(Mo, W)_2(Cr, Fe, Mo, W)_4$ aufweisen [202, 222, 241, 242]. Sie ist aber auch in Co-haltigen Legierungen in der Zusammensetzung Co_7W_6 bzw. $(Co, Fe)_7(Mo, W)_6$ zu finden [188]. Sie kann durch ihre Ausscheidung entlang von Korngrenzen die Zähigkeit und Kriechbeständigkeit beeinträchtigen [202].

Die Z-Phase ist eine CrNbN-reiche Phase mit einer tetragonalen Kristallstruktur und der Formel $Cr_2Nb_2N_2$ [196]. Es wird aber auch eine partielle Lösung von C vermutet [196]). Sie bildet sich grundsätzlich entlang von Korngrenzen, an Zwillingsgrenzen oder in der Matrix [196]. In der Matrix bildet sie sich in der Regel fein und dispers-verteilt [196]. Die Morphologie wird als kubisch oder stabförmig beschrieben [196, 243, 244]. Es herrscht Einstimmigkeit darüber, dass die Z-Phase bei erhöhter Temperatur gebildet wird [196]. Allerdings ist bisher nicht vollständig geklärt, ob MX oder die Z-Phase die stabilere Phase darstellt. Für einen 25Cr-25Ni-Austenit mit 0,41 Ma.-% Nb und 0,028 Ma.-% N wird berichtet, dass Nb(C,N) nach einem Auslagern bei 850 °C für 2 h in die Z-Phase umwandelt [245]. Es wird angenommen, dass das Auftreten der Z-Phase vom Gehalt an Ni und Cr beeinflusst wird [196]. Neuere Studien berichten, dass die Z-Phase zu Gunsten von NbC gebildet werden [238], wohingegen andere eine Co-Existenz von Nb(C,N) und der Z-Phase belegen [244]. In letzterer wird ihr eine festigkeitssteigernde Wirkung zugesprochen [244].

2.4.3 Wärmebehandlung

Neben der chemischen Zusammensetzung, ist die Wärmebehandlung für die Einstellung der Werkstoffeigenschaften entscheidend. Aushärtbare Fe-Basis-Superlegierungen werden grundsätzlich einer kombinierten Wärmebehandlung bestehend aus einem *Lösungsglühen* und *Warmauslagern* unterzogen.

Das Lösungsglühen stellt den ersten Schritt der Wärmebehandlung dar und dient primär zur Erhöhung des Lösungszustandes der austenitischen Matrix, um so bei der darauffolgenden Auslagerung eine Ausscheidungshärtung der Matrix zu induzieren. Die Lösungsglühtemperatur T_{LG} hängt vom Legierungssystem und vom gewünschten Lösungszustand ab und kann zwischen 845 °C (Incoloy 903) und 1200 °C (1.4957) variieren [26, 246]. Höhere Lösungsglühtemperaturen bewirken eine stärkere Auflösung von im Gusszustand vorliegenden Ausscheidungen, wodurch ggf. unerwünschtes Kornwachstum auftreten kann [26, 246]. Die Lösungsglühzeit t_{LG} liegt üblicherweise zwischen 1 h und 4 h [26, 246]. Im Anschluss an das Lösungsglühen folgt zur Einstellung einer an LE übersättigten Matrix ein rasches Abkühlen (Abschrecken) in Öl oder Wasser auf RT, wobei auch verschiedene Formen von Luft- oder Gasabschreckungen als Abschreckmedium genutzt werden können [26, 246]. Beim nachfolgenden isothermen Glühen bei erhöhter Temperatur (Warmauslagern) erfolgt die Aushärtung durch die Ausscheidung von Teilchen aus der übersättigten Matrix (s. Abschnitt 2.4.4). Technisch sinnvolle Auslagerungstemperaturen liegen zwischen 620°C und 820 °C. Die Auslagerungszeit kann zwischen 4 h und 24 h variieren [26, 246].

2.4.4 Verfestigungsmechanismen der Metall-Matrix

Entscheidend für die mechanischen Eigenschaften aushärtbarer Fe-Basis-Superlegierungen sind neben den Eigenschaften von Hartphasen, vor allem die Eigenschaften der austenitischen Matrix. Als Verfestigungsmechanismen kommen hier im Wesentlichen die Mischkristallverfestigung (MKV), die Bildung von Stapelfehlern (SF) sowie die Teilchenhärtung in Frage, da nur diese bei erhöhter Temperatur dauerhaft wirksam sind [27].

Mischkristallverfestigung

Mischkristalle werden durch Einlagerung von Atomen mit unterschiedlichen Radien lokal verzerrt. Durch diese nulldimensionalen Gitterdefekte erhöht sich die kritische Schubspannung innerhalb des Gitters, was zu Eigenspannungen und zu einer Festigkeitssteigerung führt. Diese lokale Festigkeitssteigerung wird als Mischkristallverfestigung (MKV) bezeichnet und kann je Anzahl und Durchmesser der eingebauten Fremdatome (FA) variieren [41]. Die Wechselwirkungen der Atome innerhalb des Kristallgitters lassen sich anhand von drei Hauptmechanismen charakterisieren [99]:

- Gitterparameter-Effekt (parelastische Wechselwirkung)
- Schubmodul-Effekt (dielastische Wechselwirkung)
- Suzuki-Effekt (chemische Wechselwirkung)

Der *Gitterparameter-Effekt* beschreibt die Änderung des Gitterparameters durch Einlagerung eines FA im Wirtsgitter. Dies führt zu einer symmetrischen Verzerrung des Wirtsgitters um das FA, wodurch sich ein lokales hydrostatisches Spannungsfeld ausbreitet. Trifft nun das Spannungsfeld einer Versetzung auf das Spannungsfeld, so kommt es zur Wechselwirkung beider Spannungsfelder, wodurch die Versetzung eine höhere Schubspannung aufbringen muss, um das FA durch Klettern zu überwinden [64, 99].

Eine *dielastische Wechselwirkung* liegt vor, wenn die Einlagerung von FA zu einer lokalen Änderung des Schubmoduls des Kristallgitters führen. Eine Erhöhung des Schubmoduls führt dabei zu einer höheren Linienenergie von Versetzungen und erschwert damit deren Bewegung im Kristall [64, 99].

Der *Suzuki-Effekt* beschreibt hingegen eine lokale Änderung der SFE des Werkstoffs infolge der Einlagerung von FA. Diese tritt auf, wenn FA sich bevorzugt an Versetzungen anlagern. Dadurch ändert sich in versetzungsnahen Bereichen die lokale Konzentration, die mit einer lokalen Änderung der SFE verbunden ist. Mit steigender FA-Dichte nimmt die SFE in der Regel ab, wodurch sich die Aufspaltungswerte der Partialversetzungen (PV) des Stapelfehlers (SF) erhöht. Damit SPV rekombinieren können, ist eine höhere Schubspannung nötig, wodurch die Möglichkeit zur Versetzungsbewegung erschwert wird [64, 99, 247].

Stapelfehler und Stapelfehlerenergie

Stapelfehler (SF) sind zweidimensionale Gitterdefekte, die nur in dichtest-gepackten Kristallstrukturen, wie z.B. im kfz- und hdp-Kristall, auftreten. Dabei handelt es sich um lokale Bereiche im Kristallgitter, in denen eine andere Stapelfolge als im umliegenden Gitter vorliegt [248]. Idealerweise weist das

kfz-Kristallgitter eine periodische Anordnung von drei Ebenen entsprechend einer ABC-Stapelfolge auf [64, 249]. Im hdp-Gitter besteht diese aus zwei Ebenen AB. Fehler in der Reihenfolge resultieren bspw. durch eine thermisch induzierte Kondensation von Leerstellen oder eine Phasenumwandlung, bei der Kristallisation der Schmelze sowie infolge einer mechanischen Beanspruchung des Werkstoffs [248]. SF entstehen dabei, wenn Versetzungen unvollständig sind oder vollständige Versetzungen verformungs- bzw. spannungsinduziert in Partialversetzungen bzw. in ein Shockley-Partialversetzungs-Paar (SPV) aufgespaltet werden [64]. Kristallographisch betrachtet ändert sich bei der Aufspaltung einer „ganzen“ Versetzungen in zwei Partialversetzungen der Burgersvektor der Versetzung entsprechend Gleichung 2.36 [64, 249].

$$\frac{a}{2}[1\bar{1}0] = \frac{a}{6}[2\bar{1}1] + \frac{a}{6}[1\bar{2}1] \quad (2.36)$$

Dadurch ändert sich die Stapelfolge im kfz-Kristall, so dass ein SF entsteht, der entweder intrinsischer oder extrinsischer Natur sein kann. Ein intrinsischer SF kennzeichnet eine Eliminierung einer Kristallebene, so dass sich die ursprüngliche Stapelfolge ABC|ABC|ABC zu ABC|AB|ABC ändert [41, 64]. Ein extrinsischer SF liegt hingegen vor, wenn eine zusätzliche Ebene eingeschoben wird AB|A|CABC [41, 64]. Ein intrinsischer SF führt also dazu, dass innerhalb des kfz-Gitter eine hdp-Stapelfolge ABAB vorliegt und somit eine hdp-Kristallstruktur entsteht [250]. Ein extrinsischer SF entspricht hingegen durch die Stapelfolge ABA im kfz-Kristall einer halben Zwillingsgrenze und bewirkt daher bei symmetrischer Störung des Kristalls die Bildung von Zwillingen bzw. Zwillingsgrenzen [249].

Damit es zur Aufspaltung einer vollständigen Versetzung in SPV kommt, muss eine bestimmte Aktivierungsenergie aufgebracht bzw. eine Energiebarriere überschritten werden. Diese Energiebarriere wird als Stapelfehlerenergie (SFE) bezeichnet [250]. Sie bestimmt die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines SF und begrenzt die Aufspaltungsweite von SPV, die ansonsten unendlich groß werden würde [250]. Sie ist daher äquivalent zur Aufspaltungsweite zweier SPV eines SF [250]. Eine geringe SFE erhöht die Anzahl und die Aufspaltungsweite von SPV. Eine hohe SFE wirkt gegensätzlich. Diesen Zusammenhang gibt Gleichung 2.37 wider [250]:

$$d_{\text{SPV}} = \frac{G \tilde{b}^2}{8 \pi \text{SFE}} \quad (2.37)$$

Hierbei steht d_{SPV} für die Aufspaltungsweite bzw. den Abstand zwischen zweier SPV, G für den Schubmodul des Kristallgitters und \tilde{b} für den Burgersvektor. SPV einer aufgespalteten Schrauben- oder Stufenversetzung können nicht quergleiten, sondern müssen zunächst zu einer vollständigen Versetzung rekombinieren, um sich im Kristall bewegen zu können. Aus diesem Grund erhöhen SPV den Widerstand gegen plastische Verformung des Werkstoffs und bewirken eine lokale Verfestigung [250]. Eine hohe Anzahl an SPV mit einer großen Aufspaltungsweite erschwert die Rekombination und stabilisiert den SF. Mit Erhöhung der mechanischen Beanspruchung nimmt die Anzahl an Versetzungen und SF zu. Ist diese ausreichend hoch, so entstehen auf bestimmten Kristallebenen Gleitbänder, in denen sich die plastische Verformung konzentriert [63]. Bei weiterer Verformung bilden sich Kreuzungspunkte aus Gleitbandschnittlinien, die die Beweglichkeit für weitere Versetzungen stark einschränkt [63]. An diesen Stellen sammeln sich mehrere SF und bilden sogenannte *Lomer-Cottrell-Versetzungen*, die sich weder über Klettern, noch über Gleiten im Kristallgitter bewegen

können [63]. Da dieser Mechanismus auch bei höheren Temperaturen stattfindet, stellt die Bildung von SF einen wichtigen Verfestigungsmechanismus für Hochtemperaturlegierungen dar.

Die SFE ist also ein wesentliches Kriterium für das Verfestigungsvermögen eines kfz-Werkstoffs unter mechanischer Belastung, weil sie die ablaufenden Verformungsmechanismen beeinflusst. Mit zunehmender SFE stellen sich folgende Verformungs- bzw. Verfestigungsmechanismen ein [251, 252]:

α' -Martensit \rightarrow ϵ -Martensit \rightarrow Zwillingsbildung \rightarrow SF-Bildung \rightarrow Versetzungsgleiten

Im Falle einer Deformation der austenitischen Matrix steigt zunächst die Konzentration von SF, wodurch diese sich auf der $\{111\}$ -Ebene des kfz-Gitters schneiden können [253]. Findet dies auf benachbarten Ebenen statt, so bilden sich Zwillingsgrenzen bzw. Zwillinge im Gefüge. Bei Überschneidungen von SF auf jeder zweiten Ebene stellt sich eine hdp-Struktur ein, die als Keim für die Bildung von ϵ -Martensit dienen kann [253]. Bei weiterer Verformung wandelt das hdp-Gitter in das dann energetisch günstigere krz-Gitter um (α' -Martensit) [252, 254]. Eine direkte Umwandlung des kfz-Gitters in α' -Martensit kann in Stählen mit niedriger SFE ($\leq 20 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$) und/oder bei hohen Umformgraden erfolgen [252, 254]. Für die Bestimmung der SFE sind in der Literatur viele Ansätze zu finden [255–262]. So besteht einerseits die Möglichkeit, die SFE über theoretische Modelle oder anhand von Wirkzusammenhängen von Legierungselementen über empirische Formeln abzuschätzen [252, 257, 263]. In den letzten Jahren wurden zudem die Bestimmung der SFE über simulative Ansätze, wie z.B. durch maschinelles Lernen, neuronale Netze oder atomistische Modelle forciert [261, 264, 265]. Sie kann aber auch auf Basis thermodynamischer Zusammenhänge ermittelt werden [258, 266, 267]. In den Quellen [252, 261, 268] sind verschiedene Bestimmungsansätze zusammengefasst. Alle Ansätze besitzen verschiedene Vor- und Nachteile. Empirische Formeln haben bspw. den Vorteil einer einfachen Handhabung, da für die Bestimmung der SFE lediglich die chemische Zusammensetzung des Werkstoffs bekannt sein muss. Nachteilig bei diesem Ansatz ist, dass der Einfluss der Temperatur gänzlich vernachlässigt wird, was ihn für die Abschätzung von Hochtemperatureigenschaften ungeeignet macht. Neben empirischen Zusammenhängen, bestehen auch verschiedene methodische Ansätze zur experimentellen Bestimmung der SFE, wie z.B. über Röntgendiffraktion (engl. X-ray diffraction, XRD), in-situ Neutronendiffraktion und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) [268]. Wenngleich bei allen genannten Ansätzen eine messtechnisch bedingte Fehleranfälligkeit besteht, so unterscheiden sie sich deutlich in ihrer praktischen Anwendbarkeit. Die SFE-Bestimmung mittels XRD ist im Vergleich zur TEM-Methode mit einem moderaten experimentellen Aufwand verbunden [268] und bietet den Vorteil der Betrachtung größerer Probenvolumina, wodurch sich der Einfluss lokaler Konzentrationsunterschiede von LE minimiert. Mit Hilfe von XRD-Untersuchungen konnte in der Vergangenheit eine Vielzahl von SFE-Werten für diverse FeCrNi-Systeme experimentell bestimmt werden [254, 263, 269–271]. Eine Möglichkeit die SFE in Abhängigkeit der Temperatur vereinfacht abzuschätzen, bietet der von *Olson und Cohen* im Jahr 1976 vorgestellte thermodynamische Ansatz zur SFE-Bestimmung [266, 267]. Hierbei wird ausgenutzt, dass ein SF durch seine hdp-Struktur unter kristallographischen Gesichtspunkten eine individuelle Phase im kfz-Kristall darstellt und somit auch eine eigene molare Gibbs-Energie G_m besitzt. Zur Bildung eines SF ist daher eine Triebkraft nötig, nämlich die Gibbs-Energie-Differenz $\Delta G_{\text{mkfz} \rightarrow \text{hdP}}$. Dabei gilt: Je höher $\Delta G_{\text{mkfz} \rightarrow \text{hdP}}$, desto höher ist die chemische bzw. thermische Stabilität der kfz-Struktur und somit der Widerstand des Austenits

gegen die Bildung eines SF. Dieser Zusammenhang verdeutlicht sich in Gleichung 2.38:

$$\text{SFE} = n \cdot \frac{\Delta G_{\text{m}_{\text{kfz} \rightarrow \text{hdp}}}}{\sqrt[3]{V_M^2 \cdot N_0}} + 2 \cdot \sigma_{\text{GF}} \quad (2.38)$$

Hierin entspricht $\Delta G_{\text{m}_{\text{kfz} \rightarrow \text{hdp}}}$ der molaren Gibbs-Energie-Differenz der kfz- und hdp-Phase, V_M dem molaren Volumen der kfz-Phase, n der Anzahl der bei der Bildung eines SF beteiligten Atomebenen ($n = 2$), N_0 der Avogadro-Konstante und σ_{GF} der zwischen SF und kfz-Matrix wirkenden Grenzflächenenergie. Dabei handelt es sich um eine modifizierte Gleichung des von *Olson und Cohen*, in dem ursprünglich auch der Anteil der zur Bildung einer neuen Grenzfläche zwischen kfz- und hdp-Phase resultierenden Verzerrungsenergie E_{str} berücksichtigt wird [266, 267]. Nach *Miodownik* beeinflusst diese jedoch den Betrag der SFE nur marginal und kann deshalb vernachlässigt werden [272]. Ein großer Vorteil des thermodynamischen Ansatzes ist, dass die SFE im Vorfeld experimenteller Untersuchungen auch für höhere Temperaturen abgeschätzt werden kann. Er bietet dadurch die Möglichkeit, die SFE als Entwicklungskriterium im Rahmen einer Legierungsentwicklung anzusehen. Darüber hinaus bietet er die Möglichkeit, die SFE unterschiedlicher Legierungssysteme vergleichend in Abhängigkeit der Anwendungstemperatur zu untersuchen. *Walter* nutzte diesen Ansatz im Rahmen seiner Dissertation für eine gezielte Legierungsentwicklung und postulierte die grundsätzliche Eignung zur Vorhersage der SFE bei erhöhter Temperatur [270]. Nachteil dieser Methode ist, dass lediglich die Wahrscheinlichkeit der Bildung thermischer und nicht der von spannungs- bzw. verformungsinduzierter Stapelfehler berücksichtigt wird. Änderungen der SFE, die aus einer mechanischen Belastung resultieren, können mit Hilfe dieses Ansatzes also nicht vorhergesagt werden [270].

Teilchenverfestigung

Teilchen wirken als Gleithindernis für Versetzungen und erschweren die plastische Verformung des Werkstoffs [41]. Sie kongruieren mit der Wirkung der MKV, wobei in diesem Fall nicht einzelne Atome, sondern Atomansammlungen vorliegen [41]. Grundsätzlich kann die Teilchenverfestigung infolge einer *Dispersionshärtung* und einer *Ausscheidungshärtung* erfolgen. Erstere beschreibt die Primärkristallisation von Teilchen aus der Schmelze z.B. durch innere Oxidation, wobei auch der Einbau von keramischen Teilchen (z.B. Oxide, Nitride, Boride) darunter verstanden werden kann [63]. Die Ausscheidungshärtung beschreibt demgegenüber die Bildung von Teilchen aus einem übersättigten Mischkristall im Festen [63]. Da dieses der wesentliche Mechanismus der Teilchenhärtung bei den in dieser Arbeit betrachteten Legierungen ist, wird nachfolgend die Teilchenverfestigung durch Ausscheidungshärtung fokussiert.

Für die Generierung einer Teilchenverfestigung durch Ausscheidungshärtung ist, wie bereits beschrieben, die Einstellung eines übersättigten Mischkristalls nötig. Dies erfolgt durch Lösungsglügen und rasches Abschrecken, wodurch der metastabile Zustand des übersättigten Mischkristalls „eingefroren“ wird. Durch isothermes Glügen bei erhöhter Temperatur nähert sich der metastabile übersättigte Zustand durch Ausscheidung von feinen, dispers verteilten Teilchen aus dem Festkörper seinem Gleichgewichtszustand an und es entsteht ein mehrphasiges Gefüge. Die Teilchen entsprechen dabei dreidimensionalen Gitterdefekten, die ein Spannungsfeld über alle drei Raumebenen im Gitter aufweisen. Dadurch erhöht sich die kritische Schubspannung zur Versetzungsbewegung und die plastische

Verformung wird erschwert. [27]

Teilchen können je nach Passung zum umgebenden Wirtsgitter kohärent, teilkohärent oder inkohärent vorliegen [63, 188]. Der Grad der Passung wird über den Fehlpassungsparameter δ (engl. Misfit-Parameter) beschrieben, der sich aus der Differenz der Gitterparameter von Teilchen zur Matrix (im idealen nicht-verspannten Zustand) bezogen auf den mittleren Gitterabstand der Matrix ergibt ($\delta = \frac{a_T - a_M}{\frac{1}{2}(a_M + a_T)}$) [63, 188]. Eine kohärente Phasengrenze wird gebildet, wenn die Atome eine gleiche oder ähnliche Anordnung in den angrenzenden Kristallebenen und folglich eine marginale Fehlpassung zum Wirtsgitter besitzen ($|\delta| < 5\%$) [63, 188]. Ist dies nicht der Fall, so entstehen teil- oder semi-kohärente Phasengrenzen ($5\% < |\delta| < 25\%$) [63, 188]. Bei ungleicher Atomanordnung und starker Fehlpassung ($|\delta| > \text{ca. } 25\%$) ist die Grenzfläche inkohärent zur umgebenden Matrix [63, 188].

Kohärente oder teilkohärente Teilchen sind vergleichsweise klein. Aus diesem Grund setzen sich kristallographische Ebenen und Richtungen in der Matrix ohne oder lediglich mit einer leichten Verzerrung fort [64]. Für Versetzungen stellen sie kein großes Hindernis dar. Sie werden deshalb von Versetzungen geschnitten (Kelly-Fine-Mechanismus). Allerdings muss dafür eine gewisse Energie aufgebracht werden. Zum einen müssen die zwischen Teilchen und Versetzung wirkenden Kräfte überwunden werden, welche im Wesentlichen die beschriebene parelastische und dielastischer Wechselwirkung sind [64]. Zum anderen muss beim Schneiden eine Grenzflächenenergie zur Erzeugung der Antiphasengrenze zwischen Matrix und Teilchen aufgebracht werden. Dazu kommt, dass sich durch Schneiden die Teilchenoberfläche und dementsprechend auch dessen Radius vergrößert [63, 188]. Dadurch steigt der Widerstand gegen weitere Schneidprozesse [63, 188]. Daher geht das Schneiden von Teilchen auch mit einer Festigkeitssteigerung einher [63, 64]. So wird die verfestigende Wirkung von Teilchen als proportional zur Quadratwurzel des Teilchenradius beschrieben [63, 64]. Der kritische Radius r_0 ergibt sich dabei sich gemäß Gleichung 2.39 aus

$$r_0 = \frac{G \cdot \bar{b}^2}{\sigma_{\text{eff}}} \cdot \sqrt[3]{3} \quad (2.39)$$

Hierin sind G der Schubmodul, σ_{eff} die effektive Grenzflächenenergie und \bar{b}^2 der Burgersvektor.

Nach Überschreiten des kritischen Radius r_0 wachsen die Teilchen diffusionskontrolliert entsprechend des \sqrt{t} -Gesetzes [27]. Der Volumenanteil steigt dabei in etwa linear mit der Zeit an, bis der im thermodynamischen Gleichgewicht maximal vorliegende Volumenanteil eingestellt ist. Danach vergrößern die Teilchen unter konstantem Volumenanteil f_V . Grund dafür ist das Bestreben zur Minimierung der Grenzflächenenthalpie der Teilchen [27]. Im Falle kleiner Teilchen ist diese unter der Bedingung der Volumenkonstanz größer als bei wenigen größeren Teilchen. So wachsen große Teilchen zugunsten von kleinen weiter, da letztere ein höheres Oberfläche/Volumen-Verhältnis und dementsprechend auch eine höhere freie Enthalpie pro Atom besitzen. Infolge der Auflösung von kleinen Teilchen steigt die lokale Konzentration an Legierungselementen in der Matrix an. Dadurch entsteht ein Konzentrationsgradient zwischen Bereichen ehemaliger kleiner und größerer Teilchen, so dass sich ein Diffusionsstrom von kleinen hin zu größeren Teilchen einstellt. Allerdings erhöht sich mit steigendem Teilchenradius r auch der mittlere Teilchenabstand $2\lambda = \sqrt{\frac{2}{f_V}} \cdot r$. Folglich verlangsamen sich Diffusionsprozesse und das Wachstum der Teilchen. Dieser Mechanismus wird als *Ostwald-Reifung* bezeichnet und ist für die Verfestigungswirkung von Teilchen von entscheidender Bedeutung [27].

Mit Überschreiten des idealen Teilchenradius r_0 nimmt die nötige Schubspannung und folglich das Verfestigungsvermögen wieder ab. Dies lässt sich damit erklären, dass vergrößerte Teilchen nicht mehr (teil-)kohärent sondern inkohärent im Wirtsgitter vorliegen und deshalb eine unterschiedliche Gitterstruktur im Vergleich zur umgebenden Matrix besitzen. Sie wirken also wie Subkorn Grenzen, die von Versetzungen nicht mehr geschnitten, sondern nur noch nach dem *Orowan-Mechanismus* umgangen werden können. Dies führt dazu, dass sich um die inkohärenten Teilchen Versetzungslinien bzw. ein Versetzungsring bildet, der wiederum ein Spannungsfeld erzeugt, welches zu umgebenden Versetzungen eine abstoßende Wechselwirkung besitzt [64]. Dadurch müssen weitere eingebrachte Versetzungen eine höhere Schubspannung aufbringen, um die Teilchen zu umgehen, wodurch die Verfestigung zunächst zunimmt [64]. Werden die Spannungen auf die Versetzungsringe zu groß, so können Schraubenversetzungen quergleiten oder vermehrt Versetzungen auf anderen Gleitsystemen gebildet werden. Dies bewirkt letztlich eine Abnahme der Festigkeit [64]. Da Teilchen mit einem Radius $r < r_0$ nur einen geringen Verfestigungseffekt besitzen, wird dieser Zustand als unteraltert (engl. Under-aged) bezeichnet [27]. Teilchen mit $r = r_0$ bewirken eine maximale Verfestigung, da sie gerade so groß sind, dass sie noch von Versetzungen geschnitten und nicht umgangen werden [27]. Dieser Zustand wird als optimal gealtert (engl. Peak-aged) bezeichnet [27]. Bei einem Radius $r > r_0$ nimmt die Verfestigung aufgrund des Umgehens der Versetzungen von Teilchen nach dem Orowan-Mechanismus wieder ab, weshalb hier von einem überalterten Zustand (engl. Over-aged) gesprochen wird [27, 64].

2.5 Thermodynamische Berechnungen

In der Materialwissenschaft werden Phasenstabilitäten zumeist über Phasen- bzw. Zustandsdiagramme beschrieben. Dort sind Phasenübergänge in Abhängigkeit der Temperatur und Konzentration von Legierungselementen wiedergegeben. Die Erstellung solcher Diagramme beruht auf die Ermittlung von thermodynamischen Daten, die in der Vergangenheit über diverse experimentelle Methoden ermittelt wurden [273]. Da dies mit einem enormen Arbeits- und Ressourcenaufwand verbunden ist, wurde bereits in den 1950er Jahren die Berechnung von Phasendiagrammen durch numerische Extrapolation thermodynamischer Daten auf Basis von binären, ternären und quaternären Stoffsystemen forciert [273]. Im Zuge neu gewonnener Daten konnte dieser Ansatz stetig weiterentwickelt werden, so dass Anfang der 1970er Jahre erstmals die CALPHAD-Methode (engl. **CAL**culatation of **PH**ase **D**iagrams) beschrieben wurde, die bis heute eine fundamentale Rolle für Entwicklung und Optimierung von Legierungen spielt [80].

Die Methode basiert dabei auf der Bestimmung des thermodynamischen Gleichgewichts bzw. des Minimums der freien Enthalpie (Gibbs-Energie G) [273]. Die Änderung der Gibbs-Energie ΔG wird durch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik gemäß Gleichung 2.40 als

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.40)$$

definiert, in der H die Enthalpie, T die Temperatur und S die Entropie (Ordnung des Systems) sind. Die Änderung der Enthalpie H hängt von der inneren Energie des Systems U sowie vom Druck p und dem betrachteten Volumen V ab. Bei konstantem Druck gilt:

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V \quad (2.41)$$

Aus der Änderung der Gibbs-Energie lässt sich ableiten, ob eine Reaktion (wie bspw. eine Umwandlung der Gitterstruktur) in einem System freiwillig (spontan) abläuft. In einem geschlossenen System ist dies der Fall, wenn die Änderung der Gibbs-Energie $\Delta G < 0$ ist. Im Falle $\Delta G = 0$ besitzen hingegen beide Gitterstrukturen gleiche Beträge der Gibbs-Energie und liegen somit im thermodynamischen Gleichgewicht vor, so dass eine Umwandlung ausbleibt. Grundsätzlich strebt ein System stets den energetisch günstigsten, also den Zustand minimaler Gibbs-Energie an. Dieser Zustand kann in Abhängigkeit der Temperatur entweder global oder lokal sein kann. Ein globales Minimum entspricht einem stabilen Gleichgewicht, während ein lokales Minimum ein metastabiles Gleichgewicht darstellt [80].

Für ein ternäres Stoffsystem (ϕ) aus substituiert gelösten Elementen lässt sich die molare Gibbs-Energie G_m^ϕ vereinfacht anhand von drei Termen beschreiben [273]:

$$G_m^\phi = G_m^{\phi,\text{ref}} + G_m^{\phi,\text{ideal}} + G_m^{\phi,\text{XS}} \quad (2.42)$$

Der erste Term stellt den energetischen Referenzzustand des Systems dar, da hier lediglich die Gibbs-Energien der Reinstoffe G_0 in Abhängigkeit des Molenbruch x_i der Komponenten i innerhalb der Lösung zusammengefasst werden:

$$G_m^{\phi,\text{ref}} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot G_i^0(T) \quad (2.43)$$

Die Temperaturabhängigkeit von G_i^0 wird durch $G_i^0(T) = a + bT + cT \ln(T) + \sum d_n T^n$ beschrieben. Der zweite Term in Gleichung 2.42 entspricht der Gibbs-Energie, die im Falle einer idealen Mischung der betrachteten Komponenten im System vorliegt. Durch die Mischung von Komponenten in einer Lösung ändert sich die Entropie der Einzelkomponenten und es stellt sich eine Mischentropie der gesamten Lösung ein, die sich unter Berücksichtigung der idealen Gaskonstante $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ und der Temperatur T über Gleichung 2.44 ermitteln lässt:

$$G_m^{\phi,\text{ideal}} = RT \sum_{i=1}^n x_i \cdot \ln(x_i) \quad (2.44)$$

In diesem Idealfall wird keine Wechselwirkung zwischen den Atomen der Komponente i innerhalb des Systems vorausgesetzt, was jedoch nicht der Realität entspricht. Aus diesem Grund wird zum Term $G_m^{\phi,\text{ideal}}$ eine Überschussenergie (engl. Excess Mixing Energy) G_m^{XS} addiert [273, 274], die sich aus den Molfraktionen x_i bzw. x_j der Komponenten i und j und dem Wechselwirkungsparameter $L_{i;j}^\phi$ zusammensetzt.

$$G_m^{\phi,\text{XS}} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i \cdot x_j \cdot L_{i;j}^\phi \quad (2.45)$$

$L_{i;j}^{\phi}$ berücksichtigt die Interaktionsrichtung der k -Komponenten innerhalb des Systems, die wiederum von der Bindungsenergie der Atome in der Lösung und dem betrachteten Volumen abhängen [273, 274]. Allgemein definiert sich $L_{i;j}^{\phi}$ zu

$$L_{i;j}^{\phi} = \sum_{v=0}^k (x_i - x_j)^v \cdot L_{i;j}^{v,\phi} \quad (2.46)$$

wobei $L_{i;j}^{v,\phi}$ ähnlich zu $G_0(T)$ in Abhängigkeit der Temperatur ausgedrückt werden kann ($L_{i;j}^{v,\phi} = a_{i;j}^{v,\phi} + b_{i;j}^{v,\phi} + c_{i;j}^{v,\phi} \ln T + \sum d_{i;j}^{v,\phi} T^n$). Je nach Art des Vorzeichens besteht entweder eine anziehende ($L_{i;j}^{v,\phi} < 0$) oder abstoßende ($L_{i;j}^{v,\phi} > 0$) Wechselwirkung zwischen Atomen, wodurch sich die Gibbs-Energie der Lösung reduziert oder erhöht. Sind im ternären System die Wechselwirkungen zwischen den Atomen bekannt, so wird in Gleichung 2.45 ein zusätzlicher Interaktionsterm berücksichtigt (s. Gleichung 2.47) [273, 274].

$$G_m^{\phi,XS} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i \cdot x_j \cdot L_{i;j}^{v,\phi} + \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n x_i \cdot x_j \cdot x_k \cdot L_{i;j}^{v,\phi} \quad (2.47)$$

Da der Term $G_m^{\phi,XS}$ die Abweichung von der idealen Lösung wiedergibt, stellt er die maßgebende Größe bei der Extrapolation thermodynamischer Daten von binären, ternären und quaternären Systemen auf komplexe mehrkomponentige Systeme dar.

Für die praktische Anwendung der CALPHAD-Methode werden zumeist kommerzielle Berechnungsprogramme (wie bspw. Thermo-Calc[®]) in Kombination mit speziellen Datenbanken genutzt, in der die experimentell ermittelten thermodynamischen Daten hinterlegt sind. Dabei ist zu beachten, dass die Konzentration der berücksichtigten Elemente in jeder Datenbank begrenzt ist und deshalb nicht jedes beliebige Stoffsystem uneingeschränkt abgebildet werden kann. Durch Extrapolation ist es zwar möglich, Konzentrationsspannen einzelner Elemente in geringem Maße zu überschreiten. Allerdings wird dann ein experimenteller Nachweis der theoretischen Ergebnisse umso wichtiger. Ferner sollte die Interpretation der stabilen und metastabilen Phasengleichgewichte immer im Kontext des vorliegenden Legierungssystems und unter Berücksichtigung von Literaturdaten erfolgen, da die Genauigkeit der Ergebnisse maßgeblich von der Qualität der thermodynamischen Daten in der Datenbank abhängt.

3 Gefügedesign und Legierungsentwicklung

3.1 Nichtrostender martensitischer Stahlguss

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Verbesserung der Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit hochlegierter nichtrostender martensitischer Stähle. Wie eingangs erwähnt, müssen bei der Optimierung von Stahlguss bestimmte Besonderheiten berücksichtigt werden. Dazu gehört, dass die Werkstoffeigenschaften primär von der chemischen Zusammensetzung und von der Wärmebehandlung und weniger durch die mechanische Bearbeitung bestimmt werden. Daher gilt es bei der Legierungskonzeptionierung auch mikrostrukturelle Aspekte, wie z.B. der Einfluss von Mikroseigerungen, zu berücksichtigen. Aus diesem Grund werden im Folgenden potenzielle Ansätze zur Mikrostrukturoptimierung im Kontext der in dieser Arbeit betrachteten Referenzwerkstoffe vorgestellt.

3.1.1 Referenzwerkstoffe und konventionelle Wärmebehandlung

Wie bereits in Abschnitt 2.3 beschrieben, unterliegen Schneidwerkzeuge in der Lebensmittelindustrie einem komplexen Beanspruchungskollektiv bestehend aus einer mechanischen und korrosiven Belastung. Aus diesem Grund werden üblicherweise karbidfreie martensitische Güten, wie z.B. der Stahl 1.4027 (GX20Cr14), oder gering karbidhaltige Güten, wie die Stähle 1.4034 (X46Cr13) und 1.4122 (X39CrMo17-1), für solche Anwendungen eingesetzt. Aufgrund des C-Gehaltes von 0,2-0,5 Ma.-% C erreichen diese Stähle Härten von 45-56 HRC [135] bei einem Cr-Gehalt von mindestens 10,5 Ma.-% in der Matrix, so dass eine zumeist ausreichend hohe Korrosionsbeständigkeit gewahrt ist. Bestehen höhere Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit, so können sie auch als N-legierte Variante GX20CrN14 (1.4027+N) und GX40CrMoN16-1 (1.4122+N) kommerziell bezogen werden. Diese genannten Güten sollen im Rahmen dieser Arbeit als Grundlage für die Weiterentwicklung des Systems Fe-Cr-Mo-C-N dienen. Da es sich laut Stahlschlüssel [275] bei diesen Stählen nicht um Standardgüten handelt, werden die konventionellen Wärmebehandlungsparameter auf Basis der N-freien Varianten X20Cr13 (1.4027) bzw. X39CrMo17-1 (1.4122) abgeleitet. Für diese werden Austenitisierungs- bzw. Härtetemperaturen zwischen 1000 °C bis 1050 °C angegeben. Das Härten kann über eine Luftabkühlung erfolgen [275]. Als Anlasstemperaturen werden zwischen 300 °C und 350 °C empfohlen [275], wobei für eine möglichst hohe Härte und Korrosionsbeständigkeit ein Anlassen bei einer Temperatur von etwa 200 °C anzustreben ist [135]. Im Folgenden werden die Mikrostrukturen der Referenzstähle GX20CrN14 (1.4027+N) und GX40CrMoN16-1 (1.4122+N) nach konventioneller Wärmebehandlung erläutert.

GX20CrN14 (1.4027+N)

Abbildung 9 a zeigt das Gefüge des Stahls GX20CrN14 im konventionell gehärtet und niedrig angelassenen Zustand (engl. quenched and tempered, QT). Wie zu erkennen, besteht dieses überwiegend aus der martensitischen Matrix mit einem geringen Anteil an nicht-aufgelösten eutektischen Karbiden (< 2 Vol.-%). Ihre Präsenz widerspricht dem mittels Thermo-Calc[®] berechneten Phasendiagramm, wonach ein Härten von Temperaturen zwischen 950 °C und 1280 °C aus dem homogenen Austenitgebiet erfolgen sollte (s. Abbildung 10). Auf Basis der mittleren nominellen Zusammensetzung des Stahls (s. Tabelle 10) können Aussagen zur Härbarkeit im Sinne der Präsenz von Restaustenit (RA) bei RT und zur Korrosionsbeständigkeit anhand der M_S -Temperatur und PREN-Kennzahl nach Gleichung 2.23 und 4.13 getroffen werden. Demnach besitzt die austenitische Matrix bei vollständiger Lösung aller LE eine M_S -Temperatur von 185 °C und eine PREN von 17,9 (s. Abbildung 11).

GX40CrMoN16-1 (1.4122+N)

Abbildung 9 b zeigt das Gefüge des Stahls GX40CrMoN16-1 (GX40) im selben Wärmebehandlungszustand. Im Gegensatz zum Stahl GX20, liegt hier neben der martensitischen Matrix ein grobes Netzwerk von nicht-aufgelösten eutektischen Karbiden ($4,8 \pm 0,5$ Vol.-%) vor. Die Präsenz dieser Karbide geht auf deren erhöhte Phasenstabilität zurück, die sich anhand des mittels Thermo-Calc[®] berechneten Phasendiagramms erkennen lässt (s. Abbildung 10 b). Demnach erfolgt eine Austenitisierung im Temperaturbereich von 1000 °C bis 1050 °C im Zweiphasengebiet $\gamma + M_{23}C_6$ an der Grenze zum Dreiphasengebiet $\gamma + M_{23}C_6 + M_7C_3$, so dass bei $T_{AUS} = 1050$ °C thermodynamisch die Karbidauflösung nicht angestrebt wird. Der höhere globale Gehalt der Elemente C, N, Cr und Mo beeinflusst zudem die M_S -Temperatur. Sie ist mit Erreichen des homogenen Austenitgebietes bei 1070 °C mit 98 °C etwa 90 K geringer, als die des Stahls GX20CrN14 (s. Abbildung 11). Bei einer konventionellen Austenitisierung bei 1050 °C liegt sie hingegen bedingt durch die Präsenz von Karbiden mit 104 °C leicht höher. Das höhere Matrixpotenzial wirkt sich dabei positiv auf die PREN aus. Wie Abbildung 11 zeigt, nimmt diese bei $T_{AUS} = 1050$ °C (und höheren Temperaturen) mit 20,1 bzw. 22,5 leicht höhere Werte als im Stahl GX20 an, was eine höhere Korrosionsbeständigkeit des Stahls suggeriert. In Anbetracht des nicht-aufgelösten eutektischen Karbidnetzwerks und der damit verbundenen höheren Gefahr von IK darf diese durchaus angezweifelt werden.

3.1.2 Zielsetzung und Herausforderung der Mikrostrukturoptimierung von CrMo(C+N)-legiertem Stahlguss

Wie die thermodynamischen Berechnungen und die Gefüge der Referenzstähle GX20CrN14 und GX40CrMoN16-1 zeigen, geht eine Erhöhung des globalen C+N-Gehaltes von 0,40 Ma.-% auf 0,55 Ma.-% C+N in Verbindung mit einer gleichzeitigen Steigerung des Cr+Mo-Gehaltes von etwa 14 Ma.-% auf 17 Ma.-% mit einer stärkeren Tendenz zur Bildung eutektischer Karbide einher, die aufgrund ihrer Größe und thermischen Stabilität während einer konventionellen Austenitisierung nur unzureichend aufgelöst werden. Gerade Korngrenzkarbide sind dabei für die Zähigkeit und Korrosionsbeständigkeit entscheidend. Sie schwächen die Kohäsion der Korngrenzen und begünstigen dadurch interkristallines Risswachstum unter einer mechanischen Belastung, welches letztlich zum spröden Versagen des Werk-

stoffs führt. Hauptkriterium zur Erreichung einer hohen Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit von nichtrostendem martensitischem Stahlguss ist daher die Einstellung einer martensitischen Matrix mit einem möglichst geringen Anteil an Korngrenzbelegungen, einem zur Aufhärtung ausreichend hohen C+N-Gehalt sowie einem maximalen Gehalt an Cr, Mo und N in der Matrix.

Eine Möglichkeit sowohl den Anteil an Karbiden, als auch den Legierungsgehalt in der Matrix bei unveränderter globaler chemischer Zusammensetzung zu steigern, besteht in der Auflösung von Karbiden durch Erhöhen der Austenitisierungstemperatur. Dies sollte im Stahl GX40CrMoN16-1 gemäß des mittels Thermo-Calc[®] berechneten Phasendiagramms oberhalb der Solvustemperatur von $M_{23}C_6$ -Karbiden, also im Bereich des homogenen Austenitgebietes, zwischen 1080 °C und 1330 °C erreicht werden. Wie bereits beschrieben, ist eine vollständige Karbidauflösung mit einem Anstieg der Elemente C, N, Cr und Mo verbunden, was die Gefahr von unerwünscht hohen RA-Anteilen birgt [135]. Bei Stahlguss verschärft sich diese Problematik durch das Vorliegen von Mikroseigerungen, die den Beginn der martensitischen Umwandlung zu tieferen Temperaturen verschieben. Darüber hinaus begünstigen hohe Gehalte von Cr und Mo aufgrund deren ferritstabilisierenden Wirkung eine Umwandlung von Austenit in δ -Ferrit bei hoher Temperatur, welche es im Sinne einer maximalen Härte und Zähigkeit des Stahls ebenfalls zu vermeiden gilt [39, 40, 101]. Als Beispiel sei an dieser Stelle das Gefüge des hoch CrMo-legierten Stahlgusses GX40CrMoNiN16-2-1 gezeigt, in dem sich die Bildung von δ -Ferrit nach einer Austenitisierung oberhalb von 1150 °C beobachten lässt (s. Abbildung 12).

Mit dem Ziel einer gleichzeitigen Verbesserung der Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit durch Erhöhung der Elementgehalte von Cr, Mo, C und N ergibt sich also ein Legierungskonflikt, der sich durch die Anwesenheit von Mikroseigerungen in Stahlguss zusätzlich verstärkt. Daraus ergeben sich für die im Rahmen dieser Arbeit anvisierten Optimierungsmaßnahmen drei wesentlichen Herausforderungen, die gleichzeitig als Zielsetzung der Mikrostrukturoptimierung betrachtet werden können:

- Vermeidung von eutektischen Korngrenzkarbiden und δ -Ferrit zur Erhöhung der Zähigkeit und Schwingfestigkeit unter der Berücksichtigung von Mikroseigerungen
- Einstellung einer δ -ferritfreien und nahezu vollmartensitischen Matrix (RA-Gehalt < 15 Vol.-%) zur Generierung einer ausreichend hohen Makrohärte im QT-Zustand (55-56 HRC / 600-650 HV10)
- Maximale Matrixgehalte der Elemente Cr, Mo und N zur Einstellung einer hohen Beständigkeit gegen Lochkorrosion ($PREN \geq 24$ nach Gleichung 2.34 mit $a = 16$)

3.1.3 Ansätze zur Mikrostrukturoptimierung

Modifikation der Wärmebehandlung

Mit dem Ziel die mechanischen Eigenschaften nichtrostender martensitischer Stähle durch Modifikation der Wärmebehandlung zu optimieren, wurden in der Vergangenheit viele Bestrebungen unternommen [276–279]. Im Fokus lag dabei meist die Einstellung einer karbidfreien martensitischen Matrix mit geringer Korngröße, wodurch die mechanischen Eigenschaften (Härte und Zähigkeit) des Stahls verbessert werden sollten. Dafür wurden für unterschiedliche Legierungssysteme verschiedene Ansätze zur Optimierung der Wärmebehandlung und speziell der Austenitisierungsrouten entwickelt.

Sie sollen nachfolgend kurz erläutert werden.

Im Jahr 1975 stellten *Narasimha Rao et al.* für eine niedriglegierte Schmiedegüte auf Basis des Systems Fe-4Cr-0,4C eine zweifache Austenitisierung (engl. Double Austenitization, DA) vor, die aus zwei wesentlichen Prozessen besteht [276]: Der erste Prozess beschreibt die Einstellung einer karbidfreien martensitischen Matrix durch Überhitzung, also durch eine Austenitisierung bei sehr hoher Temperatur ($T_{\text{AUS}} = 1100\text{-}1200\text{ °C}$) für 50-60 min, gefolgt von der martensitischen Härtung durch Abschrecken in Wasser oder Öl. Im zweiten Prozess erfolgte die Re-Austenitisierung des Stahls. Dafür wurde er von RT auf eine zweite Austenitisierungstemperatur unterhalb der Überhitzungstemperatur (hier 900 °C) wiedererwärmt und für 30 min gehalten, bevor er entweder rasch in Wasser bzw. Öl oder mit moderater Geschwindigkeit an Luft abgekühlt wurde. Diese Austenitisierungsbehandlung führte zu einer karbidfreien martensitischen Matrix mit deutlich geringerer Korngröße und ermöglichte einen signifikanten Anstieg der Zähigkeit [276]. Allerdings stieg mit zunehmender T_{AUS} und einer Abschreckung in Wasser oder Öl auch die Gefahr von Härterissen [276]. *Sarikaya et al.* übernahmen diesen Ansatz und übertrugen ihn im Jahr 1982 mit leicht modifizierten Austenitisierungsparametern auf eine CrMo-legierte Schmiedegüte auf Basis des Systems Fe-3Cr-0,5Mo-0,35C [277]. Auch sie konnten eine Steigerung der Zähigkeit durch Kornfeinung im Vergleich zum gehärteten Zustand nach konventioneller Austenitisierung (900 °C für 60 min und Abschreckung in Öl) feststellen [277]. *Balan et al.* verfolgten den Ansatz der DA-Behandlung im Jahr 1998 für einen nichtrostenden martensitischen Stahl auf Basis des Systems Fe-16Cr-2Ni-0,15C, um zum einen eine karbidfreie martensitische Matrix und zum anderen eine Kornfeinung zu generieren [278]. Im Fokus lag dabei die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften (Härte, Zugfestigkeit und Bruchzähigkeit) in Abhängigkeit der Austenitisierungs- und Anlassbehandlung. Dafür wurden einfache Austenitisierungen (engl. Single Austenitization, SA) bei 1000 °C bzw. 1070 °C ($t_{\text{AUS}} = 30\text{ min}$) mit einer DA-Behandlung bei $1070\text{ °C}/20\text{ min}/\text{Ölabschreckung} + 1100\text{ °C}/30\text{ min}/\text{Ölabschreckung}$ verglichen. Nach dem Härten erfolgte ein einfaches Anlassen bei 200 °C für 1 h mit anschließender Luftabkühlung (engl. Air cool, AC) und ein zweifaches bei $650\text{ °C}/1\text{ h}/\text{AC} + 600\text{ °C}/1\text{ h}/\text{AC}$ (engl. Double tempered, DT). Es fiel auf, dass die DA-Behandlung in Kombination mit einem nachträglichen Entspannen bei 200 °C für 1 h einen Anstieg der Festigkeit und Zähigkeit generiert, was die Autoren auf den steigenden RA-Gehalt zurückführten [278]. Die DT-Behandlung konnte die mechanischen Eigenschaften nur bedingt verbessern [278]. *Rajasekhar und Reddy* zeigten im Jahr 2011 an Schweißungen eines hoch Cr-legierten nichtrostenden martensitischen Stahls X17CrNi16-2 (1.4057), dass eine DA-Behandlung bei $1050\text{ °C}/1\text{ h}/\text{AC} + 1000\text{ °C}/1\text{ h}/\text{AC}$ in Kombination mit einer DT-Behandlung bei $670\text{ °C}/2\text{ h}/\text{AC} + 600\text{ °C}/2\text{ h}/\text{AC}$ ebenfalls zu einer geringeren Korngröße und zu verbesserten mechanischen Eigenschaften führt [280]. Während nach konventioneller SA-Behandlung bei 1050 °C bzw. 1100 °C für 1 h Karbide entlang von Korngrenzen verblieben, waren sie nach der DA-Behandlung vollständig gelöst [280]. Allerdings konnte nach dieser Behandlung in Stählen mit etwa 13 Ma.-% Cr die Bildung von δ -Ferrit an den Korngrenzen beobachtet werden [280, 281].

Die Durchführung einer gestuften Austenitisierung zur Auflösung von groben eutektischen Karbiden und Umwandlung von δ -Ferrit in nichtrostendem martensitischen Stahlguss gemäß [277] und [278] erscheint also durchaus vielversprechend. Eine direkte Übertragung der beschriebenen DA-Behandlung auf die hier betrachteten hoch CrMo-legierten Stähle gestaltet sich aber aus mehrerlei

Hinsicht problematisch: Zum einen nimmt mit Erhöhen der Austenitisierungstemperatur $> 1150\text{ °C}$ und gleichzeitiger Luftabschreckung gemäß [276] und [277] die Gefahr einer Wiederausscheidung von Karbiden entlang von Korngrenzen während der Abkühlphase zu, so dass sich erneut ein durchgängiges Karbidnetzwerk einstellt. Ein Härten in Öl oder Wasser von hoher Austenitisierungstemperatur erhöht wiederum die Gefahr von Härterissen, die es ebenfalls zu vermeiden gilt. Da ferner die hohe Austenitisierungstemperatur die Bildung von δ -Ferrit fördert [278], besteht auch bei ausbleibenden Härterissen die Gefahr, dass das anvisierte Härteniveau nicht erreicht wird. Zwar ist es denkbar, dass δ -Ferrit nach [278, 282] durch eine Re-Austenitisierung nach dem Härten nachträglich in Austenit rückumgewandelt werden kann, jedoch ist eine Wiedererwärmung von RT unter dem Aspekt der Ressourcenschonung nicht optimal, da sie mit einem erneuten Energieaufwand verbunden ist. Sie sollte also im Sinne eines möglichst minimalen Ressourcenverbrauchs möglichst vermieden werden.

Vor diesem Hintergrund wird in dieser Arbeit die Durchführung einer gestuften Austenitisierung als neuartiges Wärmebehandlungskonzept in Anlehnung an die Erkenntnisse von *Mayr et al.* angestrebt [283]. Sie konnten in ihren Untersuchungen zeigen, dass bei hoher Temperatur gebildeter δ -Ferrit durch Absenken ins homogene Austenitgebiet in-situ umgewandelt werden kann [283, 284]. Allerdings wurde dieser Ansatz nur für einen Stahl auf Basis des Systems Fe-9Cr-1,5Mo-0,17C erprobt [283] und ist daher für einen hoch CrMo-legierten Stahlguss mit einem Cr-Gehalt $> 12\text{ Ma.-%}$ noch keine gängige Alternative zu bisherigen Austenitisierungsbehandlungen.

Die anvisierte gestufte Austenitisierung besteht aus zwei aufeinanderfolgenden isothermen Haltestufen. Abbildung 13 zeigt den Ansatz der ZSA anhand eines schematischen Zeit-Temperatur-Profiles. Demnach werden die Austenitisierungstemperaturen T_{AUS_1} und T_{AUS_2} so gewählt, dass sich folgende mikrostrukturellen Prozesse einstellen: In der ersten Haltestufe auf T_{AUS_1} (Punkt 1 in Abbildung 13) wird eine kurzzeitige Überhitzung im Zweiphasengebiet $\delta + \gamma$ angestrebt, die dazu dient, alle im Gusszustand vorliegenden Ausscheidungen vollständig in der Matrix zu lösen. Im Anschluss wird durch eine gezielte Abkühlung ins homogene Austenitgebiet eine Rückumwandlung des bei T_{AUS_1} gebildeten δ -Ferrit induziert, die aufgrund der höheren thermodynamischen Stabilität des Austenits in-situ ablaufen sollte. Die Abkühlung von T_{AUS_1} auf T_{AUS_2} wird dabei im Sinne eines möglichst geringen Energie- und Ressourcenverbrauchs über eine Ofenabkühlung (engl. Furnace cool, FC) anvisiert, so dass der Übergang von T_{AUS_1} zu T_{AUS_2} langsam und mit geringer Abkühlrate (10 K/min) erfolgt. Da davon auszugehen ist, dass die Umwandlung von δ -Ferrit in Austenit eine gewisse Zeit benötigt, sollte die Haltezeit t_{AUS_2} auf der zweiten Haltestufe länger als die der Überhitzungsstufe t_{AUS_1} sein. Das Härten von T_{AUS_2} bzw. von $T_{\text{H}_{\text{mod}}}$ aus dem homogenen Austenitgebiet muss abschließend mit einer ausreichend hohen Abschreckgeschwindigkeit erfolgen, so dass letztlich ein vollständig martensitisches Gefüge ohne Karbide und δ -Ferrit bei RT vorliegt. Dieses Austenitisierungskonzept wird nachfolgend als zweistufige Austenitisierung (ZSA) bezeichnet und unterscheidet sich zu den bisher bekannten DA-Behandlungen durch die Kombination von zwei isothermen Austenitisierungsstufen innerhalb einer einfachen Austenitisierungsbehandlung. Die bei der ZSA anvisierten mikrostrukturellen Prozessen werden zur Verdeutlichung nochmals stichpunktartig zusammengefasst:

1. Kurzzeit-Überhitzung auf T_{AUS_1} zur vollständigen Auflösung eutektischer Karbide bei gleichzeitiger Bildung von δ -Ferrit
2. Ofenabkühlung auf T_{AUS_2} ($T_{\text{AUS}_2} < T_{\text{AUS}_1}$) und isothermes Halten ($t_{\text{AUS}_2} \gg t_{\text{AUS}_1}$) im homogenen γ -Gebiet zur Induzierung einer in-situ-Umwandlung $\delta \rightarrow \gamma$ ohne erneute Karbidbildung
3. Abschrecken von T_{AUS_2} zur martensitischen Härtung ($\gamma \rightarrow \alpha'$)

Die im Anschluss an das Härten üblicherweise prozessierten Behandlungen wie das Tiefkühlen und das Anlassen sollen bei den konventionellen Temperaturen von $T_{\text{DC}} = -80 \text{ °C}$ bzw. $T_{\text{An}} < 240 \text{ °C}$ mit Haltezeiten von $t_{\text{DC}} = 2 \text{ h}$ und $t_{\text{An}} = 4 \text{ h}$ stattfinden. Die Kombination aus einem Härten mittels der ZSA (+ Tiefkühlen) und einem Anlassen bei niedriger Temperatur sollte also zu einem karbid- und δ -ferritfreien martensitischen Gefüge führen, das neben verbesserten mechanischen Eigenschaften (Härte, Zähigkeit und Schwingfestigkeit) durch das höhere Matrixpotenzial zugleich einen verbesserten Korrosionswiderstand gewährleisten sollte. Durch die in-situ Rückumwandlung von δ -Ferrit in Austenit wird zudem die Re-Austenitisierung von Raumtemperatur unnötig, wodurch dieser Ansatz auch eine Einsparung von Zeit, Energie und natürlichen Ressourcen (Material) ermöglicht. Somit sollte sich die ZSA nicht nur in Bezug auf die Werkstoffeigenschaften, sondern auch im Hinblick auf die Energiebilanz der Wärmebehandlung positiv gegenüber den gegenwärtigen DA-Behandlungen auswirken.

Für die Umsetzung der ZSA gilt es allerdings im Vorfeld die Temperaturen beider isothermen Haltestufen (T_{AUS_1} und T_{AUS_2}) zu bestimmen. So sollte einerseits T_{AUS_1} so hoch sein, dass eine vollständige Auflösung von Cr-reichen Karbiden sichergestellt wird und andererseits T_{AUS_2} niedrig genug sein, um eine ausreichend hohe thermische Triebkraft zur in-situ Umwandlung $\delta \rightarrow \gamma$ zu generieren. Gleichzeitig sollte T_{AUS_2} aber auch oberhalb der Solvustemperatur von Karbiden liegen, um eine Wiederausscheidung während des Absenkens der Temperatur zu vermeiden. Um diese Ziele zu erreichen ist es nötig, die lokale Stabilität von Karbiden (bspw. M_{23}C_6), Austenit und δ -Ferrit in Abhängigkeit der Austenitisierungstemperatur zu bestimmen, die wiederum maßgeblich von der lokalen chemischen Zusammensetzung abhängen. Wie in Abbildung 9 gezeigt wurde, weist dieser Stahl GX20 entgegen des berechneten Phasendiagramms geringe Anteile eutektischer Karbide auf, woraus folgt, dass thermodynamische Berechnungen auf Basis der globalen chemischen Zusammensetzung offensichtlich nur bedingt Rückschlüsse auf die lokale Phasenstabilität zulassen. Die Diskrepanz der globalen und lokalen Phasenstabilität ist in der Forschung bekannt und wurde in den letzten Jahren verstärkt untersucht. So beschreiben *Fussik und Weber* in diesem Kontext einen Ansatz zur Vorhersage von lokalen Eigenschaften anhand von sogenannten Eigenschaftsverteilungsschaubildern (engl. Property Distribution Maps, PDM) [285]. Hierbei werden mittels energiedispersiver Röntgenspektrometrie (EDX) gemessene Elementkonzentrationen in Thermo-Calc[®] und empirische Formeln implementiert, so dass lokale Phasenstabilitäten und Eigenschaften berechnet und in Form von zweidimensionalen Konzentrationsverteilungsbildern mit der Mikrostruktur gegenübergestellt werden können. *Fussik und Weber* sowie *Egels et al.* nutzten diesen Ansatz, um den Einfluss der lokalen chemischen Zusammensetzung auf die lokale Phasenstabilität eines metastabilen austenitischen Stahls der Güte AISI 304L zu untersuchen [285–287]. So konnten sie konzentrationsabhängige Stabilitätskennwerte wie die Gibbs-Energie-Differenz $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ oder die $M_{\text{d}30}$ -Temperatur berechnen, aus denen sie Aussagen zur lokalen Austenitstabilität treffen konnten [285–287]. In Bezug auf nichtrostende martensitische Stähle

bietet dieser Ansatz die Möglichkeit, die lokale Solvustemperatur von Karbiden (z.B. $M_{23}C_6$) und von δ -Ferrit unter Berücksichtigung der lokalen chemischen Zusammensetzung quantitativ zu ermitteln, woraus sich die Überhitzungstemperatur T_{AUS_1} und die δ/γ -Umwandlungstemperatur T_{AUS_2} ableiten ließe. Ferner wäre es möglich mit Hilfe der bereits beschriebenen empirischen Formeln zur M_S -Temperatur und PREN (s. Gleichung 2.23 und 2.34) den Einfluss von Mikroseigerungen auf die lokale Austenitstabilität sowie die lokale Beständigkeit gegen Lochkorrosion im Vorfeld der Wärmebehandlung abzuschätzen. Daher erscheint dieser Ansatz zur Optimierung von martensitischen Güten äußerst vielversprechend und soll im Rahmen dieser Arbeit in Hinblick auf die Beantwortung folgender Fragestellungen evaluiert werden:

- Können geeignete Wärmebehandlungsparameter und lokale Werkstoffeigenschaften auf Basis von berechneten Eigenschaftsverteilungsschaubildern für nichtrostende martensitische Stähle abgeleitet werden?
- Ist es möglich, über die anvisierte zweistufige Austenitisierung (ZSA) ein karbid- und δ -ferritfreies martensitisches Gefüge in hoch CrMo-legiertem Stahlguss einzustellen?
- Welchen Einfluss hat die ZSA auf die globalen Werkstoffeigenschaften (Härte, Zähigkeit, Schwingfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit)?

Legierungsentwicklung

Ein weiterer Ansatz zur Optimierung der Eigenschaften Zähigkeit und Korrosionsbeständigkeit besteht in der Modifikation der globalen chemischen Zusammensetzung. Wie bereits beschrieben, hängt der Widerstand gegen Rissfortschritt vor allem von dem Anteil der vorliegenden Korngrenzbelegung ab, so dass das primäre Ziel der Legierungsentwicklung in der Reduzierung von groben eutektischen und thermisch stabilen Karbiden, wie z.B. M_7C_3 und $M_{23}C_6$, besteht. Gleichzeitig gilt es ein ausreichendes Härteniveau (600-650 HV10) bei verbesserter Beständigkeit gegen Lochkorrosion ($PREN \geq 24$) einzustellen. Somit lassen sich drei Kernziele zur Erreichung der genannten Eigenschaften formulieren:

1. Unterdrückung der Ausscheidung eutektischer Karbide zum Ende der Erstarrung
2. Vermeidung der Bildung von δ -Ferrit und Karbiden bei $T_{AUS} = 1050$ °C
3. Möglichst hohe M_S -Temperatur zur Einstellung einer vollmartensitischen Matrix
4. Maximaler Matrixgehalt der Elemente Cr, Mo und N zur Erreichung einer $PREN \geq 24$

Die Basis für die Legierungsentwicklung stellt dabei der bereits beschriebene Stahl GX40CrMoN16-1 dar. Seine Zusammensetzung soll durch iterative Entwicklungsschritte unter Verwendung von thermodynamischen Berechnungen auf Basis der CALPHAD-Methode empirischen Formeln gezielt modifiziert werden. Für die Ermittlung der optimalen Legierungszusammensetzung zur Erreichung der beschriebenen Zielsetzungen werden im Vorfeld der Entwicklung legierungstechnische Randbedingungen festgelegt:

- Konstanter Anteil der Begleitelemente Si und Mn (0,5 Ma.-%)

- Keine Erhöhung des Mn-Gehaltes zur Steigerung der N-Löslichkeit (bedingt durch die zunehmende Austenitstabilisierung)
- Keine Zugabe von monokarbidbildenden Elementen zur Kornfeinung, da ein möglichst geringer Legierungsanteil angestrebt wird

Im Hinblick auf den zur Aufhärtung nötigen Gehalt an interstitiell gelösten Elementen wurde die Spanne des globalen C+N-Gehaltes zu 0,35-0,40 Ma.-% C+N festgelegt. Bedingt durch die Randbedingung einer offenen Erschmelzung an Normalatmosphäre, wird der N-Gehalt auf $< 0,2$ Ma.-% begrenzt. Zur Vereinfachung wird im ersten Schritt in Anlehnung an den mittleren Gehalt der Referenzstähle ein konstanter N-Gehalt von 0,15 Ma.-% angenommen. Folglich beschränkt sich das Legierungsfenster im Wesentlichen auf die Elemente Cr, Mo, Ni, und C mit dem Basissystem Fe-XCr-XMo-XC-0,5Si-0,5Mn-0,15N.

Für die gezielte Optimierung der Eigenschaften bzw. der Mikrostruktur unter Berücksichtigung der formulierten Ziele wird die Legierungsentwicklung entsprechend des in Abbildung 14 dargestellten Entwicklungsschemas durchgeführt. Wie dort zu sehen, wird als Entwicklungskriterium für eine möglichst hohe Zähigkeit der Anteil an eutektischen Karbiden definiert, welche auf Basis von CALPHAD-Berechnungen mittels Scheil-Erstarrungssimulationen abgeschätzt werden kann. Dabei gilt es den Anteil an eutektischen Karbiden im Vergleich zum Stahl GX40CrMoN16-1 mindestens zu verringern und bestenfalls zu minimieren, um so eine Auflösung von Karbiden während der Austenitisierung obsolet zu machen. Die Erreichung einer vollmartensitischen Matrix mit geringem RA-Gehalt wird dabei über die globale M_S -Temperatur der austenitischen Matrix abgeschätzt. Sie sollte, wie im Grundlagenteil beschrieben, einen möglichst hohen Wert annehmen, damit während einer Tiefkühlbehandlung (idealerweise bei einer Tiefkühltemperatur von -80 °C) der bei RT vorliegende RA vollständig in Martensit umgewandelt werden kann. Dabei lässt sich unter der Annahme von $M_F \approx M_S - 215$ °C, auch die M_F -Temperatur näherungsweise abschätzen [66], wobei ausdrücklich erwähnt werden muss, dass diese Temperaturgrenze vom betrachteten Legierungssystem abhängt und somit einer großen Unsicherheit unterliegt. Sie soll aus diesem Grund lediglich zur Abschätzung der Größenordnung der M_F -Temperatur und nicht als Entwicklungskriterium dienen. Für die Berechnung der M_S -Temperatur wurde im Rahmen dieser Arbeit der bereits im Abschnitt 2.3.3 beschriebene empirische Ansatz unter Verwendung der CALPHAD-Methode angewendet. Dabei wird über CALPHAD-Berechnungen die chemische Zusammensetzung des Austenits bei entsprechender Austenitisierungstemperatur ermittelt und in die N-modifizierte empirische Formel nach *Andrews* implementiert. Dieser Ansatz kann auch zur Abschätzung der globalen PREN verfolgt werden, wobei hier die Zusammensetzungsdaten in Gleichung 4.13 implementiert werden. Somit ließ sich die chemische Zusammensetzung unter Berücksichtigung der Eigenschaften Zähigkeit, Härtebarkeit und Korrosionsbeständigkeit durch iterative Entwicklungsschleifen gezielt optimieren. Die wesentlichen Erkenntnisse aus diesem Entwicklungsverfahren werden nachfolgend zusammen mit der neu definierten Legierungszusammensetzung detailliert erörtert.

Um zunächst der Präsenz eutektischer Karbide entgegenzuwirken, erfolgte im ersten Schritt eine sukzessive Reduzierung des C-Gehaltes von nominell 0,35 Ma.-% auf 0,20 Ma.-%. Wie in den Scheil-Simulationen in Abbildung 15 a zu sehen, bewirkt dies, dass sich die Ausscheidung von M_7C_3

zu höheren Temperaturen verschiebt und sich das Ausscheidungsintervall drastisch verringert. Wie in Abbildung 15 b dargestellt, reduziert sich der Gehalt von M_7C_3 von ursprünglich 3,5 Vol.-% (mit 0,35 Ma.-% C) nahezu vollständig, so dass bei einem C-Gehalt von 0,20 Ma.-% nicht mehr die Ausscheidung von Karbiden, sondern von Cr-reichen Nitriden vom Typ Cr_2N dominiert (Basissystem: Fe-16Cr-1.25Mo-0Ni). Im Vergleich zu den Cr-reichen Karbiden M_7C_3 oder $M_{23}C_6$ sind diese weniger kritisch, da sie eine geringere thermische Stabilität aufweisen und nach Abbildung 10 während einer Austenitisierung bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C in der Matrix gelöst werden. Auf Basis dieser Ergebnisse wird im ersten Schritt die Spanne des C-Gehaltes zu 0,20 Ma.-%-0,25 Ma.-% definiert, um bei geringerer Ausscheidung eutektischer Karbide gleichzeitig einen zur Aufhärtung ausreichend hohen C+N-Anteil zu erhalten ($C + N_{\text{Soll}} \approx 0,35$ Ma.-%). Wie in Abbildung 15 c zu sehen, führt das Absenken des C-Gehaltes von 0,35 Ma.-% auf maximal 0,25 Ma.-% zu einem Anstieg der M_S -Temperatur von 98 °C auf 138 °C (unter Berücksichtigung einer Austenitisierung im homogenen Austenitgebiet bei 1000 °C-1050 °C). Eine vollständige martensitische Umwandlung sollte allerdings auch bei dieser M_S -Temperatur nicht erreicht werden, da in diesem Falle die M_F -Temperatur mit -77 °C gerade so im Bereich einer konventionellen Tiefkühlbehandlung in Trockeneis (≈ -78 °C) liegt. Eine alleinige Reduzierung des C-Gehaltes reicht daher nicht aus, um eine vollständig martensitische Matrix sicherzustellen.

Eine weitere Möglichkeit die M_S -Temperatur zu erhöhen, besteht in der Verringerung des Cr-Gehaltes. Wie in Abbildung 15 d zu sehen, erhöht sich die M_S durch Reduzierung von Cr von ursprünglich 16 Ma.-% auf 13-14 Ma.-% von 138 °C auf 175 °C und wirkt somit der Einstellung erhöhter RA-Gehalte entgegen. Weiterer Vorteil einer Cr-Reduzierung liegt in der generell abnehmenden Tendenz der seigerungsbedingten Ausscheidung eutektischer Karbide. Allerdings ist zu beachten, dass der Cr-Gehalt nicht zu gering gewählt werden darf, da ansonsten die anvisierte PREN von mindestens 24 nicht erreicht wird. Eine Reduzierung des Cr-Gehaltes auf 14 Ma.-% muss also durch andere Elemente wie Mo und N kompensiert werden. Da der N-Gehalt durch die offene Erschmelzung limitiert ist, bleibt nur der Weg über eine Erhöhung des Mo-Gehaltes.

Molybdän kommt dabei eine besondere Rolle zu. Zwar erhöht es die Beständigkeit gegen Lochkorrosion, verschiebt aber gemäß Gleichung 2.23 auch die M_S -Temperatur zu niedrigen Werten. Dazu kommt die verstärkte Seigerungsneigung von Mo, welche die Gefahr erhöhter lokaler RA-Anteile birgt. Daher sollte eine Mo-Erhöhung mit Bedacht erfolgen. Wie in Abbildung 15 e zu sehen, wird die angestrebte PREN-Zahl von mindestens 24 bei einem Mo-Gehalt von 2,5 Ma.-% Mo erreicht, während die M_S -Temperatur mit 150 °C noch vergleichsweise hoch bleibt. Dieser Gehalt stellt also auf den ersten Blick den besten Kompromiss aus maximaler PREN und M_S -Reduzierung dar. Er wirkt sich allerdings ungünstig auf die Härte aus, da sich das homogene Austenitgebiet zu Gunsten des Zweiphasengebiets $\delta + \gamma$ einschnürt (s. Abbildung 15 f). Kommt es nun zu geringfügigen Schwankungen in der Legierungszusammensetzung, so findet im Falle einer ungünstigen Kombination aus geringem C-Gehalt (0,20 Ma.-%) und erhöhtem Mo-Gehalt ($> 2,5$ Ma.-%) die Austenitisierung nicht mehr im homogenen Austenitgebiet, sondern im unerwünschten Zweiphasengebiet $\delta + \gamma$ statt. Aus diesem Grund ist es nötig, der Umwandlung von Austenit in δ -Ferrit durch stärkere Stabilisierung des Austenits legierungstechnisch entgegenzuwirken. Dafür eignen sich grundsätzlich alle beschriebenen γ -stabilisierenden Elemente, wie Ni, Mn und N, wobei Ni gegenüber den anderen Elementen einige Vorteile besitzt: Zum einen ist es im Vergleich zu N technisch einfach zu legieren.

Zum anderen geht es im Vergleich zu Mn mit einem geringeren Wirkfaktor in die M_S -Formel ein und bewirkt somit eine geringere Reduzierung der M_S -Temperatur (s. Gleichung 2.23). Aus diesem Grund wird im nächsten Schritt der Einfluss einer Ni-Steigerung auf die Lage des homogenen Austenitgebiets sowie auf die M_S -Temperatur untersucht. Diesbezüglich zeigt Abbildung 16 a, dass bereits eine geringe Erhöhung des Ni-Gehalts auf 1,0 Ma.-% ausreicht, um bei $T_{AUS} = 1050 \text{ °C}$ im Falle der ungünstigsten Legierungskombination (z.B. 0,2 Ma.-% C + 3,0 Ma.-% Mo) die Austenitisierung im homogenen γ -Gebiet sicherzustellen. Gleichzeitig fällt die M_S -Temperatur durch die Ni-Zugabe nur um 15 K und liegt dadurch mit etwa 150 °C immer noch relativ hoch (s. Abbildung 16 b). Höhere Ni-Gehalte sind aufgrund der zunehmenden Austenitstabilisierung nicht zielführend und gemäß Abbildung 16 b auch nicht nötig. Da Ni gemäß Gleichung 2.34 die Beständigkeit gegen Lochkorrosion nicht beeinflusst, bleibt die PREN auch bei einer Ni-Zugabe oberhalb des Zielwertes von 24, so dass keine weiteren Legierungsanpassungen nötig sind.

Um nun den bei offener Erschmelzung maximal einstellbaren N-Gehalt in der Schmelze und im Festkörper zu ermitteln, wurde mit Hilfe der CALPHAD-Methode ein Phasendiagramm für das bisher definierte System Fe-14Cr-2,5Mo-1Ni-0,25C in Abhängigkeit des N-Gehaltes berechnet. Wie aus Abbildung 16 c zu entnehmen, beträgt die maximale N-Löslichkeit in der Schmelze 0,17 Ma.-% N. Im Ferrit reduziert sie sich aufgrund der „Gasnase“ zu 0,08 Ma.-%. Der maximale lösliche N-Anteil unter Berücksichtigung des N-Partialdrucks unter Normalbedingungen ($p_N = 79125 \text{ Pa}$) beträgt also 0,09 Ma.-%. Dieser liegt unterhalb des angenommenen Gehaltes von 0,15 Ma.-% N, woraus folgt, dass eher geringere N-Gehalte ($< 0,09 \text{ Ma.-%}$) angestrebt werden sollten, um das Ausgasen von N zu verhindern. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass ein Aufkochen der Schmelze nicht allein vom N-Gehalt abhängig ist, sondern auch durch äußere Bedingungen, wie z.B. dem Umgebungsdruck oder dem ferrostatischen Druck in der Gießpfanne, beeinflusst wird. Letztere wirken der Rekombination bzw. der Bildung von Gasblasen entgegen, weswegen das Aufkochen der Schmelze auch erst bei höheren N-Gehalten stattfinden kann [99, 139].

Wird der N-Gehalt auf 0,10 Ma.-% begrenzt, so wirkt sich dies im Hinblick auf die anvisierte Verringerung von eutektischen Karbiden sogar positiv aus. Wie in Abbildung 16 d und e zu sehen, reduziert sich der Anteil eutektischer Phasen auf $< 1 \text{ Vol.-%}$ und hat sich damit gegenüber dem Basissystem GX40 fast halbiert (s. Abbildung 15 a). Auch im Hinblick auf die M_S -Temperatur und PREN zeigt sich, dass im Falle eines Mo-Gehaltes zwischen 2,0 und 2,5 eine durchschnittliche PREN von 24,7 erreicht wird, welche immer noch oberhalb des Zielwertes liegt (s. Abbildung 16 f). Gleiches gilt für die M_S -Temperatur, die selbst unter Variation des C+N-Gehaltes zwischen 0,35 Ma.-% und 0,40 Ma.-% noch zwischen 145 °C und 168 °C und damit in etwa 50 K höher als die M_S -Temperatur des Basissystems (Fe-16Cr-1,25Mo-0,4C+N) ist. Unter Gewährleistung einer vollständigen Lösung aller LE kann also eine höhere Korrosionsbeständigkeit und Härte gegenüber dem Stahl GX40 erwartet werden, wobei die Karbidauflösung während der Austenitisierung durch den geringeren Anteil eutektischer Karbide erleichtert sein sollte. Es ist aber zu erwähnen, dass auch bei dieser Legierungszusammensetzung mit RA nach dem Härten zu rechnen ist, da in dem genannten M_S -Temperaturfenster die M_F -Temperatur stets unterhalb von RT liegt. Dies macht in jedem Fall ein Tiefkühlen bei mindestens -80 °C nötig, um die maximale Härte des Werkstoffs einzustellen. Das neu entwickelte Legierungskonzept Fe-14Cr-2,5Mo-1Ni-0,35(C+N) wird im weiteren Verlauf der Arbeit als GX30CrMoNi14-3-1 (GX30) bezeichnet.

3.2 Hochwarmfester austenitischer Stahlguss

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer hochwarmfesten Stahlgusslegierung für Anwendungstemperaturen zwischen 600 °C und 800 °C. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf der Einsparung der versorgungskritischen Elemente Kobalt und Wolfram. Aus der Gruppe der hochwarmfesten austenitischen Stähle bietet in dieser Hinsicht der bereits beschriebene kommerzielle Stahlguss GX15CrNiCo21-20-20 (1.4957) mit 18,5-21,5 Ma.-% Co und 2,0-3,0 Ma.-% W ein außerordentlich hohes Optimierungspotenzial. Dieser soll daher zum einen als Referenzwerkstoff und zum anderen als Grundlage für die Legierungsentwicklung dienen.

3.2.1 Referenzwerkstoff und konventionelle Wärmebehandlung

GX15CrNiCo21-20-20 (1.4957)

Der Werkstoff GX15CrNiCo21-20-20 (1.4957) bzw. X12CrCoNi21-20-20 (1.4971/1.4974, N-155/Multimet®) ist ein kommerzieller gering-aushärtender superaustenitischer Stahl und basiert auf dem System Fe-Cr-Ni-Co [188]. Es handelt sich dabei um eine Entwicklung aus den 1940er Jahren, die sich *R. Franks und W. O. Binder* im Jahr 1947 haben schützen lassen [288]. Er zeichnet sich durch seine hohe Warmfestigkeit und Kriechbeständigkeit bei gleichzeitig hoher Oxidationsbeständigkeit bei Temperaturen oberhalb von 600 °C aus [26, 195, 288]. Er ist auch heute noch als Konstruktionswerkstoff für Anwendungen in der Luft- und Raumfahrtindustrie sowie in (petro-)chemischen Anlagen zu finden [188, 195, 289]. Zur Einstellung der Werkstoffeigenschaften wird der Stahl einem Lösungsglühen (LG) bei Temperaturen zwischen 1175 °C und 1200 °C für 1 h mit anschließender Abschreckung in Wasser (engl. Water quench, WQ) und einem nachgelagerten Warmauslagern bei Temperaturen zwischen 780 °C und 820 °C für 4 h mit abschließender Luftabkühlung unterzogen [26, 289].

3.2.2 Zielsetzung und Herausforderung der Legierungsentwicklung

Wie bereits beschrieben, liegt das übergeordnete Ziel der Legierungsentwicklung in der Einsparung der Elemente Co und W. Dabei besteht die Herausforderung darin, ein Legierungskonzept zu erarbeiten, das bei geringerem Versorgungsrisiko, vergleichbare bis bessere mechanischen Eigenschaften (Härte, Festigkeit, Kriechbeständigkeit und Verschleißbeständigkeit) gegenüber dem Stahl 1.4957 bei erhöhter Temperatur erzielt und dadurch als potenzielle Ersatzlegierung geeignet ist. Für die Legierungsentwicklung ergeben sich daraus folgende Kriterien:

- Geringeres Versorgungsrisiko ($K < K_{1.4957}$)
- Gleiche bis bessere mechanische Eigenschaften (Härte, Festigkeit, Kriechbeständigkeit und Verschleißbeständigkeit) im Temperaturbereich von 600 °C - 800 °C.

Zur Bewertung des Versorgungsrisikos der Legierung wird der in Abschnitt 2.1.1 vorgestellte Kritikalitätsfaktor K herangezogen (s. Gleichung 2.6). Die Bewertung der mechanischen Eigenschaften erfolgt auf Basis experimenteller Untersuchungen hinsichtlich der Härte, Festigkeit, Kriechbeständigkeit sowie zum Widerstand gegen abrasiven Verschleiß bei erhöhter Temperatur (600 °C). Als Randbedingung

der Legierungsentwicklung gilt, wie auch bei der Entwicklung nichtrostender martensitischer Stähle, die Möglichkeit einer konventionellen Erschmelzung unter Normalbedingungen.

Hintergrund und Ansatz der Legierungsentwicklung

Nach der Einführung von Co und W als LE, wurden in den vergangenen Jahrzehnten verschiedenste Anstrengungen unternommen, deren Gehalt in Hochtemperaturlegierungen zu senken. Die Hauptmotivation lag dabei, neben der Verbesserung der Werkstoffeigenschaften, vor allem in der globalen Preisentwicklung [246, 290]. Da Co und W vergleichsweise teure Metalle sind, wurde durch die Entwicklung Co- und W-reduzierter Legierungen in erster Linie ein ökonomischer Vorteil angestrebt [246, 290]. Die Ressourcenknappheit von Kobalt förderte dabei bereits in den 1970er Jahren die Entwicklung neuer Alternativwerkstoffe und führte in der sogenannten „Kobalt-Krise“ zur Erarbeitung neuer Ni-Basislegierungen (z.B. Haynes230) oder FeNi-Legierungen, wie Waspaloy oder Udimet 700, mit verringertem Co-Gehalt [195, 246, 289, 291].

Als Ausgangspunkt für die Weiterentwicklung neuer hochwarmfester austenitischer Stähle dienten in der Vergangenheit häufig die Systeme Fe-25Cr-20Ni (ASTM Grade HK) oder Fe-35Ni-25Cr (ASTM Grade HP) [197, 292–297]. Sie werden bspw. als die Güten GX40CrNiSi25-20 (1.4848, ASTM A531 (HK40)) und GX40NiCr35-25 (1.4857, ASTM A297 (HP40)) kommerziell vertrieben [246]. Die Mikrostruktur dieser Stähle besteht aus einer austenitischen Matrix mit eingebetteten Karbiden vom Typ $M_{23}C_6$ (< 10 Vol.-%). Um die Eigenschaften Warmfestigkeit und Kriechbeständigkeit zu verbessern, wurden diese Systeme Anfang der 1990er Jahre mit verschiedenen LE modifiziert. So untersuchte beispielsweise *Culling* den Einfluss der Zugabe von Mo, W, Co, Nb, Zr, Ti sowie ein Mikrolegieren mit Seltenen-Erden-Metallen (z.B. Cer, La) und meldete verschiedenste Legierungszusammensetzungen zum Patent an [298]. Er konnte zeigen, dass die Zugabe der genannten Elemente eine Erhöhung der Warmfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit bewirkt [298]. Die Verwendung von Seltenen-Erden-Metallen erscheint allerdings im Hinblick auf die Schonung von Ressourcen aus heutiger Sicht kontraproduktiv. Zum Ende der 1990er Jahre bis Mitte der 2000er Jahre wurde die Weiterentwicklung des Systems Fe-35Ni-25Cr forciert. *Yamamoto et al.* untersuchten im Jahr 2007 den Effekt von Al auf die Mikrostruktur in diesem System und konnten zeigen, dass mit steigendem Al-Gehalt die Bildung der intermetallischen Phase γ' (Ni_3Al) oder (Fe,Ni)Al gefördert wird [299]. Dieses Erkenntnis trug zur Entwicklung von Legierungskonzepten für sogenannte Alumina-bildende austenitische Stähle (engl. Alumina-Forming-Austenitic Stainless Steels, AFA) bei, welche in den letzten Jahren zunehmend forciert wurde [300–303]. Der Einsatz von Al als LE ist limitiert, da es ab Gehalten von 15-20 Ma.-% Al die Ausscheidung der σ -Phase fördert, die sich, sofern sie sich entlang von Korngrenzen bildet, negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt [188]. *Muralidharan et al.* entwickelten im Gegensatz dazu das System Fe-25Cr-25Ni weiter und konnten zeigen, dass durch die Zugabe der LE Si, W und Mo eine deutlich höhere Werkstofflebensdauer erzielt werden kann [294]. Die Zugabe von W fördert dabei die Ausscheidung von $M_{23}C_6$ -Karbiden [294]. Ferner wurde von *Kanno et al.* und *Chen et al.* [229, 304] festgestellt, dass bei ausreichend hohem Nb-Gehalt (> 3 Ma.-% Nb) die Ausscheidung der intermetallischen Laves-Phase Fe_2Nb die Festigkeit positiv beeinflusst. *Jung et al.* untersuchten im Jahr 2017 zudem den Einfluss einer Zugabe von Mn und Mo auf die mechanischen Eigenschaften im System Fe-25Cr-20Ni-1.2Si-1Mn-0.4C [305], wobei hier

auch die Möglichkeit einer teilweisen Substitution von Ni durch Mn geprüft werden sollte [305]. Sie konnten zeigen, dass etwa 6 Ma.-% Ni durch Mn ersetzt werden können und dass ein Anheben des Mo-Gehaltes zur Steigerung der Warmfestigkeit beiträgt, was sie auf den höheren Ausscheidungsanteil sowie der höhere Matrixhärte zurückführten. Demnach hat Mo einerseits durch seine Funktion als Karbidbildner und andererseits durch seinen mischkristallverfestigenden Effekt einen positiven Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften [305].

Vor dem Hintergrund der beschriebenen Untersuchungen erscheint die Verstärkung der austenitischen Matrix durch die Bildung von Karbiden bzw. Karbonitriden ($M_{23}C_6$, $M_{23}C_6$, $M(C,N)$) und einer Ausscheidungshärtung der Matrix über intermetallische Phasen ein gangbares Mittel zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften hochwarmfester austenitischer Stähle zu sein. Insbesondere der Ansatz einer „Laves-Phasen-Verfestigung“ zur Stärkung der Korngrenzen wurde in der Vergangenheit in diversen Studien positiv bewertet [185, 227, 228], weswegen er auch im Rahmen dieser Arbeit weiterverfolgt werden soll. Die Kriterien für das zu erarbeitende Legierungskonzept sind:

- Stabile γ -Matrix mit hohem Verfestigungsvermögen ($MKV > MKV_{1.4957}$; $SFE < SFE_{1.4957}$)
- Ausscheidungshärtung der Matrix durch Laves-Phasen-Teilchen (> 10 Vol.-%).
- Sicherstellung der Hochtemperatur-Oxidationsbeständigkeit durch ausreichend hohe Matrixgehalte der Elemente Cr und Si (≥ 12 Ma.-% Cr + 0,6 Ma.-% Si).
- Steigerung des Widerstands gegen abrasiven Verschleiß durch MX-Ausscheidungen.

Daraus ergeben sich zwei voneinander unabhängige Entwicklungsschwerpunkte: Das Verfestigungsvermögen der *Matrix* sowie die Bildung von *Hartphasen*. Nachfolgend wird der Einsatz potenziell möglicher LE zur Bildung bestimmter Phasen im Kontext der geforderten Werkstoffeigenschaften beschrieben.

Matraxeigenschaften

Um die gewünschten Matraxeigenschaften zu erreichen, ist grundsätzlich der Einsatz verschiedener LE denkbar. Zur Sicherstellung einer stabilen austenitischen kfz-Matrix und der Vermeidung von δ -Ferrit im Temperaturbereich von 600 °C - 800 °C wird in der Regel auf die austenitstabilisierenden Elemente Ni und Mn zurückgegriffen. Starke Austenitstabilisatoren wie C und N wirken bei Anwesenheit von karbidbildenden Elementen wie Cr, Mo und Nb überwiegend als Hartphasenbildner. Zur Erhöhung der Mischkristallverfestigung (MKV) der Matrix sind vor allem Mo, W, Nb sowie C und N wirksam, wobei Mo und W zudem die Ausscheidung von $M_{23}C_6$ -Karbiden und der hexagonalen Laves-Phase wie z.B. Fe_2Mo oder Fe_2W fördern. Nb neigt hingegen aufgrund seiner hohen Affinität zu C und N verstärkt zur Bildung von NbC-Karbiden bzw. MX-Karbonitriden in der Schmelze und agiert somit ebenfalls eher als karbidbildendes Element. Darüber hinaus sollte die Matrix im Vergleich zum Stahl 1.4957 eine geringere Stapelfehlerenergie (SFE) bei RT besitzen, so dass sie ein höheres Verfestigungspotenzial bei erhöhter Temperatur aufweist. Die SFE wird dabei vor allem durch das Cr/Ni-Verhältnis in der Matrix bestimmt [270].

Damit überhaupt die Bildung einer Laves-Phase thermodynamisch angestrebt wird, muss das Legierungssystem dementsprechend ausgerichtet sein. Im kommerziellen Stahl A-286 (Fe-15Cr-26Ni-1.25Mo-2Ti-0.004C) wird zum Beispiel die Ausscheidung der γ' -Phase $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ mit kfz-Struktur angestrebt, wofür allerdings sehr hohe Gehalte an Ni (25-35 Ma.-% Ni) und Ti- bzw. Al (1.5 - 3 Ma.-% Ti bzw. 0.2-1 Ma.-% Al) nötig sind [26]). Für die Bildung der Laves-Phase Fe_2Nb ist bspw. im System Fe-20Cr-30Ni ein Mindest-Niobgehalt von 2 Ma.-% Nb nötig [304]. Ein Anheben der Elementgehalte von Nb, Ti und Al zur verstärkten Bildung der Phasen Fe_2Nb und $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ erscheint jedoch unter den hier betrachteten Randbedingungen aus verschiedenen Gründen nicht zielführend: Zum einen neigt Ti in Kombination mit C und N zur Bildung von primären TiC-Karbiden bzw. Ti(C,N)-Karbonitriden, die insbesondere in grober blockiger Form das Risswachstum begünstigen [26, 184, 185]. Zudem besitzt Ti eine hohe Affinität zu Sauerstoff, wodurch bei offener Erschmelzung unter Umgebungsbedingungen die Gefahr einer verstärkten TiO_2 -Bildung besteht, welche die Gießbarkeit beeinträchtigen kann [26, 246]. Diese Problematik besteht auch bei hohen Al-Gehalten, weswegen auch die Herstellung von Legierungsvarianten mit höheren Al-Gehalten (> 2 Ma.-%) über den konventionell schmelzmetallurgischen Weg erschwert wird [26, 246]. Nb kann hingegen im Vergleich bei Gehalten von 1-2 Ma.-% problemlos zulegiert werden und stellt deshalb als MX-Bildner die bessere Alternative zu Ti und Al dar, was bereits in mehreren Studien gezeigt werden konnte [292, 293, 297, 306, 307]. Nachteil von Nb ist hingegen das hohe Versorgungsrisiko, weshalb eine Steigerung des Nb-Gehaltes auf > 2 Ma.-% zur Induzierung einer Ausscheidung der festigkeitssteigernden Phase Fe_2Nb im Sinne der Einsparung kritischer Rohstoffe nicht zielführend ist.

Es müssen also auch andere Elemente in die Betrachtung miteinbezogen werden, welche die Ausscheidung geeigneter intermetallischer Phasen begünstigen. Dafür bieten sich in erster Linie die Elemente Cr, Mo und W an, die z.B. in martensitisch-ferritischen 9-12 % Chromstählen eine Laves-Phase in der Verbindung $(\text{Fe}, \text{Cr})_2(\text{Mo}, \text{W})$ bilden [308, 309]. Nachteil von CrMoW-haltigen Phasen ist, dass sie der Matrix MK-verfestigende Elemente wie Mo und W sowie das für die Einstellung der schützenden Passivschicht wichtige Element Cr entziehen. Um dem entgegenzuwirken, wurden in der Vergangenheit unter anderem eine Erhöhung des Mo-Gehaltes anvisiert, was zur Entwicklung der hoch Mo-haltigen superaustenitischen Stählen geführt hat. Zu diesen zählt z.B. der C-freie Stahlguss 1.4652 (654SMO), der durch einen hohen Mo-Gehalt von etwa 7 Ma.-% neben einer hohen Festigkeit, eine außerordentlich hohe Beständigkeit gegen Lochkorrosion besitzt [310–313]. Dieser Stahl wird häufig für extrem korrosive Belastungen eingesetzt, bspw. für Meerwasseranwendungen, ist aber auch für Hochtemperaturanwendungen geeignet [312, 314]. Die Verwendung von Mo hat den Vorteil, dass es gegenüber Nb ein deutlich geringeres Versorgungsrisiko aufweist und für die EU-Kommission kein kritisches Element darstellt (s. Tabelle 1). Aufgrund seines vergleichbaren Atomdurchmessers [135] ist es zudem als Substitutionselement für W geeignet. *Jung et al.* zeigten, dass bei Erhalt eines W-Äquivalents von 3 Ma.-% ($W_{\text{eq}} = W + 2\text{Mo}$) in etwa 2 Ma.-% W durch 2 Ma.-% Mo ersetzt werden können und dass dabei sogar eine Verbesserung der Kriechbeständigkeit erzielt werden kann [198]. Dies wird auch in [227, 228] berichtet, wonach eine Mo-Erhöhung zur Bildung der Laves-Phase $(\text{Fe}, \text{Cr})_2(\text{Mo}, \text{W})$ und Einstellung einer vergleichbaren MKV der Matrix ein vielversprechender der Ansatz für die Steigerung der mechanischen Eigenschaften von superaustenitischen Stählen erscheint.

Hartphaseneigenschaften

Die Anforderungen an die zu bildenden Hartphasen umfassen im Wesentlichen die Eigenschaften Härte und thermische Stabilität. Beide sollten hoch genug sein, um einen ausreichend hohen Widerstand gegen Abrasion bei Temperaturen zwischen 600 °C und 800 °C zu generieren. In den bisher betrachteten kommerziellen Güten wird für die Bildung von extrem harten Monokarbid (ca. 2400 HV [21]) primär auf das Element Nb zurückgegriffen. NbC-Karbid sind im Festkörper vergrößerungsträge und besitzen vor allem den Vorteil der sehr geringen Löslichkeit für Cr [200]. Zudem wird Nb nicht in Cr-reichen Karbiden vom Typ M_7C_3 gelöst, so dass es größtenteils in NbC bzw. Nb(C,N) abgebunden wird [185]. Sie sind im Sinne eines maximalen Cr-Gehalts in der Matrix gegenüber den härteren VC-Karbiden (2800 HV_{0.05} [21]) vorzuziehen, in denen ein gewisser Cr-Anteil gelöst wird [26, 184]. Die Verwendung von Ti zur Bildung extrem harter TiC-Karbid (3200 HV [21]) wird aufgrund potenzieller Schwierigkeiten bei der Erschmelzung an offener Atmosphäre nicht angestrebt.

Neben den sehr harten MC-Karbiden, tragen auch FeCrMo-Mischkarbid vom Typ M_7C_3 , $M_{23}C_6$ oder M_6C zur Erhöhung des Verschleißwiderstands bei erhöhter Temperatur bei. Ihre Härte variiert je nach Stöchiometrie und chemischer Zusammensetzung zwischen 1000 - 1600 HV [21]. Aufgrund ihrer starken Vergrößerungsneigung sollte die exzessive Ausscheidung von $M_{23}C_6$ -Karbiden bei erhöhter Temperatur vermieden werden [185].

3.2.3 Thermodynamische Berechnungen

Vor dem Hintergrund der beschriebenen Wirkung von LE wird nun die Entwicklung eines neuartigen Legierungskonzepts für einen hochwarmfesten austenitischen Stahlguss auf Basis des Systems Fe-Cr-Ni-Mo-Si-Mn-Nb-(C+N) anvisiert. Um die Stabilität der Matrix und die Phasenbildung in Abhängigkeit der Temperatur abzuschätzen, werden thermodynamische Berechnungen auf Basis der CALPHAD-Methode vorgenommen. In Abbildung 17 sind die berücksichtigten Kriterien der Legierungsentwicklung schematisch dargestellt. Als Basis dienen mittels Thermo-Calc[®] berechnete Phasengleichgewichte im Referenzsystem GX15CrNiCo21-20-20 (1.4957), aus denen zunächst der Einfluss der versorgungskritischen Elemente Co und W auf die Phasenbildung hervorgehen soll. Hierbei gilt es zunächst zu prüfen, ob eine vergleichsweise einfache Substitution von Co und W durch Fe im Kontext der anvisierten Werkstoffeigenschaften zielführend ist. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen erfolgt die gezielte Anpassung des Legierungskonzeptes unter Berücksichtigung der Wirkung einzelner LE auf die Phasenbildung.

Substitution von Co und W durch Fe im System GX15CrNiCo21-20-20 (1.4957)

Abbildung 18 a zeigt das für den Referenzstahl GX15CrNiCo21-20-20 (1.4957) berechnete Phasenmengendiagramm auf Basis der mittleren nominellen Zusammensetzung (s. Tabelle 10). Im hier fokussierten Temperaturbereich zwischen 600 °C und 800 °C sind neben der austenitischen Matrix in etwa 1,3 Vol.-% Nb-reiche MX-Karbonitride, 3,0-3,4 Vol.-% Cr-reiche Karbid vom Typ $M_{23}C_6$ sowie bei 600 °C etwa 6 Vol.-% der intermetallischen Phasen σ mit der Zusammensetzung (Co,Fe)(Cr,Mo,W) und 7 Vol.-% einer Laves-Phase mit der Zusammensetzung (Cr,Si)₂(Mo,W) im thermodynamischen Gleichgewicht stabil (s. Tabelle 2). Mit steigender Temperatur wird die

σ -Phase ab 630 °C destabil, so dass bei 800 °C die Laves-Phase als einzige IP vorliegt (4,5 Vol.-%). Die Gehalte der karbidischen bzw. karbonitrischen Phasen $M_{23}C_6$ bzw. Nb(C,N) bleiben über den Temperaturbereich von 600 °C bis 800 °C nahezu konstant. Ihre Gehalte liegen zwischen 3 Vol.-% und 2,2 Vol.-% $M_{23}C_6$ bzw. konstant bei 2,2 Vol.-% Nb(C,N), so dass bei 800 °C der Gesamtgehalt an Ausscheidungen 11 Vol.-% beträgt.

Abbildung 18 b zeigt im Gegensatz dazu das Phasenmengendiagramm für den Fall einer vollständigen Substitution von Co und W durch Fe. Wie deutlich zu erkennen ist, wird durch diese Modifikation die versprödwirkende σ -Phase stark stabilisiert. Im Gegensatz zum ursprünglichen System, in dem die σ -Phase zu einem Gehalt von 5,6 Vol.-% bei 600 °C vorliegen sollte, hat er sich der Anteil der σ -Phase im modifizierten System mit 18 Vol.-% nahezu verdreifacht. Auch die Solvustemperatur der σ -Phase verschiebt sich zu deutlich höheren Werten (von 630 °C auf 720 °C) und die Bildung der erwünschten Laves-Phase wird unterdrückt. Ihr Phasengehalt liegt bei 800 °C lediglich bei 4 Vol.-% und somit 2 Vol.-% unterhalb des ursprünglichen Gehalts. Auf die Anteile von $M_{23}C_6$ bzw. Nb(C,N) hat der Austausch keinen Einfluss.

Es wird deutlich, dass durch die zunehmende Stabilisierung der unerwünschten σ -Phase eine vollständige Substitution von Co und W durch Fe im Sinne einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften nicht möglich ist. Dementsprechend sind weitere Modifikation des Systems Fe-22Cr-20Ni-3Mo-1Nb-0.4(C+N) nötig, bei denen folgende Zielsetzungen im Vordergrund stehen:

- Minimierung des σ -Phasengehaltes bei 600 °C (< 10 Vol.-%).
- Steigerung des Laves-Phasengehalts im Temperaturbereich von 600 °C - 800 °C (> 10 Vol.-%).
- Geringer Gehalt an Karbid- bzw. Karbonitridausscheidungen im Temperaturbereich von 600 °C - 800 °C (5 Vol.-% $M_{23}C_6$ + MX).

Wirkung von Ni, Mo, Nb und W im System Fe-22Cr-20Ni-3Mo-1Nb-0.4(C+N)

Eine Möglichkeit den Gehalt der σ -Phase im System Fe-22Cr-20Ni-3Mo-2Si-1Mn-1Nb-0,4(C+N) zu verringern, besteht in der Stabilisierung des Austenits bzw. in der Zugabe von Ni und Mn. Wie Abbildung 19 a zeigt, bewirkt eine Erhöhung des Ni-Gehaltes von 15 auf 30 Ma.-% Ni (bei leichter Mn-Erhöhung von 1 auf 2 Ma.-%) eine deutliche Reduzierung des σ -Phasengehaltes von etwa 18 Vol.-% auf < 10 Vol.-% bei einer Temperatur von 600 °C. Gleichzeitig verschiebt sich ihre Solvustemperatur zu niedrigeren Temperaturen. Ist sie bei einem Ni-Gehalt von 15 Ma.-% Ni noch bei 780 °C, so liegt sie bei einem Ni-Gehalt von 15 Ma.-% Ni nur noch bei 670 °C.

Ein weiterer Ansatz zur Reduzierung der σ -Phase besteht in der Erhöhung des Mo-Gehaltes. Wie Abbildung 19 b zeigt, nimmt bei einem konstanten Ni-Gehalt von 25 Ma.-% Ni der σ -Phasengehalt durch Anheben des Mo-Gehaltes von 3 auf 5 Ma.-% ab, während der Anteil der Laves-Phase steigt. Während bei 3 Ma.-% Mo ein σ -Phasengehalt von 15 Vol.-% vorliegt, verringert sich dieser auf 7 Vol.-% bei einem Mo-Gehalt von 5 Ma.-% Mo. Auch die Solvustemperatur der σ -Phase sinkt von 670 °C auf 650 °C. Der Laves-Phasenanteil steigt hingegen von 4,5 Vol.-% (bei 3 Ma.-% Mo, 600 °C) auf 9 Vol.-% (bei 600 °C) bzw. 7,5 Vol.-% (bei 800 °C) und liegt damit immer noch unter dem anvisierten Volumengehalt von 10 Vol.-%. Erst durch weitere Steigerung des Mo-Gehaltes auf 6

Ma.-% stellt sich ein Laves-Phasenanteil von 12 Vol.-% (bei 600 °C) bzw. 10,5 Vol.-% (bei 800 °C) ein. Allerdings besteht bei einem Einsatz von Mo-Gehalten (> 5 Ma.-%) eine erhöhte Gefahr zur Bildung niedrigschmelzender Mo-reicher Oxide, welche im Hinblick auf die Hochtemperatur-Korrosion vermieden werden muss (s. Abschnitt 2.3.1). Daher wird für den hier betrachteten Anwendungsfall der Mo-Gehalt auf 5 Ma.-% begrenzt.

Eine weitere Erhöhung des Laves-Phasenanteils lässt sich über die Zugabe von Nb realisieren. Wie in Abbildung 19 c zu sehen, nimmt der Gehalt der Laves-Phase durch Zugabe von 1 Ma.-% Nb von 7,5 Vol.-% (bei 1 Ma.-% Nb, 800 °C) auf 8,7 Vol.-% zu (2 Ma.-% Nb, 800 °C). Eine weitere Erhöhung des Nb-Gehaltes > 2 Ma.-% verstärkt die Bildung der Laves-Phase, ist aber aus Kritikalitätsgründen nicht anzustreben. Aus diesem Grund wird der Nb-Gehalt auf maximal 2 Ma.-% Nb begrenzt.

Um einen Laves-Phasengehalt von > 10 Vol.-% auch bei 800 °C zu gewährleisten, müssen weitere LE in Betracht gezogen werden. Hierfür bietet sich vor allem Wolfram an. Wie in Abbildung 19 d zu sehen, bewirkt bereits die Zugabe von 1 Ma.-% W die gewünschte Erhöhung des Laves-Phasenanteils von 8,7 Vol.-% auf 10 Vol.-% (bei 800 °C). Durch weiteres Anheben des W-Gehaltes können sogar 11 Vol.-% (bei 2 Ma.-% W, 800 °C) bis 12,5 Vol.-% (bei 3 Ma.-% W, 800 °C) erreicht werden, was jedoch ebenfalls aus Gründen des Versorgungsrisikos nicht zielführend. Der W-Gehalt wird daher auch auf maximal 2 Ma.-% W begrenzt, so dass gegenüber dem Stahl 1.4957 in etwa 1 Ma.-% W eingespart werden können.

Im Hinblick auf den geforderten Karbidanteil von 5 Vol.-% $M_{23}C_6 + Nb(C,N)$ zeigt Abbildung 20 a, dass im modifizierten System Fe-22Cr-25Ni-5Mo-2Si-2Mn-2Nb-2W mit 0,4 Ma.-% (C+N) im Temperaturbereich von 600 °C bis 800 °C ein Phasengehalt von 2,2 Vol.-% Nb(C,N) sowie von 2,3 Vol.-% $M_{23}C_6$ stabil sind, so dass sich ein Gesamtkarbidanteil von 4,5 Vol.-% einstellt. Durch eine minimale Erhöhung des C-Gehaltes von 0,25 Ma.-% C auf 0,30 Ma.-% C, erhöht sich der Gehalt an $M_{23}C_6$ von 2,3 Vol.-% auf 3,3 Vol.-% (800 °C) bei gleichbleibendem Nb(C,N)-Gehalt. Folglich ist der (C+N)-Gehalt auf 0,45 Ma.-% C+N zu begrenzen.

Die Zusammensetzung der Matrix des Systems Fe-22Cr-25Ni-5Mo-2Si-2Mn-2W mit 0,45 Ma.-% (C+N) bei einer Temperatur von 600 °C bis 800 °C setzt sich zum Großteil aus den Elementen Fe, Ni und Cr zusammen (s. Abbildung 20 b). Der Cr-Gehalt ist dabei mit etwa 19 Ma.-% Cr in Kombination mit 1,5 Ma.-% Si auch bei Präsenz von Cr-reichen Ausscheidungen hoch genug, um die Passivschichtbildung zu gewährleisten. Durch die 0,8 Ma.-% Mo und 0,3 Ma.-% W in der Matrix, bleibt zudem eine gewisse MKV der Matrix erhalten. Die Funktion der verwendeten LE inklusive ihrer festgelegten Spannen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Das entwickelte Legierungskonzept Fe-22Cr-25Ni-5Mo-2Nb-2W-0,45(C+N) wird im Folgenden als GX40CrNiMoWNbN22-25-5-2-2 (5Mo-2W) bezeichnet.

Um abschließend die Stapelfehlenergie (SFE) beider Stahlmatrices abschätzen zu können, wurde auf Basis des thermodynamischen Ansatzes von *Ghosh und Olson* [163] die SFE mit Hilfe der CALPHAD-Methode in Abhängigkeit der Temperatur berechnet (s. Abschnitt 4.5.1). Abbildung 21 zeigt die SFE-Verläufe beider Stahlmatrices im Vergleich. Wie zu sehen, erhöht sich die SFE mit steigender Temperatur, wobei die Matrix der Neuentwicklung 5Mo-2W gegenüber dem Stahl 1.4957 stets eine geringere SFE aufweist. Sie liegt bei einer Temperatur mit $139 \frac{mJ}{m^2}$ unterhalb der des Stahls 1.4957 ($152 \frac{mJ}{m^2}$), so dass auch das Entwicklungskriterium einer geringeren SFE der austenitischen Matrix im Vergleich zum Stahl 1.4957 erfüllt ist.

3.3 Bewertung des Versorgungsrisikos

Die Bewertung des Versorgungsrisikos der neuen Legierungskonzepte GX30 und 5Mo-2W erfolgt auf Basis der in dieser Arbeit definierten Kritikalitätsfaktoren K . Wie aus Tabelle 4 zu entnehmen, besitzt die neu entwickelte martensitische Legierung GX30 im Vergleich zu den Referenzstählen GX20 und GX40 einen vergleichbaren K -Faktor von 14 bzw. 16. Der K -Faktor der austenitischen Legierung 5Mo-2W ist hingegen mit $K_{5\text{Mo-2W}} = 44$ in etwa 33 % geringer, als der des Referenzstahls 1.4957 ($K_{1.4957} = 67$). Somit erfüllen beide Legierungen auch das Hauptkriterium eines geringeren bzw. vergleichbaren Versorgungsrisikos, so dass in den nachfolgenden Kapiteln die Evaluation der Werkstoffeigenschaften im Vordergrund steht.

4 Experimentelle Methoden

4.1 Probenherstellung

Die Herstellung der Referenzwerkstoffe GX20CrN14 (GX20), GX40CrMoN16-1 (GX40), 1.4957 (GX15CrNiCo21-20-20) sowie die beiden neu entwickelten Stähle GX30CrMoNiN14-3-1 (GX30) und GX20CrNiMoWNb21-25-5-2-2 (5Mo-2W) fand im industriellen Maßstab bei der Klaus Kuhn Edelstahlgießerei GmbH statt. Dort konnten sie in einem 450 kg Induktionsofen mit einer Leistung von 500 kW erschmolzen und mittels horizontalem Schleudergussverfahren an offener Atmosphäre zu einem dickwandigen Rohr ($D = 156$ mm, $d = 70$ mm, $L = 376$ mm) vergossen werden. Neben diesen globalen Legierungen wurden zusätzlich C+N-freie Matrixlegierungen der Stähle 1.4957 und 5Mo-2W auf Basis von mittels EDX gemessenen Zusammensetzungsdaten (LG-Zustand) als Laborschmelzen (≈ 300 g) bei der Fa. Deutsche Edelstahlwerke (DEW) Sonderwerkstoffe mit Hilfe einer Hochfrequenz-Umschmelzanlage vom Typ Lifumat-M-2000-6,6-Vac der Fa. LINN HIGH THERM GmbH erzeugt. Die schleudergegossenen Rohre wurden zur Probenherstellung gemäß Abbildung 22 in quaderförmige Stäbe segmentiert und durch Drehen, Fräsen, Feintrennen und/oder Schleifen zu Proben für Gefüge- und Eigenschaftsuntersuchungen gefertigt. In Abbildung 23 sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Probengeometrien dargestellt.

4.2 Chemische Zusammensetzung

4.2.1 Optische Funkenspektrometrie

Die Bestimmung der globalen chemischen Zusammensetzung der Stähle erfolgte am Lehrstuhl Werkstofftechnik (LWT) der Ruhr-Universität Bochum (RUB) sowie bei der Fa. DEW mittels optischer Emissions-Spektrometrie (OES) an Funkenspektrometern der Typen QSG 750 bzw. QS6 710 der Fa. OBLF unter Verwendung einer W-Kathode und Argon-Atmosphäre. Die Datenverarbeitung und Auswertung der Messung fand in der Software OBLF Win statt. Für die Messungen wurde die Probenoberfläche zunächst mit SiC-Schleifpapier (220er Körnung) trocken geschliffen und anschließend mit Druckluft gereinigt. Zur Bildung des Mittelwerts und der Standardabweichung wurden fünf Messungen durchgeführt.

4.2.2 Trägergas-Heißextraktion

Die Ermittlung von N-Gehalten der Stähle fand mittels Trägergas-Heißextraktion (TGHE) an einer TGHE-Anlage vom Typ ONH2000 der Fa. ELTRA am Lehrgebiet Werkstoffprüfung (LWP) der RUB

statt. Als Probenmaterial dienten jeweils drei würfelförmige Proben aus dem in Abbildung 22 c markierten Probenbereich mit einer Kantenlänge von 3 mm. Das gesamte Prüfvolumen entsprach in etwa $0,16 \text{ cm}^3$. Die Proben wurden vor Beginn der Messung gründlich in Aceton gereinigt und an Luft getrocknet. Anschließend erfolgte eine Rekalibrierung des Gerätes für geringe N-Gehalte mit Hilfe eines Standards der Fa. Leco (Nr. 0.502-072) mit einem N-Gehalt von $0,535 \pm 0,009 \text{ Ma.-%}$. Zur Messung wurden die Proben einzeln unter He-Atmosphäre in einem Graphittiegel erschmolzen, wobei der ausgasende Stickstoff über ein Trägergas CO_2 in eine Wärmeleitfähigkeitszelle überführt und dort gemessen wurde. Aus den sechs Einzelmesswerten ergab sich der mittlere N-Gehalt unter Angabe der Standardabweichung.

4.3 Nichtrostende martensitische Stähle

4.3.1 Wärmebehandlung

Zur Untersuchung des Einflusses der Wärmebehandlung auf die Eigenschaften Härte, Zähigkeit und Korrosionsbeständigkeit erfolgten Wärmebehandlungsexperimente im Labor- und industriellen Maßstab. Ersteres fand in einem handelsüblichen Rohrofen der Fa. Haereus statt. Dabei handelt es sich um ein dickwandiges Rohr eines hitzebeständigen austenitischen Stahls (Wst.-Nr.: 1.4841), das innerhalb eines 150 mm langen Bereiches (heiße Zone) durch Strahlung von außen auf eine maximale Temperatur von 1300 °C erwärmt werden kann. Zu Beginn der Wärmebehandlung wurden Proben über eine Schubstange in die heiße Zone des Ofens befördert und das Rohr gasdicht verschlossen. In diesem Zustand konnte die Kammer bis auf einen Druck von 4,5 Pa evakuiert und über ein Nadelventil mit Drucküberwachung gezielt Schutzgas bis zu einem Druck von 150 kPa eingelassen werden. Da bei C+N-legierten Stählen die Gefahr einer unerwünschten Randentkohlung bzw. Randentstickung besteht, erfolgten die Wärmebehandlungen unter Stickstoffatmosphäre bei einem mit Hilfe der CALPHAD-Methode berechneten N-Gleichgewichtspartialdruck. Das Aufheizen auf T_{AUS} fand mit einer Heizrate von $25 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ bei kontinuierlicher Evakuierung der Kammer statt. Anschließend wurde mit Erreichen von T_{AUS} gasförmiger Stickstoff mit einer Reinheit von 99,998 % eingelassen und der werkstoffspezifische N-Partialdruck eingestellt, wodurch eine Festkörper/Gas-Interaktion zwischen der Probenrandzone und Stickstoff vermieden werden sollte. Die berechneten N-Partialdrücke sind in Tabelle 5 aufgelistet. Die bei der ZSA angewendete Ofenabkühlung fand mit einer Abkühlrate von $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ statt. Nach Beendigung der Austenitisierung erfolgte zur Öffnung der Ofenkammer ein kurzzeitiges Fluten mit Stickstoffgas ($t < 15 \text{ s}$) auf Normaldruck ($p_{\text{n}} = 101325 \text{ Pa}$), so dass die Schubstange entnommen und die Proben in Öl (ISORAPID 221) gehärtet werden konnten.

Zur Evaluierung der industriellen Umsetzbarkeit der im Labor entwickelten Wärmebehandlungsparameter, erfolgten zusätzlich Wärmebehandlungsexperimente in einem industriellen Vakuumofen bei der Kutz & Schulze Härterei und Zahnradtechnik GmbH & Co. KG in Hamburg. Als Proben dienten quaderförmige Stäbe des neu entwickelten Stahls GX30 mit den in Abbildung 22 a dargestellten Abmessungen. Im Fokus dieser Experimente lag die Untersuchung des Einflusses der Abkühlgeschwindigkeit auf die Karbidausscheidung während des Abkühlprozesses. Dafür wurden die Stäbe nach Beendigung der Austenitisierung mit drei unterschiedlichen Abkühlraten bzw. $t_{8/5}$ -Zeiten

gehärtet, welche durch unterschiedliche Gasdrücke eingestellt wurden. Als Abschreckmedium diente Stickstoffgas mit einer Reinheit von 99,998 %. Die Überwachung des Kammerdrucks sowie der Kammertemperatur erfolgte mit Hilfe von Drucksensoren und einem Thermoelement vom Typ K (Ni/Cr-Ni), welches innerhalb der Ofenkammer auf einer Mitlaufprobe aus einem austenitischen Stahl X5CrNi18-10 (Wst.-Nr.: 1.4301) positioniert war. Die Temperatur der Stäbe wurde über ein auf der Probenoberfläche fixiertes Thermoelement kontinuierlich aufgezeichnet. Die verwendeten Austenitisierungs- und Abschreckparameter werden nachfolgend näher beschrieben.

Austenitisieren und Härten

Um den Einfluss der Austenitisierung auf die Mikrostruktur und die Werkstoffeigenschaften zu untersuchen wurden im Labormaßstab Proben mit unterschiedlichen T_{AUS} austenitisiert. Der Referenzzustand stellte dabei die konventionelle Austenitisierung bei $T_{\text{AUS}_{\text{konv}}} = 1050 \text{ °C}$ mit einer Haltezeit von 30 min dar. Zur Ermittlung der Auflösungstemperatur von Karbiden wurde T_{AUS} bei unveränderter Haltezeit sukzessiv um 50 K bis auf 1200 °C erhöht. Das anschließende Härten erfolgte grundsätzlich in Öl.

Die Definition der Austenitisierungstemperaturen der anvisierten zweistufigen Austenitisierung (ZSA) T_{AUS_1} und T_{AUS_2} erfolgte auf Basis der berechneten Eigenschaftsverteilungsschaubilder (engl. Property Distribution Maps, PDM), auf die in Abschnitt 4.5.2 näher eingegangen wird. Bei den zur Evaluation der Berechnungen durchgeführten Wärmebehandlungen fand das Härten in Öl statt.

Des Weiteren fanden industrielle Wärmebehandlungsexperimente zum Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit beim Härten auf die Wiederausscheidung von Karbiden statt. Dafür wurden quaderförmige Proben (s. Abbildung 22 a) unter Vakuum-Atmosphäre mit einer Heizrate von $25 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ aufgeheizt und entsprechend des in Abbildung 24 dargestellten Zeit-Temperatur-Regimes zweistufig austenitisiert. Die Ofenabkühlung erfolgte mit einer Abkühlrate von $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$. Als Abschreckmedium diente gasförmiger Stickstoff, der mit variablem Druck (1,2 bar, 3,5 bar und 5,8 bar) in die Ofenkammer eingeleitet wurde. Infolge der unterschiedlichen Druckbeaufschlagung stellten sich $t_{8/5}$ -Zeiten von 196 s (1,2 bar), 98 s (3,5 bar) und 82 s (5,8 bar) ein. Der Zustand „wie gehärtet“ wird nachfolgend als „AQ“ (engl. as-quenched) bezeichnet.

Nach dem Härten wurden die Proben zur Umwandlung von RA einer Tiefkühlbehandlung unterzogen. Bei den im Labor wärmebehandelten Proben fand dies in einer Mischung aus Ethanol und Flüssigstickstoff ($\text{N}_2(\text{l})$) bei einer Temperatur von -80 °C sowie in flüssigem Stickstoff ($\text{N}_2(\text{l})$) bei einer Temperatur von -196 °C statt. Die industrielle Tiefkühlung erfolgte in einer Tiefkühlkammer unter Verwendung von Trockeneis (CO_2) bei einer Temperatur von etwa -78 °C . Die Tiefkühlbehandlungen wurden grundsätzlich unmittelbar ($t < 30 \text{ min}$) nach dem Härten durchgeführt. Die Verweilzeit auf Tiefkühltemperatur betrug immer 2 h. Der Zustand nach dem Tiefkühlen bei -80 °C wird nachfolgend als „CT“ (engl. Cold Treatment) und der Zustand nach einer Tiefstkyhlung bei -196 °C als „DCT“ (engl. Deep Cryogenic Treatment) bezeichnet. Wenn nicht anders gekennzeichnet, steht die Abkürzung „Q“ für den Zustand „AQ + CT“.

Anlassen

Das Anlassen erfolgte an Luftatmosphäre in einem Umluftofen KU 15/06/A der Fa. THERMCON-CEPT und diente unter anderem zur Aufnahme von Härte-Anlass-Kurven. So wurden die im Labor wärmebehandelten Proben im Zustand „Q“ bei Temperaturen zwischen 100 °C und 600 °C für jeweils 4 h angelassen. In den Temperaturbereichen von 180 °C - 240 °C und 480 °C - 520 °C wurde die Temperatur nur geringfügig erhöht ($\Delta T = 20$ °C), um so den Einfluss einer geringen Temperaturerhöhung auf die Härte zu verdeutlichen und die Lage des Sekundärhärtemaximums (SHM) möglichst präzise zu bestimmen. Die abschließende Abkühlung bis auf RT ebenfalls an ruhender Luft. Der Zustand nach dem Anlassen wird als „T“ (engl. tempered) abgekürzt.

4.3.2 Dilatometrie

Zur experimentellen Ermittlung der Umwandlungstemperaturen erfolgten dilatometrische Untersuchungen am neu entwickelten Stahl GX30 mit Hilfe eines Umform- und Abschreckdilatometers vom Typ TA DIL805 der Fa. TA Instruments. Hauptaugenmerk dieser Untersuchungen lag auf der Bestimmung der M_S - und M_F -Temperatur gemäß SEP (Stahl-Eisen-Prüfblatt) 1680 und 1681 [315, 316]. Dadurch sollte geklärt werden, inwieweit Änderungen der Austenitisierungstemperatur und der Abschreckgeschwindigkeit die martensitische Umwandlung beeinflussen und bei welcher Temperatur diese abgeschlossen wird.

Bei der Dilatometrie erfolgt die Bestimmung der genannten Umwandlungstemperaturen über die Messung der Längenänderung der Probe beim Abschrecken, welche aus der Volumenzunahme bei der martensitischen Umwandlung resultieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden gemäß Abbildung 23 d zylindrische Hohlproben mit einer Ausgangslänge von 10 mm genutzt. Die Verwendung hohlgebohrter Proben diente zur Gewährleistung einer homogenen und raschen Abkühlung des Stahls. Die Proben wurden mittels Drahterosion aus der in Abbildung 22 c dargestellten Position entnommen. Als Abkühlgas diente He (Reinheit 5.0), das vor Eintritt in die Kammer durch ein mit Flüssigstickstoff gefülltes Dewar-Gefäß geleitet wurde. Dies ermöglichte die Abkühlung der Proben auf eine Temperatur von -150 °C. Zur Austenitisierung wurden die Proben mit einer Heizrate von $10 \frac{K}{s}$ auf die entsprechende Austenitisierungstemperatur erwärmt und dort je nach Wärmebehandlung für 5 bis 10 min gehalten. Nach der Austenitisierung begann der Abkühlprozess mit gekühltem He-Gas. Das Gas strömte dabei sowohl auf die Mantelfläche, als auch durch die Probe hindurch, wodurch eine rasche Abkühlung über den gesamten Probenquerschnitt gewährleistet werden konnte. Infolge der Unterkühlung verringerte sich bei gleichbleibendem Volumen die Länge der Probe. Diese Längenänderung wurde über die beweglich gelagerte Schubstange zum Wegaufnehmer übertragen, welcher das Wegsignal digitalisierte, so dass es mittels der Software WINTA100 erfasst werden konnte. Anhand des Verlaufs der relativen Längenänderung der Probe bezogen auf die zuvor manuell gemessene Ausgangslänge, konnten Aussagen hinsichtlich des Auftretens von Phasenumwandlungen in Abhängigkeit der Temperatur getroffen werden. Abbildung 25 zeigt den schematischen Verlauf der relativen Längenänderung in Abhängigkeit der Temperatur. Wie dort zu sehen, nimmt die Kurve mit abnehmender Temperatur einen linearen Verlauf an, bevor mit Einsetzen der martensitischen Umwandlung des Austenits eine sprunghafte Längenänderung einsetzt.

Zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen M_S und M_F wurde im Rahmen dieser Arbeit die

Offset-Methode nach [317] angewendet. Hierbei erfolgt die Auswertung auf Basis einer parallel zum linearen Bereich der Abkühlung berechneten Geraden, welche um ein definiertes Offset ϵ_0 verschoben ist. Der Wert des Offset berechnet sich nach [317] zu:

$$(1 + \epsilon_0)^3 = \alpha_\gamma^{-3} \cdot [2 \cdot V_M \cdot \alpha_\alpha^{-3} + (1 - V_M) \cdot \alpha_\gamma^{-3}] \quad (4.1)$$

Hierbei entspricht ϵ_0 dem Offset der berechneten Geraden bezogen auf die gemessene Abkühlkurve, α_α und α_γ dem Gitterparameter des Ferrits bzw. Austenits und V_M dem gebildeten Volumenanteil an Martensit. Um den Beginn der martensitischen Umwandlung möglichst präzise zu bestimmen, sollte V_M möglichst gering sein. Jedoch kann aufgrund der Messunsicherheit im Tiefkühlmodus des Dilatometers nach [97, 318] der Beginn der martensitischen Umwandlung erst bei einem Martensitanteil von 2 Vol.-% erfasst werden. Die Gitterparameter α_α und α_γ wurden anhand von empirischen Formeln bestimmt. So lässt sich α_α nach [317] wie folgt berechnen:

$$\alpha_\alpha = \alpha_{Fe} + \frac{[(\alpha_{Fe} - 0,0279 \cdot x_{C^\alpha})^2 \cdot (\alpha_{Fe} + 0,2496 \cdot x_{C^\alpha}) - \alpha_{Fe}^2]}{3 \cdot \alpha_{Fe}^2} - 0,003 \cdot x_{Si}^\alpha \quad (4.2)$$

$$+ 0,006 \cdot x_{Mn}^\alpha + 0,007 \cdot x_{Ni}^\alpha + 0,031 \cdot x_{Mo}^\alpha + 0,005 \cdot x_{Cr}^\alpha + 0,0096 \cdot x_V^\alpha$$

Hierin sind α_{Fe} die Gitterkonstante von Reineisen und x_{i^α} die Elementgehalte im Ferrit (in At.-%), die im Rahmen dieser Arbeit mittels der CALPHAD-Methode bei entsprechender Austentemperatur berechnet wurden. Die Gitterkonstante des Austenits α_γ wurde hingegen nach [317] über Gleichung 4.3 bestimmt.

$$\alpha_\gamma = 0,3578 + \sum c_i \cdot w_i^y \quad (4.3)$$

w_i^y entspricht dabei den Massenanteilen der LE im Austenit, welche mit dem entsprechenden Faktor c_i aus [317] multipliziert werden. Aus dem Schnittpunkt der berechneten Geraden und der gemessenen Kurve ergibt sich die entsprechende Umwandlungstemperatur. Allerdings müssen bei dieser Methode ebenfalls bestimmte Gesetzmäßigkeiten bei der Auswertung beachtet werden, damit die Reproduzierbarkeit der Werte gewährleistet ist. So fand der lineare Fit stets in einem Temperaturbereich zwischen 100 °C - 400 °C ($T_{AUSkonv} = 1050$ °C) und 100 °C - 250 °C (T_{Hmod}) statt. Der Offset-Wert ϵ_0 betrug 0,0047 % bei Annahme eines Martensitanteils von 2 Vol.-%. Pro Versuch wurden drei Proben im Gusszustand geprüft. Die Auswertung mittels der Offset-Methode erfolgte mit Hilfe der Software „SciDAVis“ [319].

4.3.3 Gefügeanalyse

Metallographie

Die Gefügeanalyse fand an metallographisch erzeugten Längs- und Querschliffen statt. Dafür wurden Proben entsprechend Abbildung 22 b zunächst in einer Feintrennmaschine vom Typ Mecatome T210 der Fa. PRESI unter konstanter Kühlung mit einem flüssigen Kühlmedium getrennt und in elektrisch

leitfähiges Kalt- und/oder Warmeinbettmittel eingebettet. Im Anschluss wurden mindestens 0,5 mm der Oberfläche mit SiC-Schleifpapier (80er Körnung) abgetragen, um die Untersuchung der potenziell entkohlten bzw. entstickten Randzone zu vermeiden. Die metallographische Präparation bestand aus Planschleifen mit SiC-Papier in verschiedenen Körnungen (220, 500 und 1000) und Polieren mit Diamantsuspension in den Korngrößen 6 μm , 3 μm und 1 μm . Zur Visualisierung des Gefüges, wurde die blank-polierete Oberfläche mit V2A-Beize (100 ml destilliertes Wasser, 100 ml HCl, 10 ml HNO₃ und 1 ml Vogels Sparbeize) bei RT unter Rühren tauchgeätzt. Zur bildanalytischen Quantifizierung von δ -Ferrit wurden Proben des Stahls GX30 zusätzlich mit der Ätzlösung nach Groessboeck geätzt (100 ml destilliertes Wasser, 4 g NaOH, 4 g KMnO₄).

Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektrometrie

Zur Erzeugung von Gefügaufnahmen wurde ein Auflichtmikroskop DM2700M der Fa. Leica mit der dazugehörigen Analyse-Software Leica Application Suite (LAS) Version 4.6.2 genutzt. Die Bildaufnahme erfolgte im Hell- und Dunkelfeld bei Vergrößerungen zwischen 50x und 500x. Zur Aufnahme von Bruchtopografien kam zudem ein Stereomikroskop (SteMi) vom Typ S6D der Fa. Leica zum Einsatz. Hochauflösende Aufnahmen der Mikrostruktur sowie von Bruchtopographien wurden in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) vom Typ Vega 3 SBH der Fa. TESCAN bei Vergrößerungen zwischen 100x und 10000x im Sekundärelektronen- (SE) und Rückstreuielektronenkontrast (BSE) mit einer Beschleunigungsspannung von 15-20 kV, einem Arbeitsabstand von 8-15 mm und einem Elektronenstrahldurchmesser zwischen 120 nm und 240 nm erzeugt.

Zur Bestimmung der lokalen chemischen Zusammensetzung der Matrix und von Ausscheidungen wurden innerhalb des REM Punkt-, Linien- und Flächenanalysen mittels energiedispersiver Röntgenspektrometrie (engl. Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDX) unter Verwendung eines EDX-Detektor XFlash 5030 der Fa. Bruker durchgeführt. Für die chemische Analyse von Ausscheidungen wurden dabei mindestens drei Punktmessungen mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einem Arbeitsabstand von 15 mm betrachtet. Der Durchmesser des Primärelektronenstrahls variierte in Abhängigkeit der Größe der Ausscheidungen zwischen 80 nm und 120 nm. Die Quantifizierung der lokalen Elementgehalte von Cr, Ni, Mo, Mn und Si erfolgte in Relation zu der mittels OES gemessenen globalen chemischen Zusammensetzung. Ungleichmäßige Signalstreuungen wurden über eine ZAF-Korrektur ausgeglichen. Die interstitiell gelösten Elemente C und N wurden nur bei der Signalentfaltung, nicht aber bei der Quantifizierung berücksichtigt.

Neben Punkt- und Flächenmessungen, wurden darüber hinaus zur Berechnung von Eigenschaftsverteilungsbildern (engl. Property Distribution Maps, PDM) Elementverteilungsbilder (EDX-Maps) an vorbehandelten Proben erzeugt. Die Vorbehandlung umfasste ein Lösungsglühen bei 1200 °C für 30 min mit anschließender Ölabschreckung, so dass eine ausscheidungsfreie Matrix vorlag. Danach erfolgte die metallographische Präparation der Probenoberfläche gemäß des in Abschnitt 4.3.3 beschriebenen Vorgehens. Anstelle einer Ätzung mit V2A-Beize wurden die Proben allerdings mittels Oxid-Polier-Suspension (OPS) unter Zugabe von destilliertem Wasser feinstpoliert. Die EDX-Messungen fanden bei einer Vergrößerung von 200x mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV, einem Arbeitsabstand von 15 mm und einem Elektronenstrahldurchmesser von 230 nm statt. Mit diesen Parametern wurde in der Probenmitte (s. Abbildung 22 c) eine Fläche von etwa 1000 x 1000 μm (Pixelgröße 1,3 μm)

mit einer Messzeit von 12 ms pro Pixel bei einer Detektor-Totzeit $< 10\%$ abgerastert. Anschließend wurden die Gehalte der substituiert gelösten LE Cr, Ni, Mo, Mn und Si in Relation zur globalen chemischen Zusammensetzung und nach vorheriger ZAF-Korrektur quantifiziert. Auf die Erstellung von PDM wird im Abschnitt 4.5.2 vertiefter eingegangen.

Quantitative Bildanalyse

Die quantitative Bildanalyse (QBA) diente zur Ermittlung der Volumenanteile von Karbiden und δ -Ferrit anhand von lichtmikroskopischen Schlibfbildern. Dafür wurde die Software „ImageJ“ in der Version 1.6.0. verwendet. Die Quantifizierung von Karbiden erfolgte über den Farbkontrast zwischen Karbid und der Stahlmatrix, welcher durch das Ätzen der Probenoberfläche hervorgerufen wurde. Die Quantifizierung basierte überwiegend auf lichtmikroskopisch erzeugten Gefügeaufnahmen im Hellfeld-Modus bei einer Vergrößerung von 200x. Im Falle einer unzureichenden Kontrastgebung, wurden ggf. Aufnahmen im Dunkelfeld-Modus oder mittels REM herangezogen. Durch schwarz/weiß-Binarisierung des Bildes konnte der Flächenanteil automatisiert berechnet werden, welcher näherungsweise dem Volumenanteil entspricht. Zur Quantifizierung des δ -Ferritgehalts mussten Ferritkörner manuell identifiziert werden, da der durch die Ätzung hervorgerufene Farbkontrast für eine automatisierte Bilderkennung meist unzureichend war. Es wurden pro Zustand mindestens zehn Bilder analysiert, was einer Gesamtfläche von etwa 30 mm² entsprach.

Röntgendiffraktometrie

Das Verfahren der Röntgendiffraktion (engl. X-ray Diffraction, XRD) diente zur Ermittlung von Restaustenitgehalten (RA) in den Zuständen „AQ“, „DC“ und „DCT“. Die Experimente fanden in einem Röntgendiffraktometer vom Typ D2 Phaser der Fa. Bruker mit Bragg-Brentano-Geometrie (Θ - Θ -Anordnung) und Lynx-Eye-Siliziumstreifendetektor statt. Als Röntgenquelle fungierte eine Cu-Röhre, welche CuK_α -Strahlung mit den beiden Wellenlängen $\lambda_{\text{CuK}\alpha_1} = 154,0596$ pm und $\lambda_{\text{CuK}\alpha_2} = 154,4493$ pm emittierte. Die CuK_β -Strahlung konnte über einen Ni-Filter unterdrückt werden. Die Röntgenröhre wurde mit einer Arbeitsspannung von 30 kV und einem Strom von 20 mA betrieben. Um die bei der Bestrahlung von Fe-Basiswerkstoffen mit CuK_α -Strahlung auftretenden Effekt der Fluoreszenzstrahlung zu minimieren, fand im Vorfeld der Messungen eine Anpassung der unteren Grenze des Diskriminatorfensters des Detektors von 110 keV auf 180 keV statt. Quellenseitig wurde zudem eine Divergenzblende (1 mm Spaltbreite) sowie oberhalb der Probe eine Luftstreublende (2 mm Spaltbreite) positioniert.

Die Proben lagen grundsätzlich im Bulkzustand vor. Die metallographische Präparation bestand aus Schleifen mit SiC-Papier und Polieren mit Diamantsuspension bis auf eine Korngröße von 1 μm . Zur Messung wurde die Probe mit Knetmasse in einem Probenhalter aus Polypropylen fixiert und in ihrer Höhe dem Linienfokus des Detektors angepasst. Die Messungen erfolgten in einem Beugungswinkelbereich von 30-85 $^\circ 2\Theta$, bei einer Schrittweite von 0,02 $^\circ 2\Theta$ und einer Scanzeit pro Schritt von 2 s unter kontinuierlicher Rotation des Probenhalters (10 rpm) bei 40 $^\circ\text{C}$. Die Phasenanalyse der gemessenen Reflexe fand qualitativ in der Software Diffrac.EVA der Fa. Bruker über den Abgleich von Referenzdiffraktogrammen aus der ICDD-Datenbank PDF-02-2016 (PDF = Powder Diffraction File) und dem

gemessenen Diffraktogramm statt. Die verwendeten PDF-Karten sind in Tabelle 13 aufgelistet. Die Quantifizierung der Phasen Austenit und Martensit sowie von Karbiden erfolgte unter Anwendung der Rietveld-Methode, welche in Abschnitt 4.4.3 beschrieben wird.

4.3.4 Mechanische Eigenschaften

Härtemessung

Härtemessungen erfolgten bei RT gemäß DIN EN ISO 6507-1 [320] nach dem Verfahren nach Vickers unter Verwendung eines vollautomatischen Härteprüfers Carat 930 der Fa. ATM. Zur Bestimmung der globalen Härte wurden alle Stähle, unabhängig ihres Wärmebehandlungszustandes, mit einer Last von 10 kg bzw. 98,06 N (HV10) und einer Haltezeit von 10 s geprüft. Vor Beginn jeder Messreihe erfolgte eine Kontrollhärtemessung auf einer Härtevergleichsplatte. Es wurden mindestens fünf Härteeindrücke erzeugt und die Eindruckdiagonalen manuell in der Software Carat 2.3 vermessen. Die Härte nach Vickers berechnet sich gemäß Gleichung 4.4 aus der Normalkraft F_N und dem Mittelwert der beiden Diagonalen d unter Berücksichtigung eines Korrekturfaktors.

$$HV = 0,1891 \cdot \frac{F_N}{d^2} \quad (4.4)$$

Dauerschwingfestigkeit

Zur Ermittlung der Dauerschwingfestigkeit erfolgten bei der EWIS GmbH & Co. KG in Lübeck Dauerschwingversuche unter einachsiger dynamischer Biegebelastung. Dafür wurden winkelförmige Proben mit den in Abbildung 23 b dargestellten Abmessungen verwendet. Der schematische Aufbau des Dauerschwingversuchs ist in Abbildung 26 dargestellt. Die Referenzwerkstoffe GX20 und GX40 wurden zu jeweils fünf Proben im konventionellen Wärmebehandlungszustand (QT220) getestet, während der neu entwickelte Stahl GX30 im Zustand nach zweistufiger Austenitisierung geprüft wurde. Die Durchführung des Versuchs erfolgte entsprechend des in Abbildung 26 dargestellten Prinzips. Demnach werden die Proben über zwei Stellbacken seitlich fixiert und die lange Seite des Winkels über einen Druckstempel einer zyklischen Biegespannungen ausgesetzt. Die Belastung erfolgte mit einer Frequenz von 20 Hz, wobei der Winkel innerhalb eines Wegbereiches Δx von 0,1 mm bis 0,5 mm konstant elastisch verformt wurde. Mittels einer Messuhr konnte die Weglänge überwacht werden, so dass ein Bruch infolge einer Überlast ausgeschlossen werden konnte. Es galt: Je höher die Anzahl an erreichten Lastwechseln, desto höher die Schwingfestigkeit des Werkstoffes. Waren bei einer Lastzyklenzahl von 2.000.000 keine makroskopischen Werkstoffschädigungen (bspw. Makrorisse, Fließlinien, plastische Verformung, etc.) zu erkennen, so wurde der Versuch abgebrochen und der Werkstoff als „dauerfest“ bewertet. Alle Versuche fanden an Luftatmosphäre und bei RT statt.

Schlagbiegeversuche

Schlagbiegeversuche fanden zur Bestimmung der Schlagzähigkeit bei RT an einem 300 J Hammer gemäß DIN EN ISO 148-1 [321] mit dem Zusatz des SEP 1314 statt [322]. Aufgrund der geringen Duktilität karbidhaltiger martensitischer Stähle wurden ungekerbte Proben mit den Abmessungen

10 x 7 x 55 mm verwendet (s. Abbildung 23 a). Die Anzahl an getesteten Proben lag für jeden Werkstoff bzw. Wärmebehandlungszustand zwischen fünf und acht.

4.3.5 Elektrochemische Korrosionsversuche

Stromdichte-Potential-Kurven

Zur Untersuchung des Widerstands gegen Lochkorrosion der Stähle wurden potentiodynamische Polarisationstests zur Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven (SPK) in einer elektrochemischen Zelle durchgeführt. Die dafür verwendete Probengeometrie ist in Abbildung 23 c dargestellt. Als Probenmaterial dienten drei scheibenförmige Proben mit den Abmessungen 9 x 9 x 4 mm, die mit einem Draht mittels Punktschweißen kontaktiert wurden. Nach der Isolierung des Drahtes, konnte die Probe in nicht-leitendes Kalteinbettmittel vom Typ Technovit 5071 der Fa. Heraeus GmbH eingebettet und metallographisch präpariert werden. Letztere bestand aus Schleifen mit SiC-Schleifpapier bis zu einer Körnung von 1000 und Polieren mit Diamantsuspension in den Korngrößen 6 μm , 3 μm und 1 μm . Um das Auftreten von unerwünschter Spaltkorrosion während des Versuchs zu vermeiden, wurde das Einbettmittel und insbesondere der Spalt zwischen der blanken Probenoberfläche und dem Einbettmittel mit einem handelsüblichen Lack versiegelt und dieser für 30 min an Luft getrocknet. Anschließend erfolgte der Einbau der Probe in der elektrochemischen Zelle, in der die Probe als Arbeitselektrode (Anode), ein Platinblech (10 x 10 mm) als Gegenkathode sowie eine Standard-Kalomel-Elektrode ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) mit gesättigter KCl-Lösung als Referenzelektrode geschaltet wurde. Das Potential der Standard-Kalomel-Elektrode betrug 244,4 mV bei 25 °C gegenüber der Standard-Wasserstoffelektrode (SHE). Im Gegensatz zur Arbeits- und Gegenelektrode, welche sich direkt im Elektrolyten befanden, war die Referenzelektrode in einem separaten Zwischengefäß positioniert, welches mit demselben Elektrolyten befüllt wurde. Dadurch blieb sie von Potentialänderungen im Hauptgefäß infolge der Bildung von Korrosionsprodukten unbeeinflusst. Die Anode und die Referenzelektrode waren über eine Salzbrücke mit Haber-Luggin-Kapillare verbunden, welche mit zweifachen Abstand des Kapillaren-durchmessers mittig vor die Probenoberfläche positioniert wurde. Als Steuer-, Regel- und Messeinheit diente ein Potentiostat vom Typ Autolab PGSTAT204 der Fa. Methrom. Die Datenverarbeitung fand in der dazugehörigen Software NOVA in der Version 2.1.2 statt. Als Elektrolyt wurde ruhende, verdünnte Kochsalzlösung (NaCl, 1 %) mit einer Temperatur von 25 °C verwendet.

Vor Beginn der Versuche wurde der Elektrolyt über einen Gaseinlass für mindestens 30 min mit gasförmigem Stickstoff desoxidiert. Im Anschluss erfolgte eine Kathodisierung der nun eingebauten Probe für 60 s bei einem Potential von -1244 mV. Dadurch ließen sich auf der Probenoberfläche potenziell vorliegende Verunreinigungen befreien. Nach der Kathodisierung, folgte die Messung des Ruhepotentials (U_{OCP}) für 30 min. Da durch Spülen mit Stickstoff der Gehalt an Sauerstoff im Elektrolyten zwar reduziert, aber nicht vollständig ausgetrieben wird, kam es innerhalb dieses Zeitintervalls zur Neubildung der Passivschicht, so dass durch dieses Vorgehen gleiche Ausgangsbedingungen der Versuche sichergestellt werden konnten. Nach der Bestimmung von U_{OCP} , begann die Messung der SPK ausgehend von einem Potential von 100 mV unterhalb von U_{OCP} bis zu einem Potential von 600 mV mit einer konstanten Potentialänderungsrate von $0,1 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$. Aus dem gemessenen Strom zwischen Gegen- und Arbeitselektrode, wurde die Stromdichte j bezogen auf das Potential der Referenzelektrode gemäß Gleichung 2.32 automatisiert berechnet. Die Probenfläche konnte vor Beginn des Versuchs

manuell durch Abscannen der teils lackierten Probenoberfläche mittels quantitativer Bildanalyse in der Software ImageJ in der Version 1.48 bestimmt werden. Da der Beginn des Steilanstiegs in der Praxis häufig nicht einwandfrei zu ermitteln ist, wurde das Durchbruchpotential U_D in Anlehnung an die Norm ASTM G-150-99 [323] als das Potential definiert, bei dem die Stromdichte konstant einen Wert oberhalb von $100 \frac{\mu A}{cm^2}$ annimmt. Nach Erreichen einer Stromdichte von $1 \cdot 10^5 \frac{\mu A}{cm^2}$, erfolgte der Rücklauf bis auf U_{OCP} mit gleicher Potentialänderungsrate. Daraus ließ sich analog zu U_D das Repassivierungspotential U_R , also das Potential, bei dem die Passivschicht wieder geschlossen ist, ermitteln. Pro Probe wurden mindestens drei Versuche durchgeführt.

4.3.6 Qualitative Verschleißuntersuchung am Demonstratorwerkzeug

Die Evaluation der Betriebseigenschaften der Stähle erfolgte anhand von Demonstratorwerkzeugen, die im Rahmen eines Feldversuchs unter Realbedingungen getestet wurden. Als Demonstrator diente eine dickwandige Separationstrommel (kurz: Separatortrommel), die als Schneid- bzw. Trennwerkzeug in der industriellen Verarbeitung von tierischen Lebensmitteln eingesetzt wird.

Die Fertigung der Separatortrommel fand bei den Firmen Klaus Kuhn Edelstahl GmbH und Nordischer Maschinenbau Rudolf Baader GmbH Co. KG statt. Die Herstellung umfasste mehrere Schritte, welche schematisch in Abbildung 27 dargestellt sind. Nach dem Abguss wurde das dickwandige Rohr zunächst vorzerspannt bevor es mit einer Bodenplatte aus dem nichtrostenden martensitischen Cr-Stahl GX20Cr14 versehen wurde. Die Bodenplatte diente als Aufnahme in der Separationsanlage. Im Anschluss erfolgte ein Weichglühen bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ für 12 h sowie die mechanische Bearbeitung, bei der die Oxidhaut mittels Drehen entfernt und Durchgangsbohrungen mit einem Durchmesser von 3 mm über die gesamte Mantelfläche der Trommel eingebracht wurden. Im Anschluss erfolgte das Härten in einem Vakuumofen bei der Kutz Schulze Härterei und Zahnradtechnik GmbH Co. KG unter Vakuumatmosphäre. Der Stahl GX30 wurde dabei im Gegensatz zu den Referenzstählen mittels der ZSA austenitisiert und mit einem optimalen Abschreckdruck gehärtet. Im Rahmen der Fertigbearbeitung erfolgte ein Sandstrahlen der Oberfläche sowie ein abschließendes Schleifen zur Schärfung der Bohrungskanten, bei dem zwischen 0,6-0,8 mm von der Oberfläche abgetragen wurden. Abschließend fand ein Elektropolieren für 10 min und eine Reinigung der Oberfläche statt, um eine blanke Trommeloberfläche sicherzustellen. Abbildung 28 zeigt eine bildliche Darstellung von einzelnen Prozessschritten.

Der Feldversuch fand in einer Separieranlage bei einem Unternehmen aus der Lebensmittelindustrie für einen Zeitraum von sechs Monaten statt. Abbildung 29 zeigt schematisch das Wirkprinzip der Separatortrommel in der Betriebsanlage. Wie dort zu erkennen, rotiert die Trommel mit einer konstanten Umdrehungsgeschwindigkeit gegen das zu trennende Aufgabegut (Produkt). Auf der Aufgabeseite wird das Produkt bei Kontakt mit der Trommel von den Bohrungskanten geschert, wodurch es zerkleinert wird. Bei kontinuierlicher Zuführung gelangt der getrennte Anteil ins Trommelinnere, bevor er mit steigender Menge aus der Trommel austritt. Nicht-trennbare Bestandteile, wie z.B. Sehnen, Knochen oder Gräten, verbleiben auf der Trommeloberfläche und werden nicht ins Trommelinnere befördert. Sie werden auf der Außenseite vom trennbaren Anteil über ein sogenanntes Abstreiferblech separiert. Dabei handelt es sich um ein Messer aus einem gehärteten Messerstahl X46Cr13 (Wst.-Nr.: 1.4034), welches mit einem Druck von etwa 40 bar kontinuierlich auf die Trommeloberfläche gepresst wird. Dies ist nötig, damit unerwünschte Rückstände von der Oberfläche gelöst werden, welche an-

sonsten die Bohrungskanten verschließen und den Schneidprozess zum Erliegen bringen würden. Da die Beschaffenheit der Bohrungskanten wesentlich die Schneidleistung der Trommel bestimmen, wurde der Verschleiß der Bohrungskanten sowie die auftretenden Verschleißmechanismen als qualitative Vergleichsgröße definiert. Die Dokumentation des Oberflächenverschleißes erfolgte mittels ambulanter Metallographie, deren Durchführung nachfolgend beschrieben werden soll.

Ambulante Metallographie

Zur Beurteilung des Bohrungskanten- und des Oberflächenverschleißes, wurden Repliken der Trommeloberfläche mittels Celluloseacetatfolien mit einer Stärke von 100 µm der Fa. Agar Scientific erzeugt und diese lichtmikroskopisch untersucht. Die Abdrucknahme erfolgte vor und nach Beendigung des Feldversuchs im mittleren Trommelbereich. Zur Abdrucknahme wurde die Folie in Segmente mit den Abmessungen 30 x 20 mm getrennt und vor dem Auflegen auf die Oberfläche für 3 s in Aceton gesäubert. Danach wurden sie rasch auf die zu untersuchende Trommelposition gelegt, auf der sie an Luft aushärtete. Im getrockneten Zustand konnte die Folie manuell von der Trommeloberfläche gelöst und mittels eines Klebefilms auf einem Objektträger fixiert werden. Sie wurden im Anschluss mit dem in Abschnitt 4.3.3 beschriebenen Lichtmikroskop im Hellfeld-Modus lichtmikroskopisch im Hinblick auf die auftretenden Verschleißmechanismen untersucht.

4.4 Warmfeste austenitische Stähle

4.4.1 Wärmebehandlung

Die Wärmebehandlungsexperimente der hochwarmfesten austenitischen Stähle fanden im Labormaßstab unter Verwendung des bereits in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Rohr- und Muffelofens statt. Die Wärmebehandlungen umfassten ein Lösungsglühen und Auslagern. Sie werden nachfolgend getrennt beschrieben.

Lösungsglühen

In Anlehnung an die konventionelle Wärmebehandlung des kommerziellen Stahls 1.4971, wurden die austenitischen Stähle gemäß [246, 324] bei einer Temperatur von 1200 °C für 1 h lösungsgelüht. Da die Auflösung von Teilchen maßgeblich von der Zeit abhängt, wurde zudem bei unveränderter Temperatur die Lösungsglühdauer auf 2 h, 4 h und 8 h verlängert. Die Durchführung der Lösungsglühbehandlung fand analog zu den im Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Wärmebehandlungen in einem Rohrofen unter Vakuum- und Stickstoffatmosphäre unter Verwendung des berechneten N-Partialdrucks statt (s. Tabelle 5). Zur Beendigung der Lösungsglühbehandlung wurde die Kammer mit Stickstoff auf Normaldruck geflutet und die Proben in Wasser abgeschreckt. Dieser Zustand wird nachfolgend als „LG“ abgekürzt. Darüber hinaus wurden die C+N-freien Matrixlegierungen zur Homogenisierung von Mikroseigerungen bei 1250 °C für 24 h im Rohrofen unter Vakuum-Atmosphäre diffusionsgelüht und anschließend ebenfalls in Wasser abgeschreckt. Dieser Zustand wird nachfolgend als „DG“ gekennzeichnet.

Isothermes Auslagern

Das Aushärten erfolgte nach dem Lösungsglühen im Rahmen einer isothermen Auslagerung bei Temperaturen zwischen 700 °C und 850 °C für Zeiten zwischen 0,5 h und 100 h in einem Muffelofen LM-312.27 der Fa. LINN HIGH THERM an Luftatmosphäre. Ferner fand eine Langzeitauslagerung bei 750 °C für 1000 h (Luftabkühlung) statt. Um eine exzessive Oxidation der Probenoberfläche zu vermeiden, wurden die Proben vor dem Versuchsbeginn in handelsübliche Wärmebehandlungsfolie aus einem CrNi-Stahl (17 Ma.-% Cr, 9 Ma.-% Ni, 0,45 Ma.-% Si, 0,4 Ma.-% Ti, Fe (Rest)) gasdicht umhüllt. Die Überwachung der Temperatur im Ofeninnenraum erfolgte über ein Thermoelement Typ K (Ni/Cr-Ni). Der Zustand nach dem Lösungsglühen und Auslagern wird nachfolgend als „PH“ (engl. Precipitation hardened, PH) bezeichnet.

4.4.2 Gefüge- und Topographieanalyse

Metallographie

Nach der Wärmebehandlung erfolgte die Herstellung von metallographischen Schlifften an Proben mit einer Geometrie von 15 x 15 x 7 mm entsprechend des in Abschnitt 4.3.3 beschriebenen Vorgehens. Für mikroskopische Gefügeuntersuchungen wurden die Proben nach dem Polieren mit erhitzter V2A-Beize (40 °C) unter Rühren tauchgeätzt. Eine Ausnahme stellen die Längsschliffe von Verschleißspuren (s. Abschnitt 4.4.5) sowie die Proben der Matrixlegierungen dar, die nach dem Polieren mittels OPS-Suspension unter Zugabe von destilliertem Wasser feinstpoliert bzw. mit Hilfe eines automatischen Poliergerätes Struers LectroPol-5 elektrolytisch poliert wurden. Die beim Elektropolieren verwendeten Präparationsparameter sind aus Tabelle 6 zu entnehmen.

Mikroskopische Methoden und energiedispersive Röntgenspektrometrie

Die Erstellung von Gefüge- und Topographieaufnahmen erfolgte an dem bereits im Abschnitt 4.3.3 beschriebenen Auflichtmikroskop DM2700M und Stereomikroskop vom Typ S6D der Fa. Leica mit der dazugehörigen Analyse-Software Leica Application Suite (LAS) in der Version 4.6.2. Die Bildaufnahme erfolgte im Hellfeld-Modus bei Vergrößerungen zwischen 40x und 1000x. Hochauflösende rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mit Vergrößerungen bis 15000x wurden im Sekundär- und Rückstreuelektronenkontrast (SE, BSE) an dem in Abschnitt 4.3.3 beschriebenen REM erzeugt. Die Untersuchungen fanden mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV bei einem Arbeitsabstand von 8- 15 mm statt. Der Durchmesser des Primärelektronenstrahls variierte in Abhängigkeit der Größe der Ausscheidungen zwischen 30 und 120 nm. Zur Ermittlung der lokalen chemischen Zusammensetzung wurden mittels EDX zweidimensionale Elementverteilungsbilder (EDX-Mappings) bei einem Arbeitsabstand auf 15 mm und einem Strahldurchmesser von 90 nm aufgenommen. Die analysierten LE waren C, Cr, Ni, Co, Mo, W, Nb, Si, Mn und N. Nach einer ZAF-Korrektur erfolgte die Quantifizierung der Elementgehalte auf Basis der mittels OES gemessenen globalen Zusammensetzung. Auch hier wurden die leichten Elemente C und N nur zur Signalentfaltung berücksichtigt.

Konfokale Laserrastermikroskopie

Die Darstellung dreidimensionaler Werkstofftopographien erfolgte an einem konfokalen Laserrastermikroskop (engl. Confocal-Laser-Scanning-Microscope, CLSM) vom Typ VK-X160 (roter Halbleiterlaser, Wellenlänge $\lambda = 858$ nm) der Fa. Keyence genutzt. Dies diente dazu, das bei den Verschleißversuchen abgetragene Volumen zu quantifizieren (s. Abschnitt 4.4.5). Die Aufnahmen wurden bei einer 5- bis 10-fachen Vergrößerung mit einer vertikalen Schrittweite von $0,1 \mu\text{m}$ erzeugt. Die geometrische Auswertung der Verschleißvolumina fand in der zugehörigen Software MultiFileAnalyzer in der Version 1.3.0.116 statt. Dafür wurde eine Referenzfläche definiert, welche die unbeanspruchte Probenoberfläche darstellte. Auf Basis dieser, wurden die Tiefe und Breite des Spurprofils gemessen und daraus das abgetragene Volumen unterhalb der Oberfläche (konkave Verschleißvolumen) sowie das aus der Oberfläche austretende Volumen (konvexe Volumen) bezogen auf die Referenzebene berechnet (s. Abbildung 33 c). Über diese ließ sich der verschleißinduzierte Materialverlust ermitteln (s. Abschnitt 4.4.5).

4.4.3 Qualitative und quantitative Phasenanalyse mittels Röntgendiffraktometrie

Röntgenographische Untersuchungen wurden zur Charakterisierung von Phasen und Kristallstrukturen durchgeführt. Dafür wurde das bereits in Abschnitt beschriebene Röntgendiffraktometer in der dort beschriebenen Gerätekonfiguration genutzt.

Im Gegensatz zu den martensitischen Stählen, erfolgte die Untersuchung der austenitischen Stähle nicht an Bulkmaterial, sondern an geglühten Spänen. Sie wurden durch mechanisches Feilen mit einer Feile aus gehärtetem Werkzeugstahl (Hub 3) bei Raumtemperatur erzeugt und diese zur Minimierung der Oxidation während der Wärmebehandlung in eine Kapsel aus Quarzglas unter Vakuumatmosphäre ($p = 0,001$ Pa) gasdicht verschlossen ($V \approx 1,6$ g). Im gekapselten Zustand wurden die Späne in einem Muffelofen vom Typ LM-312.27 der Fa. LINN HIGH THERM zunächst bei 1200 °C für 1 h lösungsgeglüht und an Luft abgeschreckt. Für die Untersuchung des Ausscheidungsverhaltens erfolgte nach dem Abschrecken eine Auslagerung bei Temperaturen von 600 °C und 820 °C bei Auslagerungszeiten zwischen $0,5$ h und 1000 h mit nachfolgender Abkühlung an ruhender Luft. Nach der Wärmebehandlung wurde die Kapsel aufgebrochen und die Späne entnommen, wobei visuell erkennbare Kapselreste manuell entfernt werden konnten. Für die röntgenographische Untersuchung wurden die Späne auf einen selbstklebenden amorphen Kohlenstofffilm der Fa. Plano aufgebracht und mit einer mechanischen Presse manuell kompaktiert. Der Kohlenstofffilm wurde dabei auf einem Objektträger aus Quarzglas fixiert und mit Knetmasse im Probenhalter in Fokusslage positioniert. Die Messungen erfolgten in einem Beugungswinkelbereich von 20 - 100° 2θ mit einer Schrittweite von $0,02^\circ 2\theta$, einer Scanzeit pro Schritt von 8 s unter kontinuierlicher Rotation des Probenhalters (10 rpm) bei einer Temperatur von 40 °C. Die qualitative Phasenanalyse fand ebenfalls über den Abgleich des gemessenen Diffraktogramms mit Referenzkarten aus der ICDD-Datenbank PDF-02-2016 statt.

Rietveld-Analyse

Die Rietveld- bzw. Linienprofilanalyse (engl. Line-Profile-Analysis, LPA) erfolgte in dieser Arbeit unter Verwendung der Software MAUD Version 2.79 (Materials Analysis Using Diffraction) [325]. Sie

diente dazu, zum einen Phasenanteile der Phasen Austenit, Ferrit bzw. Martensit sowie von Karbiden ($M_{23}C_6$) zu quantifizieren. Zum anderen konnten darüber kristallographische Parameter des kfz-Kristalls wie die Winkelposition, der Gitterparameter a_0 oder die mittlere quadratische Deformation $\langle \epsilon_{Lhkl}^2 \rangle$ identifiziert werden, welche für die Bestimmung der Stapelfehlerenergie (SFE) nötig waren. Zu Beginn der Analyse wurde der Gerätefehler des verwendeten Diffraktometers bestimmt. Dafür wurde zur Ermittlung eines Referenzzustandes ein ideal verformungs- bzw. eigenspannungsfreies Lanthanhexaborid-Pulver (LaB_6) verwendet. Über den Vergleich der Reflexverbreiterungen des Diffraktogramms von der COD-Referenzdatei konnte der Einfluss der Messapparatur auf die Reflexausbildung ermittelt werden. Für die Implementierung des Instrumental Broadening wurde die von *Lutterotti* vorgeschlagene Methode verwendet [326]. Die winkelabhängige Reflexverbreiterung des Diffraktogramms wird in MAUD mit den Parameter der Caglioti-Formel berücksichtigt [327].

Zur Ermittlung von mikrostrukturellen Kristallparametern und/oder von Volumengehalten der indizierten Phasen, wurden Referenzstrukturmodelle aus der COD (Crystallography Open Database) [328] verwendet (s. Tabelle 7) und bis zur Konvergenz iterativ an das gemessene Diffraktogramm angepasst (verfeinert). Zu Beginn der Verfeinerung erfolgte dabei zunächst eine Anpassung des Untergrunds durch ein Polynom 4. Grades sowie eine Skalierung der Reflexintensitäten des Strukturmodells an das gemessene Diffraktogramm anhand des Skalenfaktors. Als nächstes wurde die Winkelverschiebung des gesamten Diffraktogramms infolge des Präparathöhenfehlers verfeinert. Auf Basis des Strukturmodells fand letztlich die Bestimmung der mikrostrukturellen Parameter der einzelnen Phasen nach dem Ansatz von *Popa et al.* [329, 330] über die abwechselnde Verfeinerung der mittleren quadratischen Deformation (engl. Root Mean Square Microstrain, $\langle \epsilon_{Lhkl}^2 \rangle$) und der inneren Spannung (Eigenspannung) statt. Der Index L indiziert die Länge, über die die Deformation orthogonal zur Netzebene (hkl) gemittelt wird. Diese entsprach einem Wert von 50 \AA . Für die Verfeinerung wurde eine Korngröße $d > 30 \text{ \mu m}$ berücksichtigt. Der Volumenanteil aller Phasen ließ sich nach Erreichen der Konvergenz ($R_{wp} < 2$) anhand des verfeinerten Strukturmodells bestimmen. Die Ermittlung von kristallographischen Parametern erfolgte gemäß des in Abbildung 30 dargestellten Schemas, welches im nachfolgenden Abschnitt behandelt wird.

Experimentelle Bestimmung der Stapelfehlerenergie

Wie bereits im Abschnitt 2.4.4 beschrieben, resultieren Stapelfehler (SF) im kfz-Kristallgitter aus dem Abgleiten von Partialversetzungen (PV) entlang der dichtest-gepackten $\{111\}$ -Ebene. Die Stapelfehlerenergie (SFE) ist ein Maß für die Menge an gebildeten PV in einem verformten kfz-Werkstoff und kann daher indirekt über den Grad der inneren Verformung (Eigenspannungen) bzw. die mittlere quadratische Verformung $\langle \epsilon_{Lhkl}^2 \rangle$ röntgenographisch gemessen werden [256].

Die experimentelle Bestimmung der SFE erfolgte an den C+N-freien Matrixlegierungen der Stähle 1.4957 und 5Mo-2W. Die chemische Zusammensetzung ist aus Tabelle 43 zu entnehmen. Für die röntgenographischen Messungen wurden in Anlehnung an das bereits in Abschnitt 4.4.3 beschriebene Vorgehen, ca. 5 g Späne der diffusionsgeglühten Proben durch manuelles Feilen (Hub 3) bei Raumtemperatur mechanisch erzeugt. Um die durch das Feilen des Materials induzierte Reibungswärme möglichst gering zu halten, wurde die Probe mit Erreichen einer Temperatur von etwa $45 \text{ }^\circ\text{C}$ in Wasser auf RT heruntergekühlt und dann der Feilprozess fortgesetzt. Die so gewonnenen Späne konnten

anschließend mittels eines Siebautomaten auf eine Partikelkorngröße $< 64 \mu\text{m}$ fraktioniert werden, wobei Partikelfractionen $> 64 \mu\text{m}$ nachträglich durch leichte mechanische Beanspruchung in einem zuvor mit Ethanol gereinigten Korund-Mörser nachträglich zerkleinert werden, bis insgesamt eine Partikelfraktion $< 64 \mu\text{m}$ von 2,5-2,8 g vorlag. Aufgrund der Kaltverformung wiesen die Späne einen stark plastisch verformten Zustand auf, welcher nachfolgend als „CW“ (engl. cold-worked) bezeichnet wird. Von den kaltverformten Spänen wurden etwa 1,3 g in Quarzglaskapseln unter Vakuum-Atmosphäre luftdicht verschlossen und im Anschluss zum Abbau der Eigenspannungen im Muffelofen bei $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ für 1 h geglüht (s. Abschnitt 4.4.3). Die Abschreckung fand an Luft statt. Für die Entnahme der geglühten Späne wurde die Kapsel manuell aufgebrochen und visuell erkennbare Kapselreste entfernt. Agglomerierte bzw. angesinterte Späne konnten mit einem Holzspatel unter Aufbringung eines leichten Drucks manuell aufgebrochen werden. Der in diesem Zustand vorliegende spannungsfreie Idealzustand wird im Rahmen dieser Arbeit als „ANN“ (engl. annealed) bezeichnet.

Die Präparation der Proben für die röntgenographische Messung der beiden Zustände „CW“ und „ANN“ erfolgte analog zu dem in Abschnitt 4.4.3 beschriebenen Vorgehen mit Hilfe eines selbstklebenden Kohlenstofffilms. Die Messung fand in einem Winkelbereich von $20\text{-}100 \text{ }^\circ 2\theta$, bei einer Schrittweite von $0,001 \text{ }^\circ 2\theta$ mit einer Scanzeit pro Schritt von 8 s unter kontinuierlicher Rotation (10 rpm) bei einer Temperatur von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ statt.

Die mikrostrukturellen Parameter wie der Gitterparameter des kfz-Kristalls a_0 , die mittlere quadratische Verformung in der $\{111\}$ -Ebene $\langle \epsilon_{50\text{\AA}}^2 \rangle_{111}$ sowie die Positionen aller Reflexe (Beugungswinkel in $^\circ 2\theta$) wurden über die Rietveld-Methode ermittelt (s. Abschnitt 4.4.3). Die Bestimmung der mittleren quadratischen Verformung bezog sich dabei primär auf das Diffraktogramm der kaltverformten Späne (CW). Anhand dieser Reflexpositionen wurde anschließend die sogenannte Stapelfehlerwahrscheinlichkeit (engl. Stacking-Fault-Probability, SFP) bestimmt, welche als Maß für die Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines Stapelfehlers während der plastischen Verformung des Werkstoffes angesehen wird. Die SFP bezieht sich in diesem Fall auf die verformungsinduzierte Bildung eines SF in der $\{111\}$ -Ebene des kfz-Gitters und lässt sich aus der relativen Verschiebung des (111)- und (200)-Reflexes in den Diffraktogrammen der beiden Zustände CW und ANN bestimmen. Die Reflexverschiebung resultiert aus der Änderung des Gitterparameters infolge der plastischen Verformung und hängt somit im Wesentlichen von der Anzahl an gebildeten SF pro Volumeneinheit ab. Aus der relativen Änderung der Reflexpositionen ließ sich die SFP durch Umstellen von Gleichung 4.5 berechnen [256]:

$$(2\theta_{200} - 2\theta_{111})_{\text{CW}} - (2\theta_{200} - 2\theta_{111})_{\text{ANN}} = -\frac{45\sqrt{3}}{\pi^2} \cdot \text{SFP} \cdot \left[\tan\theta_{200} - \frac{1}{2}\tan\theta_{111} \right]_{\text{ANN}} \quad (4.5)$$

Die Verfeinerung des Strukturmodells zur Ermittlung der mikrostrukturellen Parameter erfolgte über den gesamten Messbereich unter Anwendung eines definierten Verfeinerungsschemas nach Abbildung 30. Durch dieses sollte eine Gesetzmäßigkeit bei der Auswertung sowie eine Reproduzierbarkeit der ermittelten SFE-Werte gewährleistet werden. Um das erarbeitete Verfeinerungsschema zu validieren, wurden im Rahmen von Voruntersuchungen zunächst Referenzmaterialien mit bekannter SFE untersucht. Zu diesen gehört zum einen reines Nickel sowie ein hochlegierter austenitischer Stahl der Güte 1.4429 (X2CrNiMo17-13-3). In Tabelle 8 sind die mit dem beschriebenen Verfeinerungsschema ermittelten SFE der beiden Referenzmaterialien mit bekannten SFE aus der Literatur gegenübergestellt. Dort zeigt sich, dass die gemessenen SFE gut mit den Referenzwerten übereinstimmen, so dass über

diesen Ansatz grundsätzlich realistische SFE bestimmt werden können.

Mit Hilfe der SFP und der aus der Rietveld-Analyse ermittelten mikrostrukturellen Parameter, ließ sich letztlich die SFE nach dem von *Reed und Schramm* formulierten Zusammenhang berechnen (s. Gleichung 4.6) [256].

$$\text{SFE} = \frac{K_{111} \cdot \omega_0 \cdot G_{111} \cdot a_0 \cdot \langle \epsilon_{50\text{\AA}}^2 \rangle}{\pi\sqrt{3} \cdot \text{SFP}} \cdot A^{-0,37} \quad (4.6)$$

Darin steht a_0 für den Gitterparameter, $\langle \epsilon_{50\text{\AA}}^2 \rangle$ für die mittlere quadratische Verformung, K_{111} für einen geometrischen Symmetrieparameter des kfz-Gitters bzw. der Laue-Klasse $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, ω_0 für die aus der Bildung eines intrinsischen/extrinsischen Stapelfehlers resultierende Gitterverzerrung sowie G_{111} für den Schubmodul des kfz-Kristalls entlang der dichtest-gepackten $\{111\}$ -Ebene. Die Parameter K_{111} und G_{111} basieren auf experimentell ermittelten Daten von *Reed und Schramm*. Sie wurden in dieser Arbeit als Konstanten angenommen [256]. *Reed und Schramm* führten zudem einen Korrekturfaktor für die elastische Anisotropie des kfz-Kristalls ($A^{-0,37}$) ein, welcher sich gemäß [256] aus Komponenten der Steifigkeit des Materials ergibt. Die Berücksichtigung dieses Korrekturfaktors fand ebenfalls auf Basis von Literaturdaten statt [256]. Die für die experimentelle Bestimmung der SFE verwendeten Literaturwerte der kristallographischen Parameter sind in Tabelle 9 tabellarisch aufgeführt.

4.4.4 Mechanische Eigenschaften

Härtemessung bei niedriger und erhöhter Temperatur

Härtemessungen erfolgten ebenfalls bei RT gemäß DIN EN ISO 6507-1 [320] nach dem Verfahren nach Vickers. Zur Ermittlung der Makrohärte wurden fünf Eindrücke mit einer Prüflast von 10 kg bzw. 98,06 N (HV10) erzeugt und diese manuell in der Software Carat in der Version 2.3 vermessen. Zur Überprüfung der Kalibrierung des Härteprüfers erfolgte vor Beginn jeder Messreihe eine Testprüfung auf einer Härtevergleichsplatte.

Des Weiteren erfolgten an den Matrixlegierungen in-situ Härtemessungen nach Vickers mit einer Last von 4,903 N (HV0,5) bei Temperaturen zwischen RT und 800 °C an einem Hochtemperaturtribometer SRV4 der Fa. Optimol Instruments. Dafür wurden Proben mit den in Abbildung 23 e dargestellten Abmessungen getrennt und auf eine Höhe von $4,15 \pm 0,05$ mm plangeschliffen. In diesem Zustand wurden die Proben im Rahmen der metallographischen Präparation für 2 min mit SiC-Schleifpapier (1000er Körnung) feinstgeschliffen und danach mit Diamantsuspension auf eine Korngröße von 1 μm poliert, so dass eine kratzerfreie Oberfläche und eine Höhe zwischen 4,00-4,10 mm vorlag.

Für die Härteprüfung wurden die Proben in einem metallischen Probenhalter über eine Stellschraube liegend fixiert und mittig auf der Heizplatte des Tribometers positioniert. Das Prinzip der in-situ Härtemessung ist schematisch in Abbildung 31 dargestellt. Anschließend verfuhr, je nach eingestellter Normalkraft, ein ungekühlter Diamantindenter mit Vickers-Geometrie mit einer Belastungsgeschwindigkeit von 1 bis 10 $\frac{\text{N}}{\text{s}}$ in Richtung Probenoberfläche und erzeugte mit einer Haltezeit von 10 s einen Eindruck. Anschließend wurde die Last wieder zurückgesetzt. Da bei diesem Verfahren der Härteeindruck wegkontrolliert über das Absenken des Indenters mit einer vorgegebenen Normalkraft erfolgt, musste Letztere im Vorfeld der Härtemessungen validiert werden. So konnte sichergestellt werden, dass

sie mit einer normgerechten Prüfung vergleichbar ist. Dafür wurde der am Tribometer erzeugte Eindruck lichtmikroskopisch aufgenommen und die Eindruckdiagonalen nach vorheriger Rekalibrierung des Maßstabs mittels eines Standardlineals manuell in der Software LAS 4.6.2 vermessen. Danach wurde ein Eindruck mit entsprechender Last an dem konventionellen Härteprüfer ATM Carat bei RT erzeugt und die Eindruckdiagonalen ebenfalls manuell in der Software Carat Version 2.3 vermessen und mit dem am Tribometer erzeugten Eindruck verglichen. Aus den gemessenen Diagonalen erfolgte die Berechnung der Härte gemäß Gleichung 4.4. Bei Abweichungen $> 20 \text{ HV}_{0,5}$ wurde die Kraft entsprechend der Eindruckdiagonalen des konventionell erzeugten Härteeindrucks am Tribometer angepasst.

Für die Prüfung wurden temperaturabhängig vier Härteeindrücke unter Schutzgasatmosphäre (Argon, Reinheit 4.9) erzeugt. Das Schutzgas strömte bei einem leichten Überdruck von 1,2 bar konstant mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $3 \frac{\text{l}}{\text{min}}$ zur Minimierung der Oxidation der Probe auf die Probenoberfläche. Nach Abschluss der Indentation wurde die Probe über manuelles Verschieben auf der Heizplatte neu positioniert. Dabei wurde darauf geachtet, dass der Mindestabstand zwischen den Eindrücken mindestens dem 2,5-fachen des mittleren Eindruckdurchmessers entsprach. Zu Beginn der Versuche wurden die Eindrücke zunächst bei RT und bei einer Proben temperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ erzeugt. Anschließend erfolgte die Messung der Härte bis zu einer Temperatur von $800 \text{ }^\circ\text{C}$ in einer Temperaturschrittweite von $\Delta T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$. Das angewendete Zeit-Temperatur-Profil ist schematisch in Abbildung 32 dargestellt. Demnach erfolgten die Messungen stufenweise mit einem Haltesegment von 10-15 min vor jedem Prüfsegment, wodurch eine vollständige Durchwärmung der Probe sichergestellt werden konnte. Die Aufheizgeschwindigkeit zwischen den einzelnen Temperaturen betrug $100 \frac{\text{K}}{\text{min}}$. Die Oberflächentemperatur der Probe wurde über ein an der Probenoberfläche angeschweißtes Thermoelement vom Typ K (Ni-Cr/Ni) überwacht. Hitzeschilder sorgten für eine homogenere Temperaturverteilung im Bereich der Probe, so dass die Temperaturabweichung auf $\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ begrenzt werden konnte. Nach Beendigung der Härtemessungen kühlte die Probe mit einer Abkühlgeschwindigkeit von $200 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ zunächst auf eine Temperatur von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ und anschließend mit $50 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf RT ab.

Zugversuch

Es erfolgten quasi-statische Zugversuche nach DIN EN ISO 10002-1 [331] und DIN EN ISO 10002-5 [332] bei RT und erhöhter Temperatur unter Luftatmosphäre an einer Universalprüfmaschine der Fa. Zwick mit einem 3-Zonen-Ofen. Die Form der verwendeten Zugproben ist in Abbildung 23 f dargestellt. Es wurden von jedem Werkstoff jeweils drei Proben im lösungsgeglühten Zustand (LG) und im ausgelagerten Zustand (PH) bei RT, $600 \text{ }^\circ\text{C}$, $700 \text{ }^\circ\text{C}$ und $800 \text{ }^\circ\text{C}$ geprüft. Die Versuche wurden mit einer statischen Verformungsrate von $0,5 \frac{\text{mm}}{\text{min}}$, einer Aufheizgeschwindigkeit von $20 \frac{\text{ }^\circ\text{C}}{\text{min}}$, einer Haltezeit zur Durchwärmung der Probe von 10 min unter Umgebungsatmosphäre durchgeführt.

Aus den so aufgenommenen technischen Spannungs-Dehnungs-Diagrammen wurden werkstofftechnische Kennwerte wie die 0,2%-Dehngrenze $R_{p0,2}$, die Zugfestigkeit R_m , die Bruchdehnung A_5 sowie die Brucheinschnürung Z ermittelt. Die technische Spannung σ_T in MPa ergibt sich dabei aus dem Verhältnis zwischen aufgebrachtener Kraft F in N und der belasteten Querschnittsfläche der Rundprobe A in mm^2 gemäß Gleichung 4.7:

$$\sigma_T = \frac{F}{A} = \frac{4 \cdot F}{\pi \cdot d^2} \quad (4.7)$$

Die technische Dehnung definiert sich als die Längenänderung der Probe Δl bezogen auf die Ausgangslänge l_0 und berechnet sich gemäß Gleichung 4.8.

$$\epsilon_T = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (4.8)$$

Zeitstandversuch

Zur Untersuchung des Kriechverhaltens erfolgten statische Zeitstandversuche nach DIN EN ISO 204 [333] in der Universalzugprüfmaschine der Fa. Zwick bei $T = 816 \text{ °C}$ und $\sigma_T = 103 \text{ MPa}$. Dafür wurden von jedem Werkstoff jeweils zwei Proben in unterschiedlichen Auslagerungszuständen (PH) geprüft. Die Bruchzeiten wurden zu einem Mittelwert zusammengefasst. Die verwendete Probengeometrie entsprach der der Zugproben (s. Abbildung 23 f). Die Aufheizgeschwindigkeit von RT auf 816 °C betrug $20 \frac{\text{K}}{\text{min}}$. Der Bruch stellte das Ende des Versuchs dar. Die Kriechdehnung und die Zeit bis zum Bruch wurden über den gesamten Versuchszeitraum aufgezeichnet. Die totale Kriechdehnung ergibt sich gemäß Gleichung 4.9 aus dem elastischen und plastischen Verformungsanteil (ϵ_{el} bzw. ϵ_{pl}) zusammen mit der Kriechverformung bzw. Kriechrate ϵ_c .

$$\epsilon_{\text{tot}} = \epsilon_e + \epsilon_p + \epsilon_c \quad (4.9)$$

Die Kriechrate ist die zeitliche Änderung der Verformung und definiert sich gemäß Gleichung 4.10 wie folgt:

$$\epsilon_c = \dot{\epsilon}_c \cdot t \quad (4.10)$$

Als Ergebnis der Versuche konnten für jeden Werkstoff Kriechkurven mit den drei Kriechbereichen (Primär-, Sekundär-, Tertiärkriechbereich) erstellt werden, aus denen sich die Zeit bis zum Bruch t_u und die totale Kriechdehnung ϵ_{tot} ermitteln ließ.

4.4.5 Tribologische Eigenschaften

2-Körper-Verschleißversuch

Zur Untersuchung des Verschleiß- und Verfestigungsverhaltens der Werkstoffe bei erhöhter Temperatur erfolgten 2-Körper-Tribosionstests bei einer Temperatur von 600 °C in dem bereits beschriebenen Hochtemperaturtribometer SRV4 der Fa. Optimol Instruments. Der Versuchsablauf ist schematisch in Abbildung 33 dargestellt. Der Versuch basiert auf dem Kugel-Scheibe-Prinzip mit einem Tribosystem bestehend aus dem metallischen Grundkörper und einem keramischen Gegenkörper. Der Gegenkörper oszilliert dabei auf dem Grundkörper (Probe) unter Aufbringung einer Normalkraft $F_N = 10 \text{ N}$ über 2000 Zyklen bei einer Frequenz von 1 Hz (ohne Schmierung). Bei der Probe handelte es sich um eine

metallische Scheibe mit den in Abbildung 23 e dargestellten Abmessungen. Als Gegenkörper diente eine angeraute Al_2O_3 -Kugel (mittlere Rauheit $R_a = 1,7 \mu\text{m}$) mit einem Durchmesser $d = 10 \text{ mm}$. Die Bewegungsamplitude betrug $1,5 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$. Vor Beginn des Versuchs erfolgte eine metallographische Präparation der Probenoberfläche mittels Schleifen und Polieren, um eine blanke kratzerfreie Oberfläche sicherzustellen. Um eine vollständige Durchwärmung der Probe zu gewährleisten, wurde die Probe für 50 min bei entsprechender Temperatur gehalten. Die Temperaturüberwachung erfolgte über ein auf der Probenoberfläche angeschweißtes Thermoelement vom Typ K (Ni/Cr-Ni). Analog zu den in-situ Härtemessungen, fand der Versuch unter Schutzgasatmosphäre (Argon, 4.9) statt. Messkriterium stellt das abgetragene Verschleißvolumen ΔVV dar, welches sich nach Abbildung 33 c aus der Differenz von konkaven (V_1) zu konvexen Verschleißvolumen (V_2) gemäß Gleichung 4.11 ergibt:

$$\Delta VV = V_1 - V_2 \quad (4.11)$$

Es wurden sowohl die globalen Stahlzusammensetzungen in Abhängigkeit ihres Wärmebehandlungszustands (LG, PH), als auch die Matrixlegierungen im DG-Zustand geprüft. Pro Werkstoff bzw. Wärmebehandlungszustand wurden drei Proben getestet, so dass ein mittleres Verschleißvolumen unter Angabe einer Standardabweichung ermittelt werden konnte.

4.5 Computergestützte Berechnungen

4.5.1 Thermodynamische Berechnungen

Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen wurden zur systematischen Werkstoffentwicklung, zur Ermittlung von Wärmebehandlungsparametern sowie zur thermodynamischen Bestimmung der Stapelfehlerenergie mittels der CALPHAD-Methode durchgeführt. Dafür wurde die Software Thermo-Calc[®] in den Versionen 2018b und 2019a mit der thermodynamischen Datenbank TC-Fe7.1 und TCFE9.1 für Eisenbasiswerkstoffe genutzt [80, 166, 334]. Besonderes Augenmerk lag auf der Berechnung von Punktgleichgewichten, Phasen- bzw. Phasenmengendiagrammen, Gleichgewichtsstickstoffpartialdrücken sowie auf der Simulation von Erstarrungsvorgängen nach dem Scheil-Gulliver-Ansatz. Ferner wurde sie zur Berechnung der Stapelfehlerenergie (SFE) und von Diffusionsvorgängen von LE angewendet.

Punktgleichgewichte, Phasen- und Phasenmengendiagramme

Phasendiagramme (PD) und Phasenmengendiagramme (PMD) erlauben die graphische Darstellung von Punktgleichgewichten (PG) unter Variation der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung. In dieser Arbeit wurden PD und PMD zur systematischen Legierungsentwicklung und zur Definition von Wärmebehandlungsparametern (Austenitisierungs- bzw. Lösungsglüh Temperatur) genutzt. Zudem konnte durch Variation von Parametern, wie der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung, der Einfluss von interstitiell und/oder substituiert gelösten LE auf die Phasenstabilität untersucht werden. Die Berechnungen der PD und PMD erfolgten in einem Temperaturbereich von 700 °C

bis maximal 1600 °C mit einer Temperaturschrittweite von 10 K, einer Stoffmenge $n = 1$ und einem Umgebungsdruck $p_u = 101325$ Pa. Zur Berechnung der maximalen Stickstofflöslichkeit in martensitischen Stählen wurde der Druck entsprechend des Partialdrucks von Stickstoff unter Normalbedingungen auf 79125 Pa angepasst. Im Rahmen der Untersuchungen zu den warmfesten austenitischen Stählen wurden außerdem PG-Berechnungen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einzelner Phasen bei unterschiedlichen Temperaturen (600 °C, 800 °C und 1200 °C) genutzt. Die Berechnungen erfolgten stets ohne Berücksichtigung der stabilen Kristallmodifikationen des Kohlenstoffs DIAMOND und GRAPHITE sowie die Phase GAS (außer zur Löslichkeitsberechnung von Stickstoff in martensitischen Stählen).

Erstarrungssimulation

Zur Vorhersage von erstarrungsbedingten Seigerungen von LE, erfolgten Erstarrungssimulationen mit Hilfe der Software Thermo-Calc[®] und dem SCHEIL-Modul, welches auf dem Scheil-Gulliver-Modell basiert. Die Berechnungen erfolgten für die globalen chemischen Zusammensetzungen der untersuchten Stähle (s. Tabelle 10) mit einer Starttemperatur von 2000 °C bis zum Erreichen von T_{sol} mit einer Temperatur-Schrittweite von 10 K. Aus der Berechnung ausgeschlossene Phasen waren GRAPHITE, DIAMOND und GAS. Die interstitiell gelösten Elemente C und N wurden als schnell diffundierende Elemente definiert.

Berechnung der Stapelfehlerenergie

Vergleichend zur experimentellen Bestimmung, wurde die SFE mit Hilfe von thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen nach *Olson und Cohen* [266, 267] abgeschätzt. Wie bereits im Grundlagenteil beschrieben, gibt Gleichung 2.38 den formelmäßigen Zusammenhang zwischen der SFE und der molaren Gibbs-Energie-Differenz der kfz- und hpd-Phase wider. Mit Hilfe von CALPHAD-Berechnungen unter Verwendung der Datenbank TCFE7.1 konnten die variablen Größen $\Delta G_{\text{m}_{\text{kfz} \rightarrow \text{hdp}}}$ und V_M konzentrations- und temperaturabhängig von RT bis 800 °C berechnet und in Gleichung 2.38 implementiert werden. Die Berechnungen erfolgten unter Berücksichtigung von metastabilen Gleichgewichtszuständen, da ansonsten die hdp-Phase (Stapelfehler) als metastabile Phase bei RT nicht erkannt werden würde. Die Grenzflächenenergie (GFE) σ_{GF} wurde in Anlehnung an den austenitischen Stahl AISI 310 (X2CrNiMn25-21-2) zu $39 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ [263] definiert und für die Berechnungen als konstant angenommen. Mit Hilfe der experimentell bestimmten SFE (SFE_{XRD}), konnten durch Rückrechnung gemäß Gleichung 4.12 legierungsspezifische GFE bestimmt werden (σ_{GF}^*).

$$\sigma_{\text{GF}} = \frac{\text{SFE}_{\text{XRD}}}{2} - \frac{\Delta G_{\text{m}_{\text{kfz} \rightarrow \text{hdp}}}}{\sqrt[3]{V_M^2 \cdot N_0}} \quad (4.12)$$

Diffusionsrechnungen

Die Berechnung von Diffusionsvorgängen erfolgte auf Basis der CALPHAD-Methode mittels der Software DICTRA[®] (**DI**ffusion **C**ontrolled **TR**ansformation) in der Version 2.3 [80, 86]. Dafür wurde

die thermodynamische Datenbank TCFe6 in Kombination mit der Mobilitätsdatenbank MOB2 genutzt. Über diese Berechnungen konnte die Umverteilung von C und N in den Seigerungsbereichen in den nichtrostenden martensitischen Stählen während einer Austenitisierung bei $T_{\text{AUS}} > 1100 \text{ °C}$ für 30 min (karbidfreier Zustand) simuliert werden. So konnten quantitative Elementgehalte für C und N gewonnen werden, welche ansonsten mittels EDX nicht zuverlässig quantifizierbar sind. Die Berechnungsgrundlage stellten die über EDX-Flächenscans ($A = 100 \text{ }\mu\text{m}^2$) im lösungsgeglühten Zustand ermittelten Elementkonzentrationen dar. Für die Simulation wurde ein Modell bestehend aus zwei Zellen mit einer Breite von $100 \text{ }\mu\text{m}$ erstellt, die innerhalb einer Region mit einer Weite von $300 \text{ }\mu\text{m}$ nebeneinander betrachtet wurden. Die Zellen spiegeln die gemessenen Elementkonzentrationen der substituiert gelösten Elemente im Bereich mit hoher und niedriger Konzentration an substituiert gelösten Elementen wider. Ihre Umverteilung wurde über die Funktion „heavy side step function“ über ein Stufenprofil angenommen. Die Diffusionssimulation von C und N erfolgte über eine Linearfunktion auf Basis des mittels OES und TGHE global gemessenen C- und N-Gehaltes, um so die lokale Umverteilung von C und N zu simulieren. Die berechneten Elementgehalte konnten im Anschluss einerseits zur Ermittlung von Seigerungsgraden nach Gleichung 2.12 und andererseits für die Berechnung von lokalen Phasendiagrammen mittels Thermo-Calc[®] weiterverwendet werden, woraus sich die Übergangstemperatur $T_{\gamma \rightarrow \delta}$ ableiten ließ.

4.5.2 Globale und lokale Werkstoffeigenschaften

Zur Vorhersage der für martensitische Stähle wichtigen Werkstoffeigenschaften wie die Härtebarkeit und die Korrosionsbeständigkeit, wurde die globale M_S -Temperatur sowie die globale PREN auf Basis von empirischen Formeln sowie unter Verwendung der CALPHAD-Methode berechnet. Die empirischen Formeln wurden dafür in Thermo-Calc[®] implementiert, um so Eigenschaftsänderungen in Abhängigkeit der Elementkonzentration des Austenits und mit steigender Temperatur ermitteln zu können. Als empirische Formel zur Bestimmung der M_S -Temperatur diente die N-modifizierte Gleichung nach *Andrews* (s. Gleichung 2.23). Die PREN bezieht sich hingegen auf Gleichung 4.13. Im Vergleich dazu, wurde die globale M_S -Temperatur auch über das mit der Veröffentlichung der Datenbank TCFe9.1 in Thermo-Calc[®] verfügbare M_S -Modul und somit auf Basis eines thermodynamischen Ansatzes bestimmt. Hierbei wurde die M_S -Temperatur ausgehend von der globalen Zusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur und des Cr-Gehaltes simuliert.

Für die Untersuchung von lokalen Werkstoffeigenschaften wurde der bereits in Abschnitt 3.1.3 beschriebene Ansatz zur Berechnung von lokalen Eigenschaftsverteilungsschaubildern (engl. Property Distribution Maps, PDM) verfolgt. Dafür wurden zunächst im lösungsgeglühten Zustand ($1200 \text{ °C}/30 \text{ min}/\text{Ölabschreckung}$) mittels EDX lokale Elementkonzentrationen von Fe, Cr, Ni, Mo, Si und Mn anhand von EDX-Mappings gemessen und quantifiziert. Die Konzentrationsdaten wurden als ASCII-Datensätze exportiert und anschließend unter Verwendung der Software Matlab[®] und der kommerziellen Thermo-Calc[®]-Toolbox 6 [166] und der Datenbank TCFe7.1 in Thermo-Calc[®] implementiert, um lokale Solvustemperaturen verschiedener Karbidtypen ($M_{23}C_6$, M_7C_3 und M_6C) zu berechnen. Dieses Verfahren wurde auch zur Berechnung der lokalen M_S -Temperatur und der lokalen PREN angewendet, wobei der mittels OES (für C) bzw. TGHE (für N) gemessene globale C+N-Gehalt als konstant und homogen im Gefüge verteilt angenommen wurde. Als Ergebnis konnten 2D-PDM erstellt werden,

in denen lokale Eigenschaftsunterschiede orts- und konzentrationsabhängig veranschaulicht sind.

$$\text{PREN} = \text{Cr} + 3,3 \cdot \text{Mo} + 16 \cdot \text{N} \quad (4.13)$$

Da EDX-Analysen grundsätzlich einem systematischen Gerätefehler (Δx) unterliegen, wurde für jede Eigenschaft der absolute Fehler (f_{abs}) nach Gleichung 4.14 berechnet.

$$f_{\text{abs}} = Y_{c + \Delta x} - Y_{c - \Delta x} \quad (4.14)$$

Hierbei wurde eine Eigenschaft Y unter Berücksichtigung des maximalen und minimalen Gehaltes eines Elementes x und des elementspezifischen systematischen Gerätefehlers (z.B. $c_{\text{Cr}} + \Delta x_{\text{Cr}}$ bzw. $c_{\text{Cr}} - \Delta x_{\text{Cr}}$) berechnet. Die Differenz stellt also die maximale Abweichung einer Eigenschaft pro Messpunkt dar. Darüber hinaus wurden anhand der bereits beschriebenen lokalen EDX-Flächenscans zusätzlich Seigerungsgrade von substituiert gelösten LE ermittelt. In Abbildung 34 ist die Erstellung von PDM mittels EDX-Mappings zusammen mit der Anwendung von lokalen EDX-Flächenscans und von Diffusionsrechnungen mittels DICTRA[®] zur Ermittlung lokaler Werkstoffeigenschaften schematisch dargestellt.

5 Ergebnisse

5.1 Nichtrostende martensitische Stähle

In diesem Abschnitt werden die Untersuchungsergebnisse zum Teilbereich der nichtrostenden martensitischen Stähle dargelegt. Diese umfassen im Wesentlichen zwei Kernaspekte: Zum einen die Entwicklung der zweistufigen Austenitisierung (ZSA) zur in-situ Umwandlung von δ -Ferrit in Austenit und zum anderen die Untersuchung der mechanischen und chemischen Eigenschaften des neu entwickelten Stahls GX30 im Vergleich zu den beiden Referenzstählen (GX20 und GX40). Darauf aufbauend wird die Verschleißbeständigkeit aller Stähle anhand eines industriell gefertigten Demonstratorwerkzeugs beschrieben, welches unter Realbedingungen im Rahmen eines Feldversuchs in der Lebensmittelindustrie getestet wurde. Zuvor erfolgt die Charakterisierung des Ausgangszustands sowie die Ermittlung von globalen und lokalen Werkstoffeigenschaften der Stähle anhand von berechneten Eigenschaftsverteilungsschaubildern (PDM), welche die Basis für die Entwicklung der ZSA darstellen.

5.1.1 Charakterisierung des Ausgangszustands

Den Ausgangszustand der Referenzstähle GX20 und GX40 sowie der neu entwickelten Legierung GX30 stellt der Gusszustand dar. In diesem wurde zunächst die globale chemische Zusammensetzung mittels OES bestimmt. Wie aus Tabelle 10 zu entnehmen, liegen alle Ist-Zusammensetzungen innerhalb der vorgegebenen Elementspannen. Eine Ausnahme stellt der C+N-Gehalt des neu entwickelten Stahls GX30 dar, der mit 0,44 Ma.-% C+N leicht oberhalb der definierten Obergrenze von 0,40 Ma.-% C+N liegt. Zur Charakterisierung der in diesem Zustand vorliegenden Phasen wurden auf Basis der Ist-Zusammensetzungen thermodynamische Berechnungen mit Hilfe der CALPHAD-Methode durchgeführt. Diese umfassen einerseits Erstarrungssimulationen auf Basis des Scheil-Modells zur Ermittlung der Erstarrungssequenz und potenziellen Mikroseigerungen von LE sowie Berechnungen von globalen Phasendiagrammen, aus denen Phasenumwandlungen im Festkörper abgeleitet werden können. Diese sind in Abbildung 35 und 36 gegenübergestellt.

Gemäß der Scheil-Simulationen (s. Abbildung 35 a, c, e) erstarren alle Stähle mit Unterschreiten der Liquidustemperatur ($T_{\text{liq}}=1460\text{ °C}-1480\text{ °C}$) bis zu einem Festphasenanteil von 60 Vol.-% primär ferritisch, bevor bei 1420 °C die Bildung von Austenit einsetzt. Die nun austenitische Erstarrung setzt sich solange fort, bis bei Temperaturen zwischen 1250 °C und 1300 °C die Ausscheidung von Hartphasen stattfindet. An diesem Punkt unterscheidet sich die Phasenbildung zwischen den Stählen. Für den Stahl GX20 wird bei einer Temperatur von 1280 °C die Ausscheidung geringer Anteile (< 0,5 Vol.-%) Cr-reicher Nitride vom Typ M_2N prognostiziert, während im Stahl GX40 bei gleicher Temperatur Fe-Cr-Mischkarbide vom Typ M_7C_3 zu einem Gehalt von 2,2 Vol.-% ausgeschieden werden sollten (s. Tabelle 11). Für den neu entwickelten Stahl GX30 wird hingegen eine sukzessive Ausscheidung von

0,4 Vol.-% Cr-reichen Nitriden vom Typ M_2N und 0,4 Vol.-% Mo-reichen Mischkarbiden vom Typ M_6C vorhergesagt, so dass der gesamte Ausscheidungsgehalt mit 0,8 Vol.-% deutlich geringer ist als im Stahl GX40 (s. Tabelle 11). Aus der berechneten Zusammensetzung der Matrix lässt sich erkennen, dass in allen Stählen die Elemente Cr, C und N mit abnehmender Temperatur in der Schmelze angereichert werden, bevor bei Temperaturen zwischen 1250 °C und 1300 °C die Ausscheidung von Hartphasen (Karbiden/Nitriden) beginnt (s. Abbildung 35 b, d, f). Es ist also davon auszugehen, dass alle Stähle im Gusszustand Mikroseigerungen von Cr im interdendritischen Raum aufweisen, wobei im Stahl GX30 zudem Seigerungen von Mo hinzukommen sollten (vgl. Abbildung 35 d-f). Mit Erreichen der Solidustemperatur ($T_{sol} = 1289^{\circ}C - 1240^{\circ}C$) ist in allen Stählen die Erstarrung abgeschlossen, so dass unter der Annahme von ausreichenden Diffusionsbedingungen die Bildung bzw. Umwandlung von Phasen nur noch im Festkörper stattfinden kann. Um diese abschätzen zu können, werden die in Abbildung 36 a, c und e dargestellten Phasemengendiagramme herangezogen. Dort zeigt sich, dass in den Stählen GX20 und GX30 bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1050 °C die Bildung von Karbiden des Typs $M_{23}C_6$ und Nitriden des Typs M_2N im thermodynamischen Gleichgewicht angestrebt wird. Gleiches gilt für den Stahl GX40, wobei hier zusätzlich die Präsenz von M_7C_3 -Karbiden vorhergesagt wird. Wie aus dem Phasendiagramm ersichtlich, sind die Karbide in den Stählen GX20 und GX30 bei einer konventionellen Austenitisierungstemperatur von 1050 °C nicht mehr stabil (s. Abbildung 36 b, f) wohingegen sich im Stahl GX40 noch die Karbidtypen M_7C_3 und $M_{23}C_6$ im thermodynamischen Gleichgewicht befinden (s. Abbildung 36 d).

Zur Validierung der thermodynamischen Berechnungen wurde das Primärgefüge mit Hilfe verschiedener Methoden hinsichtlich der vorliegenden Phasen (Morphologie, chemische Zusammensetzung und Kristallstruktur) sowie der Makrohärte charakterisiert. Wie die Gefügeaufnahmen in Abbildung 37 zeigen, weist der Stahl GX20 nach dem Abguss eine ferritische Matrix mit sehr kleinen globularen Ausscheidungen mit einer Größe $< 1 \mu m$ auf. Der bildanalytisch bestimmte Ausscheidungs- bzw. Hartphasengehalt liegt dabei unterhalb von 1 Vol.-%, was näherungsweise mit dem berechneten Hartphasengehalt nach Scheil übereinstimmt (s. Tabelle 11). Gemäß der mittels EDX gemessenen chemischen Zusammensetzung (s. Tabelle 12), handelt es sich bei den Ausscheidungen um Fe-Cr-reiche Mischkarbide, die auf Basis des gemessenen Röntgendiffraktogramms eindeutig dem Typ $M_{23}C_6$ zugeordnet werden können (s. Abbildung 38). Darin können zudem die aus den thermodynamischen Berechnungen vorhergesagten Nitride vom Typ M_2N ($M = Fe, Cr$) identifiziert werden, so dass im Stahl GX20 insgesamt zwei Hartphasentypen im Gusszustand vorliegen. Aufgrund des geringen Hartphasenanteils wird die Härte überwiegend durch die ferritische Matrix bestimmt und liegt daher lediglich bei $210 \pm 1 HV_{10}$ (s. Tabelle 22).

Im Vergleich zum Stahl GX20, lässt sich im Stahl GX40 ein deutlich höherer Gehalt an Hartphasen erkennen. Wie in Abbildung 37 c,d zu sehen, liegt im Gusszustand ein ausgeprägtes Ausscheidungsnetzwerk vor, in dem sich feine globulare mit einer Größe $< 1 \mu m$ um gröbere Ausscheidungen mit einer Größe von 5-30 μm ausgeschieden haben. Die feinen Ausscheidungen befinden sich dabei nicht nur innerhalb des Netzwerks, sondern auch lamellar entlang von Korngrenzen (s. Abbildung 37 d). Diese Erstarrungsstruktur korreliert mit der beschriebenen Erstarrungssimulation nach Scheil, wonach ab 1270 °C M_7C_3 -Karbide eutektisch ausgeschieden werden sollten (s. Abbildung 35 c). Allerdings liegt der vorhergesagte Phasenvolumengehalt von M_7C_3 (2,2 Vol.-%) deutlich unterhalb des bildanalytisch bestimmten Gehaltes von 11 ± 3 Vol.-% was indiziert, dass ein Großteil der Phasen erst in der Ab-

kühlphase nach der Erstarrung ausgeschieden wurde. Gemäß der durchgeführten EDX-Punktanalysen (s. Tabelle 12) bestehen gröbere eutektische Ausscheidungen überwiegend aus den Elementen Fe, Cr, Mo und C, während feinere Ausscheidungen erhöhte Anteile von Fe, Cr und C aufweisen. Da mittels XRD die Phasen M_7C_3 und $M_{23}C_6$ identifiziert werden können, ist davon auszugehen, dass es sich bei größeren Ausscheidungen um die aus den Berechnungen vorhergesagten M_7C_3 -Karbide und bei feineren um Fe-Cr-Mischkarbide vom Typ $M_{23}C_6$ handelt. Anhand der XRD-Untersuchungen lassen sich zudem Fe-Cr-Mischnitride vom Typ M_2N annehmen, deren Existenz allerdings mittels EDX nicht belegt werden kann (s. Tabelle 13). Bei Betrachtung des berechneten Phasenmengendiagramms (s. Abbildung 36) erscheint das Vorliegen dieser Nitride durchaus realistisch, da die Bildung von M_2N -Nitriden unterhalb von 980 °C im thermodynamischen Gleichgewicht angestrebt wird. Als Folge des höheren Hartphasengehaltes besitzt der Stahl GX40 mit 422 ± 18 HV10 auch eine deutlich höhere Makrohärte als der Stahl GX20 (s. Tabelle 22).

Der neu entwickelte Stahl GX30 zeigt im Gusszustand ebenfalls eine ferritische Matrix mit größeren globularen sowie feinen lamellaren Ausscheidungen. Letztere liegen dabei analog zum Stahl GX40 sowohl dispers in der Matrix verteilt, als auch entlang von Korngrenzen vor. Allerdings bilden sie im Gegensatz zum Stahl GX40 dabei nur teilweise grobe eutektische Netzwerkstrukturen aus. Dazu weist die ferritische Matrix eine nadelige Widmannstätten-Morphologie auf. Diese stellt sich in der Regel in Folge der schnellen Abkühlung von hoher Austenitisierungstemperatur ein und ist für Stahlguss nicht untypisch [89]. Der Summengehalt aller vorliegenden Ausscheidungen liegt mit 9 ± 3 Vol.-% entsprechend des globalen C+N-Gehaltes zwischen den Stählen GX20 und GX40 und liegt ebenfalls deutlich über dem nach Scheil berechneten Hartphasengehalt von etwa 1 Vol.-%. Auf Basis von EDX-Punktmessungen (s. Tabelle 12) und XRD-Untersuchungen (s. Abbildung 38) können die größeren Ausscheidungen mit einer Größe zwischen 10 μm und 30 μm eindeutig als M_7C_3 -Karbide und als Mo-reiche M_6C -Karbide identifiziert werden. Die umliegenden globularen Ausscheidungen mit einer Größe < 3 μm bestehen hingegen überwiegend aus den Elementen Fe, Cr und C und entsprechen daher Fe-Cr-Mischkarbiden vom Typ $M_{23}C_6$, die mittels XRD eindeutig identifiziert werden können (s. Abbildung 38 und Tabelle 13). Aus dem gemessenen Röntgendiffraktogramm lässt sich auch die Existenz von M_2N -Mischnitriden ($M = \text{Fe, Cr}$) ableiten, die allerdings mittels EDX nicht bestätigt werden kann. Dabei muss erwähnt werden, dass durch die sehr geringe Größe von Ausscheidungen eine präzise Phasenidentifikation mittels EDX und XRD sehr erschwert wird. So nimmt zum einen die Messgenauigkeit der EDX-Analyse durch die Emission von Röntgenstrahlen aus der umliegenden Matrix mit abnehmender Teilchengröße ab, weswegen bei Ausscheidungen mit einer Größe < 1 μm die Quantifizierung von Elementgehalten nicht mehr zuverlässig ist. Zum anderen ist bei geringen Gehalten die Bestimmung der Kristallstruktur mittels XRD nur bedingt möglich, da sich das Untergrund/Intensitäts-Verhältnis verschlechtert und auftretende Reflexe ggf. von anderen überlagert werden. Daher lässt sich lediglich die Existenz von M_6C , M_7C_3 und $M_{23}C_6$ sicher bestätigen. Im Hinblick auf die globale Härte ist aus Tabelle 22 zu entnehmen, dass diese im Stahl GX30 mit 368 ± 18 HV10 zwar höher als die des Stahls GX20, aber geringer als die des Stahls GX40 ist. Somit weist Letzterer mit 422 ± 18 HV10 die höchste Härte aller untersuchten Stähle im Gusszustand auf.

5.1.2 Berechnung von globalen und lokalen Eigenschaften

Wie bereits im Abschnitt 2.3.2 beschrieben, werden Härte- bzw. Austenitisierungstemperaturen im Wesentlichen im Kontext der gewünschten Eigenschaften definiert. Dazu gehören auf makroskopischer Ebene Eigenschaften wie Härbarkeit und Korrosionsbeständigkeit und auf mikrostruktureller Ebene die Stabilität von Phasen wie z.B. Karbiden. Beide Eigenschaftstypen können anhand von thermodynamischen und empirischen Berechnungen auf Basis der globalen chemischen Zusammensetzung abgeleitet werden. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass Unterschiede in der lokalen Konzentrationsverteilung von Legierungselementen (Mikroseigerungen) nicht berücksichtigt werden, diese aber die genannten Eigenschaften durchaus stark beeinflussen. Vor diesem Hintergrund werden nachfolgend die berechneten Eigenschaftsverteilungsbilder vorgestellt, aus denen die Stabilität der Phasen Austenit, δ -Ferrit sowie diverser Karbidtypen ($M_{23}C_6$, M_7C_3 und M_6C) in Abhängigkeit der lokalen Konzentrationsverteilung von Legierungselementen hervorgeht. Ziel dabei ist es, die Auflösung von Karbiden sowie die Stabilität der Phasen δ -Ferrit und Austenit orts- und konzentrationsabhängig hervorzusagen, so dass werkstoffspezifische Austenitisierungstemperaturen abgeleitet werden können, mit denen die Einstellung eines karbid- und ferritfreien Gefüges theoretisch möglich sein sollte. Darüber hinaus sollen durch die Berechnung der lokalen M_S -Temperatur die lokale Austenitstabilität zur Präsenz von Restaustenit bei RT und durch die Berechnung der PREN die lokale Beständigkeit gegen Lochkorrosion prognostiziert werden. Die Berechnung der genannten Eigenschaften setzt dabei die Quantifizierung von Mikroseigerungen bzw. von lokalen Konzentrationsunterschieden von Legierungselementen innerhalb der Mikrostruktur voraus, welche im nachfolgenden Abschnitt beschrieben wird.

Lokale Konzentrationsverteilung von Legierungselementen

Zur Ermittlung der lokalen Konzentrationsverteilung von Legierungselementen wurden mittels EDX zweidimensionale Elementverteilungsbilder im abgeschreckten Zustand nach einer Lösungsglühbehandlung bei 1200 °C für 30 min erstellt. Die Wärmebehandlung diente dabei zur Einstellung einer ausscheidungsfreien Mikrostruktur, so dass lediglich die Konzentrationsverteilung der in der Matrix gelösten Elemente gemessen wurde. Wie bereits im Abschnitt 4.5.2 beschrieben, wurden neben dem Element Fe die Hauptlegierungselemente Cr, Ni, Mo, Si und Mn analysiert, wobei in allen Stählen die Elemente Fe, Cr und Mo die größten Unterschiede in ihrer lokalen Konzentrationsverteilung zeigten. Aus diesem Grund beschränkt sich die nachfolgende Beschreibung von Mikroseigerungen auf die letztgenannten Elemente.

Die aufgenommenen Elementverteilungsschaubilder sind inklusive der dazugehörigen Histogramme in den Abbildungen 39, 40 und 41 dargestellt. Wie dort zu erkennen, zeigen alle Stähle keine Karbidausscheidungen und deutliche Konzentrationsunterschiede in der Verteilung der Elemente Fe, Cr und Mo im Gefüge. Dabei fällt vor allem die Anreicherung des Elementes Cr im interdendritischen Raum auf, während Fe verstärkt in den Dendritenarmen vorliegt und sich somit gegensätzlich zu Cr verteilt. Wie aus dem in Abbildung 39 dargestellten Histogramm hervorgeht, erstreckt sich die Konzentrationsspanne von Cr von 7,5 Ma.-% bis zu 25,0 Ma.-%. Im Hinblick auf die lokalen Elementgehalte liegen in den

Dendriten Cr-Gehalte von $13,5 \pm 0,2$ Ma.-% Cr und im interdendritischen Raum Gehalte von $18,9 \pm 0,2$ Ma.-% Cr vor, was einem Anstieg von $5,4$ Ma.-% Cr entspricht (s. Tabelle 14). Im Vergleich zum Element Cr, zeigt das Element Mo aufgrund seines geringen globalen Gehaltes von $0,3$ Ma.-% (s. Tabelle 10) keine messbaren Seigerungeffekte und ist in der Mikrostruktur homogen verteilt ($s_{\text{Mo,GX20}} = 1,0$). Gemäß des Histogramms existieren punktuell auch höhere Mo-Gehalte ($1,5$ - 3 Ma.-% Mo), so dass trotz des geringen globalen Gehaltes, eine gewisse Seigerungsneigung von Mo indiziert wird.

Im Stahl GX40 sind die Seigerungsbereiche im Vergleich zum Stahl GX20 ausgeprägter und deutlicher zu erkennen. Es erscheinen vermehrt Cr-angereicherte interdendritische Räume und es lässt sich eine Tendenz zur Ko-Seigerung von Mo und Cr erkennen. Aufgrund der höheren globalen Elementgehalte von 15 Ma.-% Cr und 1 Ma.-% Mo verschiebt sich das lokale Konzentrationsniveau in den Seigerungsbereichen zu deutlich höheren Werten. So liegt im interdendritischen Raum der Cr-Gehalt bei $20,9 \pm 1,1$ Ma.-% und der Mo-Gehalt bei $1,9 \pm 0,4$ Ma.-%, was bezogen auf die globalen Gehalte eine Differenz von etwa 6 Ma.-% Cr und 1 Ma.-% Mo darstellt. Die dendritischen Bereiche sind hingegen mit $14,6 \pm 0,3$ Ma.-% Cr und $0,7 \pm 0,1$ Ma.-% Mo leicht an Cr und Mo verarmt. Als Folge dieses Konzentrationsunterschieds ist der Seigerungsgrad von Mo mit $2,7$ deutlich höher als im Stahl GX20, wohingegen der von Cr mit $1,4$ unverändert bleibt.

Im neu entwickelten Stahl GX30 sind die Seigerungseffekte von Cr und Mo im interdendritischen Raum ebenfalls eindeutig sichtbar. Allerdings ist die lokale Cr-Konzentration aufgrund des reduzierten globalen Cr-Gehalts von $14,1$ Ma.-% leicht geringer. Während in den Stählen GX20 und GX40 Cr-Gehalte zwischen $7,5$ und 25 Ma.-% Cr (GX20) bzw. $27,5$ Ma.-% Cr (GX40) gemessen werden, liegt in diesem Stahl die Konzentrationsspanne lediglich bei $5,0$ bis $22,5$ Ma.-% Cr. Dementsprechend sind auch die Gehalte in den Dendritenarmen und im interdendritischen Raum mit $13,5 \pm 0,3$ Ma.-% Cr bzw. $16,8 \pm 0,2$ Ma.-% Cr geringer als in beiden Referenzstählen. Anders ist es beim Element Mo, das bedingt durch den deutlich höheren globalen Gehalt von $2,4$ Ma.-% Mo viel stärkere Seigerungseffekte zeigt. Wie aus Abbildung 41 zu entnehmen, lässt sich hier die bereits beobachtete Ko-Seigerung von Mo und Cr im interdendritischen Raum eindeutig erkennen. Der Mo-Gehalt ist hier mit $3,7 \pm 0,4$ Ma.-% Mo deutlich höher als in den Dendriten mit $1,4 \pm 0,2$ Ma.-% Mo, so dass sich hier eine Differenz von $2,3$ Ma.-% Mo zwischen beiden Bereichen einstellt. Der sich daraus ergebende Seigerungsgrad liegt, wie auch schon im Stahl GX40, bei $2,6$ und bleibt damit trotz der höheren Absolutgehalte konstant.

Globale und lokale Stabilität von Karbiden

Die globale Phasenstabilität von Karbiden lässt sich anhand der bereits beschriebenen globalen Phasendiagrammen ermitteln (s. Abschnitt 5.1.1). Wie in Abbildung 35 zu erkennen, liegt gemäß der thermodynamischen Berechnungen je nach Werkstoff die globale Solvustemperatur der Karbidtypen $M_{23}C_6$ bzw. M_7C_3 bei 998 °C (GX20), 1056 °C bzw. 1084 °C (GX40) und 1042 °C (GX30). Eine vollständige Karbidauflösung sollte demnach erst bei einer Austenitisierung oberhalb dieser Temperaturen stattfinden. In Abbildung 42 ist demgegenüber das berechnete PDM zur lokalen Solvustemperatur des Karbidtyps $M_{23}C_6$ unter der Annahme der homogenen Verteilung der Elemente C und N dargestellt. Dort zeigt sich, dass die Solvustemperaturen entsprechend der lokalen Elementkonzentration stark schwanken und keinen konstanten Wert annehmen. Sie liegt mitunter sogar weit oberhalb der global

berechneten Temperaturen. Für den Stahl GX20 zeigt sich, dass die berechnete globale Solvustemperatur von 1000 °C überwiegend für dendritische Bereiche gilt, wohingegen sie im Cr-angereicherten interdendritischen Raum Werte zwischen 1100 °C und 1150 °C annimmt. Dieser lokale Unterschied der Solvustemperatur lässt sich auch in den Stählen GX40 und GX30 beobachten, wobei der Anstieg im Stahl GX40 am stärksten ausfällt. So entsprechen im Stahl GX40 lediglich 60 % der Messpunkte der globalen Solvustemperatur von 1056 °C, woraus folgt, dass in etwa 40 Vol.-% der im Gusszustand vorliegenden $M_{23}C_6$ -Karbide bei dieser Temperatur verbleiben und nicht aufgelöst werden sollten. Dies betrifft vor allem eutektische Karbide im interdendritischen Raum, da hier die Solvustemperatur von $M_{23}C_6$ bis auf 1200 °C erhöht ist. Demzufolge sollten die Karbide eine höhere Stabilität aufweisen. Gleiches gilt näherungsweise auch für den Stahl GX30, wobei hier der Großteil eine Solvustemperatur entsprechend des globalen Wertes von 1040 °C aufweist. Im interdendritischen Raum ist hier ein Anstieg auf Werte zwischen 1150 °C und 1190 °C zu erkennen, so dass auch hier eutektische $M_{23}C_6$ -Karbide erst bei 1200 °C vollständig in der Matrix gelöst werden sollten.

In Abhängigkeit der lokalen Elementkonzentration variiert nicht nur die Stabilitätsgrenze von $M_{23}C_6$, sondern auch die anderer Karbidtypen. Für die Stähle GX20 und GX40 trifft dies im Wesentlichen auf den Typ M_7C_3 und im Stahl GX30 aufgrund des erhöhten Mo-Gehalts auf den Typ M_6C zu. Abbildung 43 zeigt die PDM der lokalen Solvustemperatur der genannten Karbidtypen für die Stähle GX20, GX40 und GX30. Für den Stahl GX40 zeigt sich dabei am deutlichsten, dass auch die Solvustemperatur von M_7C_3 im interdendritischen Raum von 1080 °C (gemäß Abbildung 36 d) bis auf 1200 °C ansteigt. Folglich sollten also bis 1200 °C M_7C_3 -Karbide und $M_{23}C_6$ koexistieren. Gleiches gilt im Stahl GX30 für M_6C - und $M_{23}C_6$ -Karbide, da die Solvustemperatur von M_6C lokal ebenfalls bis auf 1200 °C ansteigt. Allerdings sei hierbei erwähnt, dass bei Betrachtung der Häufigkeit der Messpunkte der Gehalt an M_6C -Karbiden im Stahl GX30 deutlich geringer sein sollte, als der von M_7C_3 -Karbiden im Stahl GX40. Im Stahl GX20 erscheint die Solvustemperatur von M_7C_3 -Karbiden hingegen weniger beeinflusst. Sie erhöht sich im Vergleich zur globalen Solvustemperatur (980 °C) lokal bis auf 1025 °C und daher vergleichsweise gering. Oberhalb dieser Temperatur fällt der Anteil auf Werte < 1 % ab, so dass mit Überschreiten der Austenitisierungstemperatur von 1025 °C keine M_7C_3 -, sondern nur noch $M_{23}C_6$ -Karbide stabil sind.

Einfluss von Mikroseigerungen auf die lokale C- und N-Verteilung

Die bisher beschriebenen lokalen Stabilitäten von Karbiden basieren auf der Annahme einer homogenen Konzentration der interstitiell gelösten Elemente C und N innerhalb der Mikrostruktur. Dieser Fall bildet die Realität jedoch nur vereinfacht ab, da naturgemäß mit steigender Temperatur eine Umverteilung von Legierungselementen infolge von Diffusionsprozessen einsetzt. Um den Einfluss von Mikroseigerungen auf Diffusionsprozesse von Legierungselementen und die sich daraus ergebenden Änderungen der Phasenstabilitäten zu berücksichtigen, wurde gemäß Abschnitt 4.5.1 mit Hilfe des Thermo-Calc[®]-Moduls DICTRA[®] die Umverteilung von Legierungselementen simuliert. So sollte die lokale Umverteilung von C und N zwischen dem Dendritenkern und dem interdendritischen Raum in Abhängigkeit der Austenitisierungszeit und -temperatur abgeschätzt werden.

Die Ergebnisse der Diffusionsrechnungen sind in Tabelle 15 dargestellt. Demnach reichern sich

die Elemente C und N während einer Lösungsglühbehandlung bei 1200 °C für 30 min in allen Stählen bevorzugt im Cr-(Mo)-angereicherten interdendritischen Raum an. Dadurch verschieben sich die lokalen C+N-Konzentrationen zu deutlich höheren Werten. Liegt im Stahl GX20 global ein C- und N-Gehalt von 0,24 Ma.-% C bzw. 0,18 Ma.-% N vor, so sollte sich während der Austenitisierung lokal im interdendritischen Raum ein Gehalt von 0,32 Ma.-% C bzw. 0,34 Ma.-% N einstellen. Dendritische Bereiche verarmen hingegen an C und N während der Austenitisierung, so dass hier nur noch 0,22 Ma.-% C bzw. 0,14 Ma.-% N im kfz-Mischkristall gelöst sein sollten. Gemäß dieser Gehalte liegen somit die Seigerungsgrade von C und N bei 1,5 bzw. 2,4 (s. Tabelle 15). Im Stahl GX40 verstärkt sich die beobachtete Umverteilung von C und N. Hier steigt die Konzentration, ausgehend von den globalen Gehalten von 0,39 Ma.-% C und 0,15 Ma.-% N im interdendritischen Raum auf 0,55 Ma.-% C und 0,31 Ma.-% N an, was eine Differenz von 0,16 Ma.-% C und 0,16 Ma.-% N darstellt. Innerhalb der Dendriten sollte hingegen auch hier eine geringere Konzentration vorliegen (C = 0,35 Ma.-%; N = 0,11 Ma.-%). Bedingt durch die größere Konzentrationsdifferenz ist der Seigerungsgrad von C und N mit 1,6 bzw. 2,8 leicht höher als im Stahl GX20. Im Stahl GX30 vollzieht sich die Umverteilung von C und N näherungsweise analog zum Stahl GX20. Hier sollte der C- und N-Gehalt im interdendritischen Raum auf 0,33 Ma.-% C bzw. 0,28 Ma.-% N ansteigen, was verglichen mit dem globalen C- und N-Gehalt einer Erhöhung um 0,06 Ma.-% C und 0,11 Ma.-% N entspricht. Die Dendritenkerne verarmen hingegen an C und N, so dass hier der C+N-Gehalt mit 0,26 Ma.-% C und 0,14 Ma.-% N leicht unterhalb der globalen Gehalte liegt. Die Seigerungsgrade von C und N sind dementsprechend mit 1,3 bzw. 2,0 von allen Stählen am geringsten (s. Tabelle 15).

Um zu prüfen, inwiefern die Umverteilung der interstitiell gelösten Elemente C und N in den Seigerungsbereichen die Stabilität von Karbiden und anderen Phasen beeinflusst, wurden auf Basis der lokal gemessenen (respektive berechneten) Elementkonzentrationen in den Dendritenkernen und im interdendritischen Raum (s. Tabelle 14 und 15) lokale Phasendiagramme in Abhängigkeit des C-Gehaltes berechnet. Diese sind in Abbildung 44 dargestellt. Wie dort zu erkennen, variieren die Stabilitätsbereiche der stabilen Phasen in ihrer Größe und Lage sehr stark im Vergleich zu den globalen Phasendiagrammen in Abbildung 36 und unterscheiden sich deutlich zwischen dendritischen und interdendritischen Raum (s. Abbildung 44 b,d,f). Während die chemische Zusammensetzung des Dendriten in allen Stählen die Einstellung einer austenitischen Matrix im homogenen Austenitgebiet bei Temperaturen zwischen 1050 °C und 1200 °C erlaubt, ist dies im interdendritischen Bereichen lediglich im Stahl GX20 zu erwarten (s. Abbildung 44 a). In den Stählen GX40 und GX30 schnürt sich demgegenüber das homogene Austenitgebiet im interdendritischen Raum zu Gunsten der Phasen $M_{23}C_6$ und δ -Ferrit ein. Wie in Abbildung 44 c zu sehen, verschiebt sich im Stahl GX40 die Stabilitätsgrenze von $M_{23}C_6$ im interdendritischen Raum von 1000 °C bis auf 1150 °C. Oberhalb dieser Temperatur beginnt das Gebiet des homogenen Austenits, das bei 1220 °C in ein Zweiphasengebiet $\gamma + \delta$ übergeht. Eine Austenitisierung bzw. ein Lösungsglüh bei 1200 °C erfolgt demnach im Grenzbereich zwischen homogenem Austenitgebiet und Zweiphasengebiet $\gamma + \delta$. Im Gegensatz dazu, ist im Stahl GX30 zwar das homogene Austenitgebiet im interdendritischen Raum eingeschnürt, jedoch deutlich größer als im Stahl GX40 und erstreckt sich über einen weiteren Temperaturbereich. Wie Abbildung 44 e zeigt, wird die austenitische Umwandlung im homogenen Austenitgebiet nicht etwa wie im Stahl GX40 erst ab

1150 °C, sondern bereits bei Temperaturen zwischen 1070 °C und 1130 °C angestrebt. Höhere Temperaturen stabilisieren in diesem Stahl verstärkt die δ -Ferrit-Phase, weswegen bereits mit Überschreiten einer Temperatur von 1130 °C die Umwandlung $\gamma \rightarrow \delta$ im thermodynamischen Gleichgewicht angestrebt wird. Eine Austenitisierung bei 1200 °C müsste demzufolge im Zweiphasengebiet $\gamma + \delta$ und eine Austenitisierung unterhalb von 1060 °C im Zweiphasengebiet $\gamma + M_{23}C_6$ erfolgen. Die aus den PDM suggerierten M_6C -Karbide (s. Abbildung 43) sind nach der Umverteilung von C und N hingegen nicht mehr bis zu einer Temperatur von 1200 °C, sondern nur noch in einem Temperaturbereich von 1000 °C und 1030 °C stabil.

Globaler und lokaler Beginn der martensitischen Umwandlung

Um die Härtebarkeit im Sinne der Präsenz von Restaustenit (RA) im gehärteten Zustand (bei RT) abschätzen zu können, wurden anhand der globalen und lokalen chemischen Zusammensetzung Werte für die Martensit-Start-Temperatur (M_S -Temperatur) berechnet. Die Ermittlung der globalen M_S -Temperatur erfolgte dabei, wie im Abschnitt 2.3.3 beschrieben, unter Berücksichtigung der globalen chemischen Zusammensetzung mit Hilfe eines thermodynamischen und empirischen Berechnungsansatzes unter Verwendung der CALPHAD-Methode. Zur Bestimmung der lokalen M_S -Temperatur wurde hingegen auf die mittels EDX im lösungsgeglühten Zustand gemessenen lokalen Elementkonzentrationen zurückgegriffen, welche zur Berechnung in die von *Andrews* formulierte Formel implementiert wurden (s. Gleichung 2.23). Dadurch wurde analog zur Solvustemperatur von Karbiden ein PDM erstellt, aus dem die orts- und konzentrationsabhängige Verteilung der lokalen M_S -Temperatur hervorgeht.

Die Werte für die globale M_S -Temperatur gemäß des thermodynamischen und empirischen Berechnungsansatzes sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Wie dort zu erkennen, weichen die Werte je nach Ansatz z.T. stark voneinander ab. So liegt die über das in Thermo-Calc[®] implementierte M_S -Modul berechnete M_S -Temperatur der austenitischen Matrix des Stahls GX20 bei 360 °C ($T_{AUS} = 1050$ °C) und fällt mit steigender Austenitisierungstemperatur auf 240 °C ab (s. Abbildung 45 a). Gleiches gilt für eine Steigerung des Cr-Gehaltes, die gemäß der Berechnungen ebenfalls zu einer Verringerung von M_S führt. Im Vergleich dazu liegt die mittels Thermo-Calc[®] und Gleichung 2.23 berechnete M_S -Temperatur bei 170 °C und damit in etwa 90 °C unterhalb der gemäß des in Thermo-Calc[®] implementierten M_S -Moduls. Des Weiteren bleibt dieser Wert wie in Abbildung 46 zu sehen mit Erreichen des homogenen Austenitgebietes bei $T_{AUS} = 980$ °C konstant. Im Vergleich zum Stahl GX20 ist die mittels Thermo-Calc[®] thermodynamisch bestimmte M_S -Temperatur der Matrix des Stahls GX40 mit Werten zwischen 280 °C (bei $T_{AUS} = 1080$ °C) und 140 °C (bei $T_{AUS} = 1200$ °C) 80 °C - 110 °C geringer (s. Abbildung 45 a-b und Tabelle 16). Gleiches gilt für die empirisch berechnete M_S , die mit Werten von 112 °C (bei $T_{AUS} = 1050$ °C) bzw. 92 °C (bei $T_{AUS} = 1200$ °C) ebenfalls deutlich niedriger als die M_S der Matrix des Stahls GX20 ist (s. Tabelle 16 und Abbildung 46). Die M_S der Matrix des Stahls GX30 weist hingegen unabhängig des betrachteten Berechnungsansatz positivere Werte auf und liegt dadurch zwischen den Referenzstählen. Gemäß des thermodynamischen Ansatzes variiert die M_S -Temperatur zwischen 320 °C (bei $T_{AUS} = 1050$ °C) und 200 °C (bei $T_{AUS} = 1200$ °C), wohingegen sie gemäß des empirischen Ansatzes mit Erreichen

des homogenen Austenitgebietes ab 1030 °C bei 124 °C und damit in etwa 55 °C unterhalb der thermodynamisch bestimmten M_S liegt (s. Abbildung 46).

Im Hinblick auf die lokale Verteilung der M_S -Temperatur innerhalb der Mikrostruktur zeigt das berechnete M_S -PDM in Abbildung 47, dass in den an Cr und Mo angereicherten interdendritischen Räumen die M_S -Temperatur in allen Stählen signifikant verringert ist, was sich insbesondere beim Stahl GX40 beobachten lässt. Hier fällt sie ausgehend von der globalen M_S (92 °C) auf Werte zwischen -100 °C und 50 °C und sinkt damit am stärksten. In den Stählen GX30 und GX20 sinkt die M_S -Temperatur hingegen auf ein Minimum von -50 °C (GX30) bzw. 0 °C (GX20). Wird die lokale Umverteilung der Elemente C und N während der Austenitisierung berücksichtigt, so verringern sich die M_S -Temperaturen aufgrund des höheren Lösungszustands der Matrix im interdendritischen Raum gemäß Tabelle 16 zu 6 °C (GX20), -117 °C (GX40) und 13 °C (GX40). In dendritischen Bereichen erhöht sie sich hingegen aufgrund der Verarmung an C und N zu Temperaturen von 195 °C (GX20), 137 °C (GX40) und 160 °C (GX30), welche näherungsweise mit den in Abbildung 47 dargestellten Medianwerten von 150 °C-175 °C (GX20), 75 °C-100 °C (GX40) und 125 °C-150 °C (GX30) und mit der empirisch berechneten globalen M_S -Temperatur (TC-Andrews) übereinstimmt (s. Tabelle 16).

Globale und lokale Beständigkeit gegen Lochkorrosion

Zur Abschätzung der globalen Beständigkeit gegen Lochkorrosion der betrachteten Stähle wurde anhand von Gleichung 4.13 die PREN-Kennzahl auf Basis der globalen und lokalen chemischen Zusammensetzung berechnet. Für die Ermittlung der globalen PREN wurde analog zur Berechnung der globalen M_S -Temperatur mittels Thermo-Calc[®] und der empirischen Formel für die PREN (Gleichung 4.13) angewendet. Abbildung 46 zeigt die Änderung der globalen PREN der Stähle GX20, GX40 und GX30 in Abhängigkeit der Austenitisierungstemperatur. Wie dort zu erkennen, nimmt die PREN mit steigender T_{AUS} zu, bevor sie mit Erreichen des homogenen Austenitgebiets maximal wird. Die Matrix des Stahls weist dabei eine maximale PREN von 18,5 auf, wohingegen die Matrix der Stähle GX40 und GX30 mit Werten von 20,8 ($T_{AUS} > 1080$ °C) und 24,7 ($T_{AUS} > 1030$ °C) ein deutlich höheres PREN-Maximum erreichen (s. Tabelle 17).

Im Vergleich dazu zeigt das PDM in Abbildung 48 die lokale PREN-Verteilung innerhalb der Mikrostruktur unter der Annahme einer homogenen Konzentration der Elemente C und N. Darin zeigt sich, dass die lokale PREN analog zur lokalen M_S -Temperatur signifikanten Schwankungen unterliegt und sich innerhalb der Mikrostruktur kein homogener Wert einstellt. Vielmehr liegen lokal zum Teil signifikant höhere PREN-Werte vor, was sich am deutlichsten im neu entwickelten Stahl GX30 zeigt. Hier steigt die PREN bezogen auf den Medianwert zwischen 20-22,5 im interdendritischen Raum um den Faktor 2 auf Werte > 35 an. Dabei ist der Anteil der PREN-Werte > 30 mit 8 % mehr als doppelt so hoch wie im Stahl GX20 und GX40. In diesen liegt die maximale lokale PREN im interdendritischen Raum lediglich bei 40 (GX40) bzw. 35 (GX20). In dendritischen Bereichen lässt sich hingegen nur ein leichter Unterschied erkennen. Hier schwanken die Werte in allen Stählen zwischen 10 und 20 und liegen damit auf einem vergleichbaren Niveau. Einziger Unterschied ist, dass im Stahl GX30 auch innerhalb der Dendriten Bereiche mit einer PREN oberhalb von 25 vorliegen, die in den Referenzstählen GX20 und GX40 nicht beobachtet werden können. Wird nun die lokale Umverteilung des Elementes

N berücksichtigt, so erhöht sich die PREN bedingt durch die höhere Konzentration im interdendritischen Raum. Unter Berücksichtigung der in Tabelle 14 und 15 dargestellten Elementkonzentration verschieben sich die PREN-Werte zu 25,3 (GX20), 32,1 (GX40) und 33,5 (GX30) im interdendritischen Raum und zu 18,3 (GX20), 18,7 (GX40) und 20,4 (GX30) in dendritischen Bereichen (s. Tabelle 17). Demnach weist der neu entwickelte Stahl GX30 auch mit verändertem C+N-Gehalt sowohl im interdendritischen Raum, als auch in dendritischen Bereichen die höchste PREN der betrachteten Stähle auf und sollte folglich die höchste Beständigkeit gegen Lochkorrosion besitzen.

5.1.3 Definition werkstoffspezifischer Wärmebehandlungsparameter

Mit dem Ziel der Einstellung eines karbid- und δ -Ferrit-freien martensitischen Gefüges mit maximaler Härte, Zähigkeit und Korrosionsbeständigkeit sollen in diesem Abschnitt anhand der durchgeführten Berechnungen für die betrachteten Werkstoffe optimale Austenitisierungstemperaturen und ggf. weitere Maßnahmen, wie z.B. Tiefkühlbehandlungen, abgeleitet werden.

Für den Stahl GX20 geht aus den Berechnungen hervor, dass der Großteil an Karbiden bei einer konventionellen Austenitisierungstemperatur von 1050 °C in der Matrix gelöst werden sollte. Eine Ausnahme stellen eutektische Karbide im interdendritischen Raum dar, die entgegen des globalen Phasendiagramms erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 1050 °C destabilisiert werden (s. Abbildung 44). Unter der Randbedingung der konventionellen Austenitisierungszeit von 30 min sollte eine Erhöhung der Austenitisierungstemperatur um 50 K von 1050 °C auf 1100 °C zu einem karbidfreien Gefüge mit maximaler lokaler PREN von 25 (s. Tabelle 17) führen. Bedingt durch den höheren Lösungszustand fällt allerdings die M_S -Temperatur der austenitischen Matrix im interdendritischen Raum auf 6 °C ab (s. Tabelle 16), so dass ein Erhöhen von T_{AUS} mit der Präsenz von RA (bei RT) einhergeht. Dabei ist anzunehmen, dass der vorliegende RA aufgrund der tiefen M_S -Temperatur stark chemisch stabilisiert ist, dass er auch nach einer Tiefst Kühlung auf -196 °C nicht vollständig in Martensit umwandelt. Folglich sollte auch im tiefstgekühlten Zustand RA im Gefüge präsent sein. In Bezug auf das Vorhandensein von δ -Ferrit zeigt Abbildung 44, dass sowohl in dendritischen Bereichen, als auch im interdendritischen Raum keine δ - γ -Umwandlung im Temperaturbereich von 1050 °C bis 1200 °C im thermodynamischen Gleichgewicht angestrebt wird. Der im Abschnitt 3.1.3 beschriebene Ansatz der gestuften Austenitisierung zur Rückumwandlung von δ -Ferrit in Austenit ist daher erwartungsgemäß für diesen Stahl nicht notwendig.

Für den höher CrMo-legierten Referenzstahl GX40 indizieren die Berechnungen, dass bei einer Temperatur von 1050 °C Karbide nur unzureichend aufgelöst werden. Gemäß der berechneten lokalen Phasendiagramme in Abbildung 44 liegt die lokale Solvustemperatur von $M_{23}C_6$ -Karbiden im interdendritischen Raum bei 1150 °C, so dass unter Berücksichtigung einer Austenitisierungszeit von 30 min eine vollständige Karbidauflösung erst bei einer Austenitisierungstemperatur von 1200 °C erzielt werden sollte. Allerdings kann bei dieser Temperatur eine partielle Umwandlung von Austenit in δ -Ferrit im interdendritischen Raum nicht ausgeschlossen werden. Bedingt durch die starke chemische Stabilisierung und den damit einhergehenden extremen Abfall der lokalen M_S -Temperatur (-117 °C, s. Tabelle 16) ist in jedem Fall mit stark stabilisiertem RA zu rechnen, der auch bei einer Tiefkühlbehandlung bei -196 °C nicht nachträglich in Martensit umwandeln sollte. Auch die empirisch bestimmte M_S -Temperatur ist mit 92 °C (s. Tabelle 16) vergleichsweise gering, was indiziert, dass die vollständige

Karbidauflösung mit einem Härteverlust infolge erhöhte RA-Anteile verbunden ist.

Für den neu entwickelten Stahl GX30 zeigen die Berechnungen, dass eutektische Karbide mit Überschreiten der lokalen Solvustemperatur von 1070 °C nicht mehr stabil sein sollten. So ist anzunehmen, dass bereits bei einer Austenitierungstemperatur von 1120 °C eine vollständige Karbidauflösung erzielt wird. Allerdings wird gemäß der Berechnungen ab einer Temperatur von 1130 °C die Umwandlung von Austenit in δ -Ferrit angestrebt, was bedeutet, dass die Einstellung eines gleichzeitig karbid- und δ -ferritfreien Gefüges über eine konventionell einstufige Austenitierung nicht realisierbar ist. Demnach ist in diesem Stahl die Durchführung des im Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Ansatzes der zweistufigen Austenitierung zur in-situ Rückumwandlung von δ -Ferrit nötig, um den Anteil an δ -Ferrit zu minimieren.

Definition der Austenitierungstemperaturen der zweistufigen Austenitierung

Wie bereits im Abschnitt 3.1.3 beschrieben, bedarf es für die Anwendung der zweistufigen Austenitierung der Wahl geeigneter Temperaturen der beiden Austenitierungsstufen (1. Karbidauflösung, 2. Rückumwandlung von δ -Ferrit). So gilt es einerseits die Überhitzungstemperatur T_{AUS_1} zum Erreichen einer vollständigen Karbidauflösung und andererseits die Temperatur T_{AUS_2} zur gezielten Induzierung einer Umwandlung $\delta \rightarrow \gamma$ festzulegen. Aus den bisher gezeigten Berechnungen bzgl. der lokalen Eigenschaften des Stahls GX30 lässt sich schlussfolgern, dass die Auflösung aller möglichen Karbidausscheidungen (M_{23}C_6 und M_6C) bei einer Temperatur von 1200 °C gewährleistet ist (s. Abbildung 42, 43 und 44), so dass die erste Austenitierungsstufe T_{AUS_1} zu 1200 °C definiert werden kann. Im Hinblick auf die Austenitierungstemperatur der zweiten Umwandlungsstufe T_{AUS_2} geht aus den Berechnungen hervor, dass bei einer Temperatur von 1100 °C folgende Kriterien erfüllt sind:

- T_{AUS_2} liegt lokal (IR) im homogenen Austenitgebiet ($T_{\gamma, \text{GX30}} = 1070 \text{ °C} - 1130 \text{ °C}$)
- Vermeidung einer Wiederausscheidung von Karbiden, da T_{AUS_2} oberhalb der lokalen Solvustemperatur von Karbiden liegt ($T_{\gamma, \text{GX30}} > T_{\text{Solvus, M}_{23}\text{C}_6}$ bzw. $T_{\text{Solvus, M}_6\text{C}}$)
- Gewährleistung einer thermischen Triebkraft zur Umwandlung $\delta \rightarrow \gamma$ durch eine Temperaturdifferenz $> 50 \text{ K}$ ($\Delta T_{\text{AUS}_1 - \text{AUS}_2} = 100 \text{ K}$)

Da diese Kriterien wesentlich für eine erfolgreiche Umwandlung $\delta \rightarrow \gamma$ sind, wird die Temperatur der Umwandlungsstufe T_{AUS_2} zu 1100 °C definiert, welche auch gleichzeitig die Härtetemperatur darstellt. Obwohl das Härten aus dem homogenen Austenitgebiet stattfindet, ist allerdings auch in diesem Stahl aufgrund der vorhandenen Mikroseigerungen mit der Präsenz von RA im interdendritischen Raum bei RT zu rechnen (s. Abbildung 47). Wie aus Tabelle 16 zu entnehmen, fällt die M_S -Temperatur in diesen Bereichen auf 16 °C und liegt damit ebenfalls unterhalb von RT, weswegen auch hier voraussichtlich Bereiche mit chemisch stark stabilisiertem RA vorliegen. Die im Vergleich zum Stahl GX40 höhere globale M_S -Temperatur von 123 °C (s. Tabelle 16) indiziert, dass der globale Martensitanteil im Stahl GX30 größer und deshalb der Härteverlust durch hohe RA-Anteile geringer ausfallen könnte als im Stahl GX40.

5.1.4 Wärmebehandlung und Gefügecharakterisierung

Um die Simulationsergebnisse bzgl. der globalen und lokalen Eigenschaften der betrachteten Stähle zu validieren, wurden gemäß der Abschnitte 4.3.1 und 4.3.3 systematische Wärmebehandlungsexperimente und Gefügeuntersuchungen durchgeführt, welche in diesem Abschnitt vorgestellt werden. Die Basis für die Validierung der lokalen Solvustemperatur von Karbiden sowie des Auftretens von δ -Ferrit und RA im gehärteten (AQ) bzw. tief- bzw. tiefstgeköhlten Zustand (CT, DCT) stellen die mit konventionell einfacher Austenitisierung durchgeführten Wärmebehandlungen dar. Darauf aufbauend erfolgt die Beschreibung der Gefügeentwicklung nach der im Abschnitt 3.1.3 beschriebenen zweistufigen Austenitisierungsrouten sowie des Einflusses von variierenden Abkühlgeschwindigkeiten auf die Karbidausscheidung und die martensitische Umwandlung.

Härten mit einfacher Austenitisierung

Abbildung 49 zeigt lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der Stähle GX20, GX40 und GX30 im AQ-Zustand nach Anwendung von sukzessiv gesteigerten Austenitisierungstemperaturen. Erwartungsgemäß liegen nach konventionell einfacher Austenitisierung (KEA) bei $T_{\text{AUS}} = 1050 \text{ °C}$ für 30 min in allen Stählen neben der martensitischen Matrix nicht-aufgelöste eutektische Karbidausscheidungen vor (s. Abbildung 49 a-c). Der Stahl GX40 zeigt dabei das bereits im Abschnitt 3.1.1 beschriebene grobe Karbidnetzwerk und weist dadurch einen vergleichsweise hohen Karbidanteil von $11 \pm 3 \text{ Vol.-%}$ auf (s. Tabelle 18). Im neu entwickelten Stahl GX30 lassen sich hingegen überwiegend Korngrenzkarbide und Karbidcluster erkennen, die nur eine leichte Tendenz zur Netzwerkbildung ausweisen. Auch ist der Karbidanteil mit $9 \pm 3 \text{ Vol.-%}$ in diesem Stahl etwas geringer als im Stahl GX40. Der Stahl GX20 weist im Vergleich dazu eine überwiegend martensitische Matrix auf, in der nur vereinzelt Karbidcluster eingebettet sind. Der Karbidanteil ist dabei mit 2 Vol.-% von allen Stählen am geringsten. Die Karbide weisen dabei eine ähnliche Zusammensetzung wie im Gusszustand auf (s. Tabelle 12) und können entsprechend des gemessenen Röntgendiffraktogramms (s. Abbildung 50) den Karbidtypen $M_{23}C_6$ und M_7C_3 zugeordnet werden, was für die Stähle GX20 und GX40 gut mit den berechneten lokalen Phasendiagrammen in Abbildung 44 korreliert. Die gemäß Abbildung 43 prognostizierte Präsenz von M_6C -Karbiden im Stahl GX30 lässt sich hingegen anhand des Röntgendiffraktogramms aufgrund der geringen Intensitätsunterschiede der Reflexe nicht sicher bestätigen. Zur Bestimmung des RA-Anteils wurden auf Basis der durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen die Phasenanteile von Martensit und Austenit unter der Berücksichtigung von $M_{23}C_6$ -Karbiden mittels der Rietveld-Methode quantifiziert (s. Abschnitt 4.4.3). Wie aus Tabelle 18 zu entnehmen, liegt der RA-Gehalt der Stähle GX20 und GX30 im AQ-Zustand mit $11 \pm 1 \text{ Vol.-%}$ und $14 \pm 3 \text{ Vol.-%}$ auf einem vergleichbaren Niveau, während der RA-Gehalt im Stahl GX40 mit $22 \pm 2 \text{ Vol.-%}$ in etwa doppelt so hoch ist wie im Stahl GX20.

Durch eine Erhöhung von T_{AUS} auf 1100 °C bis 1200 °C ($t_{\text{AUS}} = 30 \text{ min}$) ändern sich in allen Stählen die Gefügestände merklich. Im Stahl GX20 (s. Abbildung 49 d) bewirkt sie die Einstellung eines nahezu vollmartensitischen Gefüges mit sehr geringem Karbidanteil ($< 0,5 \text{ Vol.-%}$, s. Tabelle 18) und vereinzelt Bereichen von RA. Bei $T_{\text{AUS}} > 1150 \text{ °C}$ ändert sich das Gefüge des Stahls GX20 nur unwesentlich, so dass auch bei höheren Austenitisierungstemperaturen ein vollmartensitisches Gefüge mit vergleichbarem RA-Gehalt eingestellt wird (s. Abbildung 49 g und f und Tabelle 18). Nach dem

Tiefkühlen bei -80 °C (CT) bzw. -196 °C (DCT) für 2 h lässt sich eine partielle Umwandlung von RA in Martensit beobachten (s. Abbildung 52 g). Dementsprechend fällt der RA-Gehalt von 15 ± 1 Vol.-% auf 5 ± 1 Vol.-%. Eine Tiefstkühlung bei -196 °C hat keinen merklichen Einfluss auf die RA-Umwandlung.

Im Gegensatz zum Stahl GX20, liegt im Stahl GX40 auch nach der Austenitisierung bei 1100 °C mit 6 ± 1 Vol.-% (s. Tabelle 18) ein vergleichsweise hoher Karbidanteil vor. Allerdings haben sich neben eutektischen Karbiden auch vermehrt Karbidcluster gebildet, die über Korngrenzkarbide miteinander verbunden sind (s. Abbildung 49 e). Innerhalb dieser Karbidcluster können partiell RA-Bereiche identifiziert werden, die sich durch die dunkelbraune Färbung visuell von umliegenden Karbidausscheidungen abgrenzen. Folglich steigt auch der RA-Gehalt von 22 ± 2 Vol.-% auf 26 ± 1 Vol.-% an. Durch eine Erhöhung von T_{AUS} auf 1150 °C lösen sich eutektische Karbide vermehrt auf und der RA-Gehalt im interdendritischen Raum steigt deutlich an (s. Abbildung 49 h). So fällt der Karbidanteil gemäß Tabelle 18 von 6 ± 1 Vol.-% auf 3 ± 1 Vol.-%, während sich der RA-Anteil von 26 ± 1 Vol.-% auf 31 ± 1 Vol.-% erhöht. Eine vollständige Karbidauflösung ist bei dieser Temperatur nicht möglich. Diese lässt sich erst durch eine Austenitisierung bei $T_{\text{AUS}} = 1200\text{ °C}$ erreichen. Wie in Abbildung 49 k zu sehen, stellt sich bei dieser Austenitisierungstemperatur ein vollständig karbidfreies Gefüge ein, das mit 51 ± 2 Vol.-% in etwa zur Hälfte aus RA besteht. Durch Tiefkühlen bei -80 °C und -196 °C werden allerdings große RA-Anteile nachträglich in Martensit umgewandelt, so dass der RA-Anteil nach einer Tiefkühlbehandlung bei -80 °C auf 21 ± 1 Vol.-% und nach einer Tiefkühlbehandlung bei -196 °C auf 17 ± 1 Vol.-% sinkt (s. Tabelle 18). Abbildung 51 und 52 zeigen das Gefüge dieser Zustände. Dabei lässt sich in Abbildung 51 h-k erkennen, dass bei einer Tiefkühlbehandlung bei -80 °C der im interdendritischen Raum vorliegende RA stabil und nahezu unbeeinflusst bleibt. Erst während einer Tiefstkühlung bei -196 °C kommt es innerhalb der interdendritischen RA-Bereiche zur partiellen Bildung von Lanzettmartensit, die allerdings nicht abgeschlossen wird, so dass zwischen den Martensitnadeln RA verbleibt (s. Abbildung 52 k). Dies spiegelt sich auch im gemessenen RA-Gehalt wider, der im Vergleich zum Stahl GX20 vergleichsweise hoch ist (s. Tabelle 18). Eine Umwandlung von Austenit in δ -Ferrit kann hingegen nur zu sehr geringen Anteilen ($< 0,5$ Vol.-%, Tabelle 18) festgestellt werden, was mit den berechneten lokalen Phasendiagrammen in Abbildung 44 korreliert.

In Bezug auf den neu entwickelten Stahl GX30 zeigen die Abbildungen 49 f, i und l, dass mit steigender Austenitisierungstemperatur analog zum Stahl GX40 eine verstärkte Auflösung von eutektischen Karbiden eintritt. Wie in Abbildung 49 f zu sehen, werden bereits durch eine Erhöhung der Austenitisierungstemperatur von 1050 °C auf 1100 °C nahezu alle Karbide aufgelöst, was sich auch in einem signifikanten Anstieg an RA im interdendritischen Raum äußert. Wie aus Tabelle 18 zu entnehmen, sinkt der Karbidanteil von 8 ± 1 Vol.-% auf 1 Vol.-% wohingegen der RA-Gehalt von 14 ± 3 Vol.-% auf 56 ± 2 Vol.-% exzessiv ansteigt. Nach einer weiteren Erhöhung der Austenitisierungstemperatur auf 1150 °C lassen sich Karbidausscheidungen nur noch partiell entlang von Korngrenzen erkennen (s. Abbildung 52 l). Ansonsten besteht das Gefüge neben der martensitischen Matrix nur noch aus RA und δ -Ferrit, wobei sich beide Phase primär im interdendritischen Raum befinden (s. Abbildung 49 i). Gemäß Tabelle 18 liegt in diesem Zustand der Anteil an δ -Ferrit bei 3 ± 1 Vol.-% und der RA-Anteil bei 38 ± 3 Vol.-%. Dabei muss erwähnt werden, dass die röntgenographische RA-Bestimmung auf der Quantifizierung der gemessenen Reflexintegrale der Phasen Austenit (kfz) und Martensit respektive Ferrit (krz) beruht und daher eine Verringerung des Austenitgehalts entwe-

der aus einen erhöhten Martensit- oder aus einen erhöhten Ferritanteil resultieren kann. Da sich die Phasen krz-Martensit und δ -Ferrit kristallographisch nur marginal unterscheiden, lässt sich anhand der durchgeführten XRD-Messungen nicht eindeutig differenzieren, ob ein Intensitätsanstieg des krz-Reflexes aus einem erhöhten Phasenanteil von α' -Martensit oder δ -Ferrit resultiert. Da in Abbildung 49 i ein erhöhter δ -Ferrit-Anteil zu erkennen ist, ist davon auszugehen, dass ein steigender krz-Reflex die Umwandlung von Austenit in δ -Ferrit indiziert. Unabhängig davon, lassen sich bei weiterer Steigerung der Austenitisierungstemperatur auf 1200 °C (s. Abbildung 49 l) keine Korngrenzbelegungen erkennen, so dass bei dieser Temperatur die angestrebte vollständige Karbidauflösung sichergestellt ist. Allerdings wird bei dieser Temperatur gleichzeitig die δ -Ferrit-Phase stabilisiert, wodurch sich ein überwiegend zweiphasiges Gefüge bestehend aus Martensit und allotriomorphen δ -Ferritkörnern entlang von Korngrenzen einstellt (s. Abbildung 49 l). Der Anteil an δ -Ferrit wird dabei mit 7 ± 1 Vol.-% mehr als verdoppelt, wohingegen der RA-Anteil auf 15 ± 2 Vol.-% im AQ-Zustand sinkt (s. Tabelle 18). Durch Tiefkühlen bei -80 °C bzw. -196 °C lässt sich der RA-Gehalt auf 10 ± 1 Vol.-% bzw. 6 ± 2 Vol.-% reduzieren (s. Tabelle 18). Eine vollständige Umwandlung von interdendritischem RA in Martensit findet allerdings auch in diesem Stahl nicht statt (s. Abbildung 51, i, l und Abbildung 52 i, l).

Härten mit zweistufiger Austenitisierung

Um die im Abschnitt 5.1.3 definierten Austenitisierungstemperaturen und letztlich den Ansatz der in-situ-Rückumwandlung von δ -Ferrit in Austenit mit Hilfe der vorgeschlagenen zweistufigen Austenitisierung (ZSA) zu validieren, wurde der neu entwickelte Stahl GX30 entsprechend des in Abbildung 13 dargestellten Zeit-Temperatur-Regimes mit den Austenitisierungstemperaturen $T_{\text{AUS1}} = 1200$ °C und $T_{\text{AUS2}} = 1100$ °C wärmebehandelt. Eine Größe, die anhand der thermodynamischen Berechnungen bisher nicht betrachtet wurde, ist die zur vollständigen δ - γ -Umwandlung benötigte Austenitisierungszeit bzw. die Verweildauer auf den beiden isothermen Haltestufen (t_{AUS1} und t_{AUS2}). So geben zwar die berechneten lokalen Phasendiagramme in Abbildung 44 die lokale Stabilität von Phasen im Gleichgewichtszustand wider, jedoch lassen sich aus diesen keine Rückschlüsse hinsichtlich der Kinetik der Umwandlung $\delta \rightarrow \gamma$ ziehen. Aus diesem Grund wurden die Wärmebehandlungen mit ZSA unter Variation der Austenitisierungszeit von 10 min bis 60 min durchgeführt, um so einerseits den Einfluss der Zeit auf die δ - γ -Umwandlung und andererseits die zur Einstellung eines minimalen δ -Ferrit-Anteils optimalen Austenitisierungszeiten experimentell zu bestimmen.

Abbildung 53 zeigt lichtmikroskopische Gefügebildungen des Stahls GX30 im AQ-Zustand nach zweistufiger Austenitisierung mit unterschiedlichen Haltezeiten auf den beiden isothermen Austenitisierungsstufen. Wie dort zu erkennen, hat insbesondere die Verweilzeit auf der ersten Haltestufe einen signifikanten Einfluss auf den Gehalt des gebildeten δ -Ferrit. Wie die Gefügebildungen in Abbildung 53 zeigen, wird die Umwandlung von Austenit in δ -Ferrit durch Verlängern der Austenitisierungszeit t_{AUS1} auf der zur Karbidauflösung nötigen Überhitzungsstufe ($T_{\text{AUS1}} = 1200$ °C) stabilisiert. Liegt δ -Ferrit nach einer Austenitisierung bei 1200 °C für 10 min nur geringfügig und dispers verteilt in der Mikrostruktur vor (s. Abbildung 53 a), so lässt nach einer Austenitisierung für 30 min eine verstärkte Bildung und Koagulation von δ -Ferrit in korngrenznahen Bereichen beobachten

(s. Abbildung 53 d), die sich mit weiterer Erhöhung der Haltezeit auf 60 min verstärkt (s. Abbildung 53 g). Der δ -Ferrit-Anteil steigt dadurch von ursprünglich 4 ± 1 Vol.-% ($t_{\text{AUS1}} = 10$ min) auf 12 ± 3 Vol.-% ($t_{\text{AUS1}} = 60$ min, s. Tabelle 19).

Analog dazu beeinflusst auch die Haltezeit der zweiten Austenitisierungsstufe bei $T_{\text{AUS2}} = 1100$ °C (t_{AUS2}) nach einer Ofenabkühlung (FC) von $T_{\text{AUS1}} = 1200$ °C den vorliegenden δ -Ferrit-Anteil. Allerdings stellt sich mit Erhöhung von t_{AUS2} keine Zu-, sondern eine Abnahme an δ -Ferrit ein. Wie in Abbildung 53 zu erkennen, findet unabhängig der Zeit der ersten Überhitzungsstufe t_{AUS2} eine Verringerung des δ -Ferrit-Anteils statt. Liegen nach einer Austenitisierung bei 1200 °C/10 min/FC + 1100 °C/10 min noch 4 ± 1 Vol.-% δ -Ferrit vor, können nach Verlängerung von t_{AUS2} auf 60 min nur noch $1 \pm 0,5$ Vol.-% δ -Ferrit gemessen werden (s. Tabelle 19). Dieser Effekt lässt sich auch nach einer ersten Austenitisierung mit 1200 °C/60 min im Gefüge beobachten, wobei hier der δ -Ferrit-Anteil mit 3 ± 1 Vol.-% leicht höher ist. Anders ist es bei dem Zustand nach einer ersten Überhitzung bei 1200 °C für 30 min. Hier verschwinden koagulierte δ -Ferritkörner nach einer Ofenabkühlung auf 1100 °C und Halten für 60 min nahezu vollständig und es können nur noch kleine (10-20 μm) δ -Ferritkörner im interdendritischen Raum und an Tripelpunkten des ehemaligen Austenitkorns beobachtet werden (s. Abbildung 53 d-e). Gemäß quantitativer Bildanalyse sinkt der δ -Ferrit-Anteil von ursprünglich 7 ± 1 Vol.-% ($t_{\text{AUS2}} = 10$ min) auf < 1 Vol.-% ($t_{\text{AUS2}} = 60$ min) und wird damit nahezu vollständig umgewandelt. Allerdings lässt sich anstatt δ -Ferrit nun überwiegend RA im interdendritischen Raum erkennen (s. Abbildung 53 f). Abbildung 54 zeigt diesen Zustand in vergrößerter Darstellung. Darin lässt sich auch der Verbleib von kleineren δ -Ferritkörnern innerhalb des RA erkennen, was indiziert, dass an dieser Stelle die δ - γ -Umwandlung zum Zeitpunkt des Härtens noch nicht abgeschlossen war. Dazu fallen dunkle lamellare Strukturen bzw. Cluster entlang von Korngrenzen sowie nahe des interdendritischen RA in martensitischen Bereichen auf (s. Abbildung 54 gestrichelte Kreise). Zur Charakterisierung dieser Strukturen und des verbliebenen δ -Ferrit erfolgten weiterführende Untersuchungen mittels REM und EDX, die in Abbildung 55 und 56 dargestellt sind. Dabei zeigt sich in Abbildung 55 a, c und d, dass sowohl an der Grenzfläche δ /RA, als auch zwischen einzelnen δ -Ferritkörnern Anbindungsfehler bestehen, die möglicherweise durch Nanoausscheidungen hervorgerufen wurden, die sich entlang der Grenzfläche gebildet haben (s. Pfeilmarkierungen in Abbildung 55 c-d). Aufgrund der Morphologie lassen sich diese Ausscheidungen tendenziell karbidischen Verbindungen zuordnen. Gleiches gilt für feine Ausscheidungen in δ -ferritnahen Bereichen, die ausgehend vom δ -Ferritkorn die ehemalige Austenitkorngrenze belegen (s. Abbildung 55 a). Bei den beobachteten dunklen Clustern in RA-nahen Bereichen handelt es sich hingegen nicht um Karbidausscheidungen, sondern um Mikrorisse, die mit einer Länge von 1-2 μm zwischen einzelnen Martensitlanzetten propagieren. Im Hinblick auf die chemischen Zusammensetzung des δ -Ferrits zeigt Abbildung 56 die anhand von EDX-Linescans gemessenen Konzentrationsverläufe der Elemente Cr, Mo und Ni im Bereich eines δ -Ferritkorns. Darin wird deutlich, dass sich vor allem der lokale Mo-Gehalt in Richtung des δ -Ferritkorns. Ausgehend vom umliegenden RA steigt dieser von 2,6 Ma.-% auf 5,8 Ma.-% im δ -Ferrit an. Die Elemente Cr und Ni bleiben hingegen in ihrer Konzentration mit Gehalten von 16,5 Ma.-% Cr und 0,8 Ma.-% Ni nahezu konstant, was indiziert, dass δ -Ferrit vor allem durch die Segregation von Mo im interdendritischen Raum stabilisiert wird.

Um zu prüfen, inwiefern der nach Verwendung der optimalen Austenitisierungsparameter 1200

$^{\circ}\text{C}/0,5 \text{ h}/\text{FC} + 1100 \text{ }^{\circ}\text{C}/1 \text{ h}$ vorliegende RA nachträglich in Martensit umgewandelt werden kann, wurden analog zu den Wärmebehandlungsversuchen mit KEA (s. Abschnitt 5.1.4) Proben nach dem Härten einer Tiefkühlbehandlung bei $-80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-196 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für 2 h unterzogen und im Anschluss lichtmikroskopisch und röntgenographisch hinsichtlich des vorliegenden RA-Anteils untersucht. Wie in Abbildung 57 a zu erkennen, wird durch ein Tiefkühlen bei $-80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ eine partielle Martensitbildung im interdendritischen Raum in ehemaligen RA-Bereichen induziert, was sich auch im gemessenen RA-Gehalt bemerkbar macht. Gemäß Tabelle 20 halbiert sich der RA-Gehalt nach dieser Behandlung von $25 \pm 6 \text{ Vol.-%}$ auf $12 \pm 2 \text{ Vol.-%}$. Auch die im AQ-Zustand vorliegenden Mikrorisse in RA-nahen Bereichen können nicht mehr beobachtet werden. Ein Tiefstkühlen bei $-196 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hat hingegen keinen merklichen Einfluss auf das Gefüge und den vorliegenden RA-Gehalt. Dieser bleibt mit $10 \pm 3 \text{ Vol.-%}$ auf dem Niveau nach dem Unterkühlen auf $-80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und ändert sich nur unwesentlich, was sich auch im Gefüge erkennen lässt (s. Abbildung 57 b). Somit lässt sich festhalten, dass auch nach einer ZSA mit optimalen Austenitisierungsparametern kein homogen martensitisches, sondern ein zweiphasiges Gefüge bestehend aus Martensit und interdendritischen RA-Inseln eingestellt wird.

Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Karbidausscheidung und die martensitische Umwandlung

Die Einstellung der bisher beschriebenen Gefügezustände erfolgte ausschließlich im Rahmen von Wärmebehandlungsexperimenten im Labormaßstab in einem horizontalen Vakuum-Rohrofen (s. Abschnitt 4.3.1). Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, geht aus den bisherigen Untersuchungen hervor, dass mit Hilfe der entwickelten zweistufigen Austenitisierung ein karbid- und δ -ferritfreies Gefüge eingestellt werden kann. Folglich stellen die im Labor generierten Gefügebildungen den Zielzustand dar, den es auf industrielle Maßstäbe zu übertragen gilt. Im Hinblick auf die Übertragbarkeit der im Labormaßstab durchgeführten Wärmebehandlung stellt das Härten bzw. die zur martensitischen Härtung verwendete Abkühlgeschwindigkeit eine wichtige Größe dar, die allerdings in den bisherigen Untersuchungen nicht berücksichtigt wurde. Bislang erfolgte das Härten nach der Austenitisierung grundsätzlich durch rasches Abschrecken in Öl und damit mit einer extrem hohen Abkühlgeschwindigkeit. Bei industriellen Wärmebehandlungen in Vakuum-Öfen erfolgt die martensitische Härtung zumeist nicht über eine Ölabschreckung, sondern durch Beaufschlagung eines Gasdrucks, der je nach verwendeter Prozessanlage variiert. Um zu prüfen, ob der im Labor eingestellte Gefügezustand in die industrielle Praxis übertragen werden kann, wurde die entwickelte zweistufige Austenitisierung ($1200 \text{ }^{\circ}\text{C}/30 \text{ min}/\text{FC} + 1100 \text{ }^{\circ}\text{C}/60 \text{ min}$) im Rahmen von industriellen Wärmebehandlungen im Vakuum-Härteofen unter Verwendung von verschiedenen Abschreckdrücken bzw. $t_{8/5}$ -Zeiten durchgeführt und anschließend das Gefüge hinsichtlich der Präsenz von Karbiden, δ -Ferrit und RA charakterisiert. Parallel dazu wurden die Wärmebehandlungen mittels Dilatometrie im Labormaßstab simuliert, um so den Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Lage der Temperaturen der martensitischen Umwandlung (M_S und M_F) zu ermitteln.

Abbildung 58 zeigt lichtmikroskopische Gefügebildungen des Stahls GX30 nach industriell durchgeführter zweistufiger Austenitisierung unter Verwendung eines Abschreckgasdrucks von 1,2 bar, 3,5 bar und 5,8 bar und einer Tiefkühlbehandlung bei $-80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für 2 h (CT). Wie in Abbildung

58 a zu erkennen, stellt sich bei einer Abschreckung mit einem Gasdruck von 1,2 bar bzw. mit einer $t_{8/5}$ -Zeit von 196 s ein überwiegend martensitisches Gefüge ohne δ -Ferrit, aber dafür mit interdendritischem RA ein. Dieses Gefüge korreliert bei erster Betrachtung gut mit dem im Labormaßstab eingestellten Gefüge in Abbildung 57, in dem ebenfalls RA-Inseln nach einer CT-Behandlung bei -80 °C für 2 h innerhalb der martensitischen Matrix vorliegen. Allerdings fällt bei näherer Betrachtung auf, dass neben Martensit und RA eine ausgeprägte Belegung von Korngrenzen vorliegt, an denen die Bildung von interkristallinen Spalten bzw. Rissen beobachtet werden kann. Diese verschwinden erst durch Erhöhung des Gasdrucks auf 5,8 bar bzw. durch die Verringerung der $t_{8/5}$ -Zeit auf 82 s. Unter diesen Abkühlbedingungen stellt sich eine überwiegend martensitische Matrix mit RA-Inseln im interdendritischen Raum ohne Korngrenzkarbide ein (s. Abbildung 58 c). In Abbildung 59 ist das Gefüge des Stahls nach dem Härten (+CT) mit einer $t_{8/5}$ -Zeit von 82 s vergrößert dargestellt. Dort ist zudem neben der martensitischen Matrix auch die Präsenz von sehr kleinen δ -Ferritkörnern innerhalb der RA-Inseln zu erkennen, was gut mit dem unter Laborbedingungen eingestellten Gefüge in Abbildung 57 übereinstimmt.

In Tabelle 21 sind demgegenüber die gemäß Abschnitt 4.3.2 mittels Dilatometrie ermittelten globalen Umwandlungstemperaturen im Stahl GX30 aufgelistet. Wie dort zu entnehmen, beginnt mit Erreichen der A_{C1} -Temperatur die α - γ -Umwandlung bei 805 ± 3 °C und endet mit Erreichen der A_{C3} -Temperatur bei 924 ± 16 °C. Wird der Stahl von $T_H = 1100$ °C nach zweistufiger Austenitisierung mit einer $t_{8/5}$ -Zeit von 196 s abgeschreckt, so beginnt die martensitische Umwandlung der austenitischen Matrix bei 214 ± 12 °C und endet mit Erreichen von M_F bei -53 ± 14 °C (s. Tabelle 21). Durch Verringern der $t_{8/5}$ -Zeit auf 98 s verschieben sich M_S und M_F zu geringeren Werten ($M_S = 203 \pm 8$ °C ; $M_F = -95 \pm 7$ °C), was einen höheren Lösungszustand der austenitischen Matrix an LE indiziert. Diese Tendenz setzt sich durch weiteres Erhöhen der Abschreckgeschwindigkeit fort, so dass bei $t_{8/5} = 82$ s die M_S -Temperatur auf 163 ± 6 °C und die M_F -Temperatur auf -116 ± 13 °C abfällt. Im Vergleich dazu, beginnt nach KEA bei $T_{AUS} = 1050$ °C und einer $t_{8/5}$ -Zeit von 309 s die martensitische Umwandlung bei deutlich höheren Temperaturen. Die M_S - und M_F -Temperatur von 191 ± 12 °C bzw. -62 ± 8 °C indiziert, dass nach KEA bei 1050 °C für 30 min die martensitische Umwandlung durch Tiefkühlen bei -80 °C abgeschlossen wird.

5.1.5 Mechanische Eigenschaften

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der Referenzstähle GX20 und GX40 im Vergleich zum neu entwickelten Stahl GX30 wurden wie im Abschnitt 4.3.4 beschrieben diverse mechanische Prüfungen durchgeführt. Diese dienten einerseits zur Ermittlung der Makrohärte in Abhängigkeit der Austenitisierungsbehandlung bzw. der Anlasstemperatur (Härte-Anlass-Verhalten) und andererseits zur Untersuchung der Schlagzähigkeit und Dauerfestigkeit unter dauerhaft zyklischer Belastung. Die aus diesen Versuchen ermittelten Ergebnisse werden im nachfolgenden Abschnitt vorgestellt.

Härte nach einfacher Austenitisierung

In Abbildung 60 a, c und e sind die ermittelten Härten der Stähle GX20, GX40 und GX30 in Abhängigkeit von T_{AUS} nach konventionell einfacher Austenitisierung (1050 °C/30 min, KEA) graphisch

dargestellt. Die dazugehörigen Werte sind in Tabelle 22 zusammengefasst. Wie aus Abbildung 60 zu entnehmen, variieren die Härten je nach Austenitisierungs- bzw. Härtetemperatur und Tiefkühlbehandlung in allen Stählen, wobei sich in den Stählen GX40 und GX30 die deutlichsten Unterschiede einstellen. Im Stahl GX20 ist dies weniger der Fall. Wie in Abbildung 60 a zu sehen, lässt sich in diesem unabhängig von der gewählten Austenitisierungstemperatur eine nahezu gleiche Ansprunghärte generieren. Sie liegt sowohl nach dem Härten von $T_{\text{AUS}} = 1050 \text{ °C}$, als auch von $T_{\text{AUS}} = 1200 \text{ °C}$ bei $600 - 620 \text{ HV}_{10}$. Ein Tiefkühlen auf -80 °C bzw. -196 °C bewirkt einen weiteren Härteanstieg um $30 - 60 \text{ HV}_{10}$, was mit der im Abschnitt 5.1.4 beobachteten partiellen Umwandlung von RA in Martensit im interdendritischen Raum korreliert. Abbildung 60 b verdeutlicht die Abnahme des RA-Gehaltes im Stahl GX20 infolge einer Tiefkühlbehandlung bei -80 °C bzw. -196 °C .

Für den Stahl GX40 zeigt sich in Abbildung 60 c, dass die Härteunterschiede deutlich größer ausfallen als im Stahl GX20. Hier lässt sich mit steigender T_{AUS} ein nahezu linearer Abfall der Ansprunghärte von $633 \pm 7 \text{ HV}_{10}$ bei $T_{\text{AUS}} = 1050 \text{ °C}$ auf $495 \pm 27 \text{ HV}_{10}$ bei $T_{\text{AUS}} = 1200 \text{ °C}$ erkennen. Gleichzeitig steigt der RA-Gehalt nahezu proportional auf ein Maximum von $51 \pm 2 \text{ Vol.-%}$ an (s. Abbildung 60 d), was mit der im Abschnitt 5.1.4 beschriebenen Auflösung von Cr-reichen eutektischen Karbiden bei 1200 °C zu erklären ist. Bedingt durch den höheren RA-Gehalt, fällt auch der Einfluss des Tiefkühlens in diesem Stahl entsprechend größer aus. So lässt sich beispielsweise der RA-Gehalt durch Tiefkühlen auf $21 \pm 1 \text{ Vol.-%}$ bis $17 \pm 1 \text{ Vol.-%}$ reduzieren, was je nach AQ-Zustand zu einem Härtezuwachs von $50 - 100 \text{ HV}_{10}$ führt. Nach dem Austenitisieren bei 1200 °C und anschließendem Tiefkühlen bei -80 °C und -196 °C beträgt die maximale Härte $643 \pm 6 \text{ HV}_{10}$ und ist somit im Vergleich zu der nach konventioneller Austenitisierung bei 1050 °C und Tiefkühlen bei -80 °C eingestellten Härte von $688 \pm 7 \text{ HV}_{10}$ um 45 HV_{10} geringer.

In Abbildung 60 e und f sind demgegenüber die Härten und RA-Anteile des neu entwickelten Stahls GX30 dargestellt. Wie in Abbildung 60 e zu erkennen, führt auch hier eine Austenitisierung bei $T_{\text{AUS}} > 1050 \text{ °C}$ zu einem deutlichen Härteverlust. Allerdings tritt dieser im Vergleich zum Stahl GX40 bereits durch eine Erhöhung um 50 K ein. So zeigt sich, dass durch Erhöhen von T_{AUS} von 1050 °C auf 1100 °C die Ansprunghärte von $586 \pm 13 \text{ HV}_{10}$ um ungefähr 125 HV_{10} auf $460 \pm 11 \text{ HV}_{10}$ abfällt. Gleichzeitig steigt der RA-Gehalt von $14 \pm 3 \text{ Vol.-%}$ auf $56 \pm 2 \text{ Vol.-%}$ extrem an (s. Abbildung 60 f), was die beobachtete Korrelation zwischen Härteabnahme und erhöhtem RA-Anteil bestätigt. Eine Erhöhung von T_{AUS} beeinflusst die Ansprunghärte hingegen nur marginal. Sie bleibt im Rahmen der Standardabweichung auf einem konstanten Niveau, wohingegen der RA-Anteil zugunsten eines steigenden δ -Ferrit-Anteils abnimmt. Ein Tiefkühlen hat hier einen deutlichen Effekt auf die Härte. Wie in Abbildung 60 e zu sehen, steigt nach einem Tiefkühlen bei -80 °C und -196 °C die Härte, je nach gewählter Austenitisierungstemperatur, zwischen 80 HV_{10} ($T_{\text{AUS}} = 1050 \text{ °C}$) und 190 HV_{10} ($T_{\text{AUS}} > 1100 \text{ °C}$). Die maximale Härte wird nach konventioneller Austenitisierung bei 1050 °C eingestellt und beträgt $666 \pm 8 \text{ HV}_{10}$. Nach dem Härten von 1200 °C liegt sie nur noch bei $633 \pm 10 \text{ HV}_{10}$ bei einem RA-Anteil von $6 - 10 \text{ Vol.-%}$.

Härte nach zweistufiger Austenitisierung

Um zu prüfen, ob die neu entwickelte zweistufige Austenitisierung (ZSA) die Einstellung der geforderten Zielhärte von mindestens 600 HV_{10} erlaubt, wurden die Härten des Stahls GX30 analog zu den

Härteprüfungen nach KEA im gehärteten Zustand nach ZSA (+CT) mit optimalen Austenitisierungsparametern (1200 °C/0,5 h/FC + 1100 °C/1 h/Ölabschreckung) gemessen. Diese sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Wie zu erkennen, liegt nach gestufter Austenitisierung die Ansprunghärte mit 553 ± 22 HV10 in etwa auf dem Niveau der Ansprunghärte nach einer KEA bei 1050 °C (s. Abbildung 60 e). Durch eine nachfolgende Tiefkühlbehandlung bei -80 °C für 2 h steigt die Härte auf 645 ± 23 HV10 und damit deutlich an. Nach dem Tiefstkühlen bei -196 °C bleibt die Härte auf einem vergleichbaren Niveau, bewirkt daher keine weitere Härtesteigerung.

Härte-Anlass-Verhalten

Zur Untersuchung des Härte-Anlass-Verhaltens erfolgten Härtemessungen der betrachteten Stähle nach dem Härten (+CT) mit KEA (GX20, GX40) und ZSA (GX30) und Anlassen bei Temperaturen von 180 °C bis 600 °C für 4 h. Die daraus ermittelten Härte-Anlass-Kurven sind in Abbildung 61 dargestellt. Die dazugehörigen Werte sind aus Tabelle 24 zu entnehmen. Wie in Abbildung 61 zu sehen, kommt es in allen Stählen ausgehend vom CT-Zustand zu einer Abnahme der Härte mit steigender Anlasstemperatur bis 300 °C. Ein Anlassen in dem für Messerstähle interessanten Temperaturbereich von 180 °C bis 220 °C führt dabei zu einem Härteverlust von 30-60 HV10, so dass sich Härten von 616 ± 9 HV10 bzw. 617 ± 10 HV10 (GX20, GX30) und 627 ± 8 HV10 (GX40) einstellen. Ein Anlassen bei höheren Temperaturen hat bei den Stählen GX20 und GX30 zur Folge, dass die Härte weiter abnimmt und die anvisierte Zielhärte von 600-650 HV10 nicht mehr erreicht wird. So liegt die Härte nach einem Anlassen bei 300 °C nur noch bei 589 ± 7 HV10 (GX20) 548 ± 8 HV10 (GX30). Ein Anlassen bei Temperaturen oberhalb von 400 °C wirkt sich hingegen positiv auf die Härte aus. In allen Stählen findet bei diesen Temperaturen eine Härtesteigerung statt, die mit Erreichen des Sekundärhärtemaximums (SHM) bei einer Anlasstemperatur von 500 °C maximal wird. Das SHM ist in Abbildung 61 durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet. Durch diesen Härtezuwachs können auch bei höheren Anlasstemperaturen im Bereich des SHM (480 °C - 520 °C) Härtewerte im Bereich der geforderten Zielhärte eingestellt werden. Bezogen auf den Stahl GX40 wird die Zielhärte beim Anlassen im SHM sogar um 100 HV10 übertroffen. Allerdings ist davon auszugehen, dass der Härtezuwachs aus der Ausscheidung von Cr-Mo-haltigen Karbiden bzw. Nitriden resultiert, die im Sinne einer maximalen Korrosionsbeständigkeit möglichst vermieden werden sollte. Demnach erscheint ein Anlassen im Temperaturbereich des SHM bei den hier betrachteten Stählen nicht zielführend (s. Abschnitt 5.1.7).

Schlagzähigkeit und Schwingfestigkeit

Zur Untersuchung des Einflusses der Austenitisierungsbehandlung und des Karbidgehalts auf die Schlagzähigkeit und Schwingfestigkeit der untersuchten Stähle, wurden Schlagbiegeversuche sowie Dauerschwingversuche unter einachsiger zyklischer Belastung durchgeführt. Dabei wurden alle Stähle im konventionell gehärteten (+CT) und niedrig angelassenen Zustand nach einfacher Austenitisierung bei 1050 °C für 30 min (QT220, KEA) und zudem der neu entwickelte Stahl GX30 nach zweistufiger Austenitisierung mit den optimalen Parametern (1200 °C/0,5 h/FC + 1100 °C/1 h/Ölabschreckung) geprüft (QT220, ZSA). Zur Definition der optimalen Anlasstemperatur, welche die Einstellung einer

maximalen Schlagzähigkeit erlaubt, wurde der Stahl GX30 nach ZSA in verschiedenen Anlasszuständen geprüft. Die Anlasstemperatur variierte dabei von 180 °C bis 220 °C bei einer konventionellen Anlassedauer von 4 h.

Die aus den Versuchen ermittelten Werte der Schlagarbeit sowie der erreichten Lastzyklen bis zum Bruch sind in Tabelle 25 zusammengefasst. Abbildung 62 zeigt zudem die Schlagarbeit der untersuchten Stähle im Vergleich. Wie dort ersichtlich, weichen die Schlagarbeiten je nach angewandeter Austenitisierungsbehandlung und des vorliegenden Karbidanteils stark voneinander ab. Nach konventioneller Austenitisierung weist der nahezu karbidfreie Stahl GX20 mit 17 ± 7 J die höchste Schlagarbeit auf. Die in diesem Zustand höherkarbidhaltigen Stähle GX40 und GX30 (8-10 Vol.-% Karbide) erreichen hingegen nur Schlagarbeiten von lediglich 5 ± 3 J bzw. 8 ± 3 J (s. Tabelle 25), was eine deutlich geringere Schlagzähigkeit indiziert. Nach zweistufiger Austenitisierung lässt sich diese signifikant steigern. Wie in Abbildung 62 zu sehen, liegt die verbrauchte Schlagarbeit des Stahls GX30 im gestuft-austenitisierten Zustand bei 117 ± 23 J und damit um den Faktor 14 höher als nach einer KEA bei 1050 °C für 30 min. Diese Schlagarbeit wird auch nach Variation der Anlasstemperatur zwischen 180 °C und 220 °C ermittelt, so dass ein Anlassen in diesem Temperaturbereich keinen negativen Einfluss auf die Schlagzähigkeit hat. Im Hinblick auf die Dauerschwingfestigkeit verdeutlichen die Ergebnisse der Dauerschwingversuche den Einfluss der Wärmebehandlung auf die Zähigkeit. Wie aus Tabelle 25 zu entnehmen, versagt der hochkarbidhaltige Stahl GX40 nach konventioneller Wärmebehandlung unter zyklischer Belastung nach einer Lastzyklenzahl von 662.060. Der nach gleicher Wärmebehandlung nahezu karbidfreie Stahl GX20 ist hingegen mit 1.980.000 Lastwechseln nahe des Bereichs der Dauerfestigkeit ($N = 2.000.000$), der ansonsten nur vom Stahl GX30 nach zweistufiger Austenitisierung erreicht wird. Dieser zeigte auch nach einer Lastzyklenzahl $> 2.000.000$ keine makro- und mikroskopischen Schädigungen, so dass er per Definition in diesem Zustand als „dauerfest“ deklariert werden kann.

5.1.6 Fraktographie

Zur Ermittlung des Bruchverhaltens der Stähle in Abhängigkeit des Austenitisierungszustands, erfolgten fraktographische Untersuchungen an geprüften Proben nach Dauerschwing- und Schlagbiegeversuchen. Abbildung 63 zeigt in diesem Kontext zunächst stereo- und lichtmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen der Referenzstähle GX20 und GX40 (QT220, KEA) nach Durchführung der beschriebenen Dauerschwingversuche. Dort lassen sich in beiden Stählen überwiegend Spaltbruchflächen erkennen, welche typisch für ein sprödes Bruchverhalten sind. Wie Abbildung 63 c-d zeigt, weist insbesondere der Stahl GX40 ausschließlich glatte Bruchflächen und z.T. Fragmente einzelner Körner auf, die in dieser Form im Stahl GX20 nicht vorliegen. Anhand von Gefügeuntersuchungen lässt sich feststellen, dass das spröde Bruchverhalten beider Stähle aus der Belegung von Korngrenzen mit Karbiden resultiert. Wie in Abbildung 63 f eindeutig zu erkennen, begünstigen diese Karbide unter mechanischer Belastung das interkristalline Risswachstum entlang von Korngrenzen und sind daher der wesentliche Grund für das beobachtete Bruchbild. Für den Stahl GX20 zeigt sich allerdings auch, dass bei geringerer Belegung von Korngrenzen das Risswachstum nicht ausschließlich interkristallin, sondern z.T. auch transkristallin stattfindet (s. Abbildung 63 e). Daraus folgt, dass

der Stahl trotz der Präsenz von Korngrenzbelegungen zu gewissen Anteilen duktil versagt, was die im Abschnitt 5.1.5 beschriebene höhere Schlagzähigkeit und Dauerschwingfestigkeit erklärt.

In Abbildung 64 sind im Vergleich dazu die Bruchflächen von getesteten Schlagbiegeproben des Stahls GX30 dargestellt. Darin sind zur Untersuchung des Einflusses der Austenitisierungsbehandlung auf das Bruchverhalten die Bruchflächen einer konventionell- und einer gestuft-austenitisierten Probe gegenübergestellt. Wie in Abbildung 64 a ersichtlich, zeigt die konventionell austenitisierte Probe keine plastische Verformung und versagt infolge der Belegung von Korngrenzen spröde (s. Abbildung 64 c). Im Gegensatz dazu, weist die gestuft-austenitisierte Probe eine ausgeprägte plastische Verformung im Randbereich auf, die die wesentlich höhere Duktilität des Stahls indiziert (s. Abbildung 64 b). Der Grund für die höhere Duktilität lässt sich aus der mikrostrukturellen Untersuchung des Gefüges ermitteln. Wie Abbildung 64 d zeigt, erfolgt das Risswachstum in diesem Zustand nicht wie im konventionell gehärteten Zustand überwiegend interkristallin, sondern vermehrt transkristallin und somit durch einzelne Körner. Wie in Abbildung 64 d zu sehen, propagieren diese unregelmäßig und spalten sich z.T. in kleinere Sekundärrisse auf, die nach einer bestimmten Weglänge innerhalb des Kornes stoppen (s. Pfeilmarkierung in Abbildung 64 d). Dabei fällt auf, dass das Risswachstum vor allem durch die Anwesenheit von RA gehemmt wird. Wie in Abbildung 64 d zu sehen, stoppt der Riss im Bereich einer stabilen RA-Insel, die sich in unmittelbarer Nähe zu größeren RA-Bereichen befindet, in denen sich die Bildung einzelner Martensitlanzetten beobachten lässt. Abbildung 65 zeigt den Rissstopp im Bereich der Risspitze und die RA-Bereiche in vergrößerter Darstellung.

Im Hinblick auf das Bruchbild zeigt Abbildung 64 f, dass die Anwendung der ZSA nicht zu glatten Spaltbruchflächen gemäß Abbildung 64 e, sondern zu einer Mischform aus duktilem und sprödem Bruch führt. Dadurch stellen sich an den Korngrenzen feine Wabenstrukturen bzw. Wabenfacetten ein (s. Markierungen in Abbildung 64 f). In Abbildung 66 sind die Bereiche des duktilen Wabenbruchs und die Spaltbruchflächen innerhalb des quasi-Spaltbruchs zur Verdeutlichung in höherer Vergrößerung dargestellt.

5.1.7 Korrosionsverhalten

Aus potentiodynamischen Polarisations tests sollten Erkenntnisse zur globalen Beständigkeit gegen Lochkorrosion in Abhängigkeit des Wärmebehandlungszustands der Stähle gewonnen werden. Wie in Abschnitt 4.3.5 beschrieben, wurden dafür anhand von Polarisationsversuchen in einer elektrochemischen Zelle Stromdichte-Potential-Kurven (SPK) ermittelt, aus denen das Durchbruch- und Repassivierungspotential (U_D und U_R) ermittelt werden konnte. Die nachfolgend dargestellten SPK der jeweiligen Zustände stellen die Mittelwerte von mindestens fünf Messungen dar. Aus Übersichtgründen wurde auf die Darstellung der Einzelkurven verzichtet. Die gemessenen Mittelwerte für U_D und U_R sind aus Tabelle 26 zu entnehmen.

Stromdichte-Potential-Kurven

Abbildung 67 zeigt die SPK des Stahls GX20 im konventionell gehärtet und angelassenen Zustand (QT200 (+CT)), im Zustand QT500 sowie im abgeschreckten Zustand nach einer Austenitisierung

bei 1200 °C für 30 min (Ölabschreckung). Wie in Abbildung 67 zu sehen, verschieben sich durch ein Anlassen im SHM bei 500 °C sowohl U_D , als auch U_R zu deutlich geringeren Werten. Liegt U_D bei einer konventionellen Anlasstemperatur bei 200 °C noch bei 45 ± 17 mV/Kalomel, so verringert es sich nach einem Anlassen im SHM auf -202 ± 25 mV/Kalomel. Gleichzeitig reduziert sich U_R von -181 ± 38 mV/Kalomel zu -430 ± 2 mV/Kalomel. Durch die Auflösung der geringfügig vorhandenen Karbidausscheidungen im Stahl GX20 lässt sich sein Korrosionswiderstand leicht steigern. Wie Abbildung 67 zeigt, verschiebt sich im Falle einer Austenitisierung bei einer Temperatur von 1200 °C für 30 min U_D um etwa 50 mV/Kalomel von 45 ± 17 mV/Kalomel zu 98 ± 38 mV/Kalomel.

Für den Stahl GX40 mit höherem Karbidgehalt zeigen die SPK eine ähnliche Tendenz mit steigender Anlasstemperatur (s. Abbildung 68). Allerdings liegt hier U_D mit 4 ± 26 mV/Kalomel bereits bei einer Anlasstemperatur von 220 °C um den Faktor 10 unterhalb des Stahls GX20. Demnach weist der Stahl nach konventioneller Wärmebehandlung trotz des global höheren Cr- und Mo-Gehalts von 15 Ma.-% und 1 Ma.-% eine geringere Beständigkeit gegen Lochkorrosion auf, als der Stahl GX20 mit 14 Ma.-% Cr. Durch Anlassen bei 500 °C verschieben sich U_D und U_R analog zum Stahl GX20 und es stellen sich annähernd gleiche Potentiale ein. Ein Auflösen aller Karbide wirkt sich im Stahl GX30 positiver auf die Korrosionsbeständigkeit aus. Wie in Abbildung 68 zu sehen, steigt U_D nach einer Austenitisierung bei 1200 °C von ursprünglich 4 ± 26 mV/Kalomel auf 319 ± 63 mV/Kalomel und liegt damit deutlich oberhalb des maximalen Durchbruchpotentials des Stahls GX20. Gleiches gilt für das Repassivierungspotential, das mit -286 ± 37 mV/Kalomel ebenfalls erkennbar positivere Werte annimmt.

Für den neu entwickelten Stahl GX30 geht aus Abbildung 69 hervor, dass er, unabhängig von der Austenitisierungsbehandlung, eine höhere Beständigkeit gegen Lochkorrosion gegenüber den Referenzstählen aufweist. Wie aus Tabelle 26 zu entnehmen, liegen U_D und U_R bereits nach konventionell einfacher Austenitisierung bei 1050 °C für 30 min mit 284 ± 75 mV/Kalomel bzw. -301 ± 7 mV/Kalomel um den Faktor 7 bis 70 oberhalb der Stähle GX20 und GX40. Durch Anwendung der zweistufigen Austenitisierung und der damit einhergehenden Karbidauflösung, verschieben sich U_D und U_R zu noch höheren Werten ($U_D = 423 \pm 17$ mV/Kalomel ; $U_R = -244 \pm 3$ mV/Kalomel). Demzufolge weist der Stahl GX30 nach ZSA das höchste Durchbruchpotential und dementsprechend die höchste Beständigkeit gegen Lochkorrosion der betrachteten Stähle auf (s. Abbildung 70). Ein Anlassen bei 500 °C im Bereich des SHM wirkt sich allerdings auch nach ZSA-Behandlung negativ auf die Lage von U_D und U_R aus, wenngleich die Potentiale mit 156 ± 19 mV/Kalomel bzw. -285 ± 12 mV/Kalomel immer noch deutlich oberhalb der Referenzstähle liegen (s. Tabelle 26).

Gefügecharakterisierung nach dem Korrosionsangriff

Im Anschluss an die Aufnahme der SPK wurden die Lochkorrosionserscheinungen hinsichtlich ihrer Form und Lage im Gefüge in Relation zum Austenitisierungs- und Anlasszustand weiterführend charakterisiert. Dafür wurden von geprüften Proben metallographische Querschliffe erzeugt und diese mittels REM analysiert. Da sich bezüglich der Form und Lage der Löcher im konventionell wärmebehandelten Zustand mit KEA bei 1050 °C kaum Unterschiede zwischen den Stähle ergaben, beschränkt sich die nachfolgende Beschreibung der Lochkorrosion aus Übersichtsgründen auf Proben des Stahls GX30 in den Zuständen QT220 (KEA), QT500 (KEA) und QT220 (ZSA).

In Abbildung 71 a-b ist die Mikrostruktur nach dem Korrosionsangriff im konventionell gehärteten Zustand nach einer KEA bei 1050 °C für 30 min und Anlassen bei niedriger Temperatur dargestellt (QT220, KEA). Darin ist zu erkennen, dass sich Löcher auf der Oberfläche und Hohlräume im Bulkmaterial bilden. So wird bei näherer Betrachtung deutlich, dass sich die Korrosion entlang von Korngrenzkarbiden interkristallin in Richtung Kern fortsetzt, welche eindeutige Merkmale des Mechanismus der interkristallinen Korrosion darstellen (s. Abbildung 71 b). Die Karbide sind im Vergleich zur Matrix chemisch stabiler und verbleiben in den Hohlräumen. Im Vergleich dazu, bilden sich in der gestuft-austenitisierten (karbidfreien) Probe (QT220, KEA) „birnenförmige“ Löcher aus, Anzeichen einer interkristallinen Korrosion. Vielmehr deuten sich hier Unterschiede im lokalen Materialabtrag zwischen dendritischen Bereichen und dem interdendritischem Raum an, die sich anhand des unterschiedlichen Kontrasts differenzieren lassen (s. Abbildung 71 d). Der dendritische Raum (DR) weist aufgrund des geringeren Lösungszustand der Elemente Cr und Mo einen geringeren Korrosionswiderstand als der Cr-Mo-angereicherte interdendritische Raum (IR) auf und erscheint daher im geätzten Zustand heller. Wird der Stahl nach der ZSA nicht im Niedertemperaturbereich sondern im SHM bei 500 °C angelassen, so bilden sich ebenfalls „birnenförmige“ Löcher, allerdings mit unregelmäßiger Kontur aus (s. Abbildung 71 e). Dabei zeigt sich bei näherer Betrachtung, dass in diesem Zustand die Korrosion in Form einer partiellen Auflösung der Matrix zwischen einzelnen Martensitlanzetteln und in der Nähe von sehr kleinen Ausscheidungen ($< 1 \mu\text{m}$) stattfindet (s. Pfeilmarkierung in Abbildung 71 f).

5.1.8 Herstellung und Prüfung des Demonstratorwerkzeugs

Zur Untersuchung des Verschleißwiderstands des neu entwickelten Stahls GX30 nach zweistufiger Austenitisierung fertigte die Fa. Nordischer Maschinenbau Rudolf Baader GmbH Co. KG eine Separationstrommel (kurz: Separatortrommel), die im Rahmen eines Feldversuchs in der industriellen Lebensmittelverarbeitung unter Realbedingungen getestet wurde. Diese ist in Abbildung 72 dargestellt. Seitens des Herstellers konnte der Stahl gemäß des üblichen Fertigungsprozesses verarbeitet werden. Probleme, die fertigungstechnische Änderungen nach sich gezogen hätten, traten nicht auf. Der Feldversuch fand bei einer Firma der fleischverarbeitenden Industrie statt, in der die Trommel in einer Separieranlage zum Schneiden und Separieren von unerwünschten Bestandteilen, wie z.B. Knochen und/oder Sehnen, in tierischen Lebensmitteln eingesetzt wurde. Der Zeitraum des Feldversuchs betrug sechs Monate.

Zur Bewertung des im Betrieb auftretenden Oberflächenverschleißes der Trommel erfolgten vor und nach dem Feldversuch qualitative Topologieuntersuchungen der Trommeloberfläche mit besonderem Augenmerk auf die Beschaffenheit der in Abbildung 72 dargestellten Bohrungs- bzw. Schneidkanten. Dafür wurden mittels ambulanter Metallographie unter Verwendung von Celluloseacetat-Folien Repliken der Oberfläche erzeugt, die im Anschluss lichtmikroskopisch hinsichtlich der auftretenden Verschleißmechanismen untersucht wurden (s. Abschnitt 4.3.6). Die abschließende Bewertung des Verschleißes erfolgte durch den Abgleich der Oberflächen- und Schneidkantentopologie vor und nach dem Feldversuch sowie im Vergleich zu konventionell wärmebehandelten Trommeln aus den Referenzstählen GX20 und GX40 mit vergleichbarer Standzeit.

Da bei Verschleißuntersuchungen das Verschleißsystem ganzheitlich zu betrachten ist, fanden analog zum Trommelverschleiß Untersuchungen hinsichtlich des Verschleißes des Gegenkörpers statt. Wie im Abschnitt 4.3.6 beschrieben, handelt es sich dabei um eine Messerklinge (Abstreifer) aus dem Messerstahl X46Cr13 (1.4034), die zur Befreiung von oberflächlichen Rückständen mit einem Druck von 20 bar auf die Separatortrommel gepresst wird. Da der Materialabtrag nicht explizit gemessen werden konnte, erfolgten auch in diesem Fall eine qualitative Beurteilung des Abstreiferverschleißes anhand von fraktographischen und Gefügeuntersuchungen mittels Stereo- und Lichtmikroskopie.

Oberflächenbeschaffenheit der Separatortrommel

In den Abbildungen 73 und 74 sind die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Oberflächenrepliken im Bereich der Schneidkante innerhalb der Separatortrommel vor und nach dem Feldversuch dargestellt. Da sich die Oberflächenbeschaffenheit vor dem Einsatz zwischen den Stählen nicht nennenswert unterscheidet, wird aus Übersichtgründen die Oberfläche lediglich am Beispiel des Stahls GX30 beschrieben. Wie in Abbildung 73 zu erkennen, weisen die Schneidkanten im Ausgangszustand keine erkennbare Vorschädigung auf. Sie zeigen eine glatte, scharfkantige Kontur ohne Mikrorisse oder -ausbrüche. Lediglich im Stegbereich lassen sich feine Schleifriefen erkennen, die für den Schneidprozess allerdings unerheblich sind.

Nach dem Einsatz weisen alle Trommeln Schädigungen der Schneidkanten auf, die allerdings je nach Werkstoff unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Wie in Abbildung 74 a zu sehen, weist die Trommel aus dem Stahl GX20 eine teilweise Fragmentierung der Schneidkante auf, die dazu führt, dass sich der Bohrungsdurchmesser vergrößert. Die Bohrung wird dementsprechend aufgeweitet (s. Pfeilmarkierung). Die glatten Bruchkanten indizieren ein Versagen durch Sprödbbruch, was mit den Ergebnissen der Dauerschwingversuche korreliert (s. Abschnitt 5.1.6). Im Stegbereich zwischen den Bohrungen sind hingegen vereinzelt Riefen zu erkennen, die auf den Mechanismus des Mikrospanens hindeuten (s. Abbildung 74 b). Die Oberfläche der Trommel aus dem Stahl GX40 zeigt demgegenüber deutlichere Verschleißerscheinungen. Hier lassen sich sowohl zwischen, als auch entlang der Schneidkante Furchen und zerrüttete Bereiche erkennen, die als Anzeichen für die Verschleißmechanismen Mikrospanen und Mikrobrechen gewertet werden können (s. Abbildung 74 d). Sie lassen sich auch im Bereich der Bohrungskante erkennen (s. Abbildung 74 c), wobei hier zudem ein Herausbrechen einzelner Körner zu erkennen ist, was gut mit dem bereits beschriebenen Sprödbbruchverhalten des Stahls korreliert (s. Abschnitt 5.1.6). Darüber hinaus lassen sich vereinzelt plastisch verformte Bereiche erkennen, so dass auch Anteile von Mikropflügen vorliegen.

Das Verschleißbild der Trommel aus dem neu entwickelten Stahl GX30 entspricht demgegenüber tendenziell dem der Trommel aus dem Stahl GX20, da hier nur wenige Riefen im Stegbereich beobachtet werden. Auch die Fragmentierung der Bohrungskante fällt analog zum Stahl GX20 deutlich schwächer aus (s. Abbildung 74 e-f). Auch sie weisen eine überwiegend glatte Bruchkante auf, was indiziert, dass auch in diesem Stahl Risse interkristallin wachsen und daher ein gewisser Sprödbbruchanteil bestehen bleibt (s. Abbildung 74 f). Im Gegensatz zu den beiden anderen Stählen kann hier auch eine leichte Kantenverrundung erkannt werden, was für eine höhere Duktilität des Stahls spricht (s. Abbildung 74 e).

Charakterisierung des Gegenkörpers

Wie bereits beschrieben, stellt im Tribosystem „Separatortrommel“ die Abstreiferklinge aus dem gering karbidhaltigen (< 2 Vol.-%) Messerstahl X46Cr13 (1.4034) den Gegenkörper dar. Die Klinge wird im gehärtet und angelassenen Zustand (QT480) eingesetzt und weist gemäß Tabelle 27 eine Härte von 546 ± 11 HV10 auf, die 50-100 HV10 unterhalb der Härte des Stahls GX30 liegt. Wie aus Abbildung 75 zu entnehmen, kommt es über den Versuchszeitraum zu einem signifikanten Materialabtrag an der Klingenseite und die Auflagefläche vergrößert sich. Weist die Klinge im Ausgangszustand eine Fläche von etwa 41 mm^2 auf (s. Abbildung 75 a, c), so liegt sie im verschlissenen Zustand bei etwa 400 mm^2 und ist damit um den Faktor 10 größer. Dabei bilden sich, wie auch schon auf der Trommeloberfläche beobachtet, auf der Kontaktseite der Klinge Furchungsriefen und zerrüttete Bereiche aus, die ebenfalls ein Fragmentieren des Materials infolge einer starken abrasiven Belastung hindeuten. Bei näherer Betrachtung zeigt sich eine Spanbildung im Randbereich der Klinge. Wie in Abbildung 76 dargestellt, kommt es sowohl oberhalb, als auch unterhalb der Kontaktfläche zur Bildung von „Materialüberwürfen“, in denen sich der Stahl über die Kontaktfläche hinweg plastisch einformt. Dazu lässt sich in diesen Bereich die Bildung von Mikrorissen erkennen, die orthogonal in die Oberfläche ins Material propagieren und dadurch den Abtrag des Spans begünstigen (s. Kreismarkierungen in Abbildung 76).

Qualitative Bewertung der Schneidleistung des Demonstrators

Seitens des Betreibers wurden die Lauf- und Materialeigenschaften der Separatortrommel aus dem neu entwickelten Stahl GX30 als durchweg positiv bewertet. So kam es innerhalb des Versuchszeitraums weder zu einer abnehmenden Schneidleistung, noch zu einer signifikanten Schädigung der Trommel infolge der mechanischen Beanspruchung. Auch konnten keine Korrosionserscheinungen nach dem Reinigungsprozesses oder durch den Kontakt mit chloridhaltigen Lösungen im Verarbeitungsprodukt identifiziert werden. Da die Schneidleistung auch nach Beendigung des Feldversuchs für die entsprechende Anwendung noch ausreichend und kein Stillstand der Prozessanlage erforderlich war, wurde seitens des Betreibers eine mögliche Verwendung der Trommel über die Laufzeit von sechs Monaten hinaus bestätigt. Vor diesem Hintergrund ist anzunehmen, dass durch Verwendung des Stahls GX30 (bei zweistufiger Austenitisierung) eine im Vergleich zu den Referenzstählen deutlich längere Standzeit und Lebensdauer realisiert werden kann, wenngleich die maximale Standzeit der Demonstratortrommel im Rahmen des durchgeführten Feldversuchs nicht bestimmt wurde.

5.2 Hochwarmfeste austenitische Stähle

In diesem Abschnitt werden die Untersuchungsergebnisse zum Teilbereich der hochwarmfesten austenitischen Stähle dargelegt. Hierbei liegt die metallkundliche Charakterisierung der neu entwickelten Co-freien Legierung 5Mo-2W im Vergleich zum hoch Co-legierten Stahl GX15CrNiCo21-20-20 (1.4957) im Fokus. Diese umfasst zum einen die Entwicklung der Mikrostruktur in Abhängigkeit der Wärmebehandlung und zum anderen die Ermittlung der mechanisch-tribologischen Eigenschaften bei erhöhter Temperatur. Darüber hinaus wird anhand von Matrixlegierungen der Einfluss der LE Co, W und Si auf das Verfestigungsverhalten untersucht. Als Grundlage der Mikrostrukturanalyse dienen dabei thermodynamische Berechnungen, aus denen sich die im thermodynamischen Gleichgewicht angestrebten Phasen in Abhängigkeit der Temperatur ableiten lassen. Sie werden als Einleitung in diesen Teilbereich nachfolgend vorgestellt.

5.2.1 Thermodynamische Berechnungen

In Abbildung 77 sind die auf Basis der Ist-Zusammensetzung der Stähle (s. Tabelle 10) berechneten Erstarrungssequenzen nach Scheil sowie die berechnete Stabilität der im Temperaturbereich von 600-1400 °C auftretenden Phasen dargestellt. Wie die Scheil-Simulationen in Abbildung 77 a und c zeigen, erfolgt in beiden Stählen mit Unterschreiten der Liquidustemperatur ($T_{\text{liq}} = 1320\text{-}1330$ °C, s. Tabelle 28) die Erstarrung primär austenitisch, bevor ab einem erstarrten Anteil von 40-50 Vol.-% γ die Ausscheidung von primären Nb-reichen Monokarbonitriden (MX) zu einem Gehalt von 1,3 Vol.-% (1.4957) bzw. 2,3 Vol.-% (5Mo-2W) erfolgen sollte. Mit weiterer Unterkühlung wird bei Temperaturen zwischen 1200 °C und 1230 °C im Stahl 1.4957 die Ausscheidung von etwa 1 Vol.-% Cr-reichen Mischkarbiden vom Typ $M_{23}C_6$ und im Stahl 5Mo-2W die Bildung von etwa 2 Vol.-% der CrMo-reichen intermetallischen Laves-Phase (η) vorhergesagt. Dies gilt auch für den Stahl 1.4957, wobei die Laves-Phase hier erst bei tieferen Temperaturen (1180 °C) und zu geringeren Gehalten (1 Vol.-%) vorliegen sollte. Zum Ende der Erstarrung wird für beide Stähle die Ausscheidung von karbidischen Verbindungen prognostiziert. Im Stahl 5Mo-2W sollte es sich dabei um Karbide des Typs $M_{23}C_6$ und im Stahl 1.4957 um Mo-reiche Karbide des Typs M_6C handeln.

Mit Erreichen der Solidustemperatur ist in beiden Stählen die Erstarrung bei einer Temperatur von 1224 °C (5Mo-2W) bzw. 1186 °C (1.4957) abgeschlossen, so dass die Bildung von Phasen nur noch im Festkörper stattfinden kann. Dabei sind Festkörperumwandlungen vor allem im Hinblick auf die Definition von optimalen Wärmebehandlungsparametern von Interesse. Wie bereits im Abschnitt 3.2.1 beschrieben, handelt es sich bei den betrachteten Stählen um aushärtende Güten, die ihre maximale Verschleißbeständigkeit durch eine sukzessive Wärmebehandlung erreichen. Wie im Abschnitt 3.2.1 beschrieben, wird der Referenzstahl 1.4957 nach konventioneller Wärmebehandlung im ersten Schritt einem Lösungsglühen bei $T_{\text{LG}} = 1180\text{-}1220$ °C mit anschließender Wasserabschreckung unterzogen. Danach erfolgt das Aushärten durch eine Warmauslagerung bei $T_A = 800\text{-}850$ °C für 4 h mit anschließender Abkühlung an Luft. Das Auslagern dient zur Induzierung der Ausscheidung feindispers verteilter Teilchen in der Matrix, die die Versetzungsbewegung behindern und dadurch einen Härte- und Festigkeitsanstieg generieren. Da die Wirkung der Ausscheidungshärtung maßgeblich von

der Auflösung von Phasen während des Lösungsglühens und von der sekundären Phasenausscheidung während des Auslagerns abhängt, wird nachfolgend die Stabilität von Phasen bei einer konventionellen Lösungsglühetemperatur $T_{LG} = 1200\text{ °C}$ und im Bereich der Auslagerungstemperatur T_A zwischen 600 °C und 800 °C anhand von berechneten Phasenmengendiagrammen (PMD) beschrieben.

Wie in Abbildung 77 b und d zu sehen, sind bei einer Temperatur von 1200 °C neben der austenitischen Matrix nur noch geringe Anteile an MX-Ausscheidungen (1-2 Vol.-%) und $M_{23}C_6$ - (1.4957) bzw. M_6C -Karbiden (5Mo-2W) die im thermodynamischen Gleichgewicht stabil sein sollten. Da für Letztere nur ein sehr geringer Anteil ($< 0,3\text{ Vol.-%}$) angestrebt wird (s. Tabelle 29 und 30) ist anzunehmen, dass ein Lösungsglühen bei 1200 °C und Abschrecken auf RT zu einer an LE übersättigten kfz-Matrix mit primären MX-Ausscheidungen führt. Ein Wiedererwärmen auf Temperaturen zwischen 600 °C und 800 °C sollte die Ausscheidung der Hartphasen $M_{23}C_6$ und η induzieren, da diese die im thermodynamischen Gleichgewicht stabilen Phasen darstellen. In beiden Stählen wird dabei die Ausscheidung der bereits beschriebenen Cr-Mo reichen Laves-Phase angestrebt, die gemäß Tabelle 29 und 30 eine Zusammensetzung $Cr_2(Mo, Si, W)$ aufweisen sollte. Wenngleich die angestrebten Phasen in beiden Stählen identisch sind, so ergeben sich hinsichtlich der Phasengehalte signifikante Unterschiede. Wie in Abbildung 77 d zu sehen, wird im neu entwickelten Stahl 5Mo-2W bei einer Temperatur von 800 °C mit etwa 10 Vol.-% ein deutlich höherer Laves-Phasenanteil im thermodynamischen Gleichgewicht angestrebt, als im Stahl 1.4957 mit $3,9\text{ Vol.-%}$. Dies gilt auch für niedrigere Temperaturen. Jedoch nimmt dort der Anteil in beiden Stählen zu. Wie aus Tabelle 30 zu entnehmen, wird der maximale Anteil der Laves-Phase in beiden Stählen bei $T_{eq} = 600\text{ °C}$ erreicht und beträgt $12,5\text{ Vol.-%}$ (5Mo-2W) bzw. 7 Vol.-% (1.4957, s. Tabelle 29). Bei dieser Temperatur ist jedoch im neu entwickelten Stahl 5Mo-2W auch die unerwünschte σ -Phase zu geringen Gehalten (5 Vol.-%) stabil (s. Tabelle 30). Der Phasengehalt der karbidischen bzw. karbonitridischen Verbindungen $M_{23}C_6$ und MX ist mit $3-4\text{ Vol.-%}$ und 2 Vol.-% in beiden Stählen vergleichbar und bleibt auch im Temperaturbereich von 600 °C bis 800 °C nahezu konstant.

Neben den vorliegenden Hartphasentypen, kommt auch der austenitischen Matrix eine wichtige Rolle im Hinblick auf die Beständigkeit gegen Verschleiß und HT-Oxidation des Werkstoffs zu. Für Letztere ist dabei vor allem der Matrixgehalt der Elemente Cr und Si entscheidend. Wie aus Tabelle 29 und 30 zu entnehmen, geht die Ausscheidung der Cr-reichen Phasen $M_{23}C_6$ und η mit einem Verlust von $1-7\text{ Ma.-%}$ Cr in der Matrix einher. Verglichen mit dem maximalen Lösungszustand bei 1200 °C reduziert sich im Stahl 1.4957 der Matrixchromgehalt von 20 Ma.-% Cr auf 17 Ma.-% Cr bei einer Temperatur $T_{eq} = 800\text{ °C}$ bzw. auf 16 Ma.-% Cr bei $T_{eq} = 600\text{ °C}$. Im neu entwickelten Stahl 5Mo-2W verringert er sich von $21,5\text{ Ma.-%}$ Cr auf 18 Ma.-% Cr (bei $T_{eq} = 800\text{ °C}$) und ist somit leicht höher als im Stahl 1.4957. Bei $T_{eq} = 600\text{ °C}$ sinkt er aufgrund des höheren Gehalts der Laves-Phase auf ein Minimum von 15 Ma.-% Cr. Dennoch bleibt festzuhalten, dass in beiden Stahlmatrices trotz der Ausscheidung von Cr-reichen Hartphasen sowohl der zur Passivschichtbildung nötige Cr-Gehalt von mindestens 12 Ma.-% Cr, als auch ein ausreichend hoher Si-Gehalt von 1 Ma.-% Si gelöst bleiben, woraus folgt, dass die Bildung von schützenden Passivschichten sichergestellt sein sollte.

5.2.2 Einfluss der Wärmebehandlung auf die Gefügeentwicklung und Härte bei RT

Aufbauend auf den thermodynamischen Berechnungen, erfolgten systematische Wärmebehandlungsexperimente zur Untersuchung des Einflusses der Parameter Zeit und Temperatur auf die Gefügeentwicklung und Härte (bei RT) der Stähle. Dabei galt es zunächst die im konventionell wärmebehandelten Zustand vorliegenden Phasen zu charakterisieren, um im Anschluss den Einfluss der Lösungsglühzeit und der Auslagerungsparameter auf das Gefüge und die Makrohärte zu bestimmen. Die Lösungsglüh-temperatur wurde dabei gemäß der konventionellen Temperatur zu 1200 °C definiert, da auf Basis der beschriebenen thermodynamischen Berechnungen bei dieser Temperatur eine nahezu vollständige Auflösung aller Ausscheidungen erreicht werden sollte. Sie wird im Rahmen dieser Arbeit konstant gehalten und nicht variiert.

Konventionelle Wärmebehandlung

Die Abbildungen 78 und 80 zeigen lichtmikroskopische Gefügaufnahmen beider Stähle im Zustand nach dem Lösungsglühen (1200 °C/1 h/WQ, LG) und isothermen Auslagern bei 820 °C für 4 h mit anschließender Luftabkühlung (PH). Wie in Abbildung 78 zu erkennen, weisen beide Stähle nach dem Lösungsglühen ein mehrphasiges Gefüge auf, in dem neben der austenitischen Matrix, primäre MX-Ausscheidungen sowie nicht-aufgelöste eutektische Karbide vorliegen. Im Stahl 1.4957 weisen dabei nicht-aufgelöste eutektische Ausscheidungen eine starke Tendenz zur Netzwerkbildung auf, während diese im Stahl 5Mo-2W eher dispers in der Matrix verteilt sind (s. Abbildungen 78 b). Gemäß ihrer Morphologie handelt es sich bei den Phasen im Stahl 1.4957 um primäre und eutektische NbC-Karbide bzw. MX-Karbonitride sowie eutektische Cr-reiche Karbide vom Typ $M_{23}C_6$ und M_6C . Letztere lassen sich dabei anhand der typischen „Fischgräten“-Morphologie erkennen (s. Abbildung 80 b) [66]. Im neu entwickelten Stahl 5Mo-2W befinden sich auch primäre blockige MX-Ausscheidungen sowie eutektische Ausscheidungen, die in ihrer Form M_6C -Karbiden zuzuordnen sind. Auffällig ist der in Abbildung 78 b zu sehende Unterschied im Farbkontrast der MX gegenüber denen im Stahl 1.4957. In Abbildung 79 ist das Gefüge der Stähle im LG-Zustand vergrößert dargestellt. Gemäß Tabelle 31 liegt der Ausscheidungs- bzw. Hartphasengehalt in diesem Zustand im Stahl 1.4957 bei 13 ± 2 Vol.-% und im Stahl 5Mo-2W bei 9 ± 2 Vol.-% und damit deutlich über dem vorhergesagten Hartphasengehalt aus der Scheil-Simulation und der Gleichgewichtsberechnung in Tabelle 28, 29 und 30.

Nach einem Auslagern bei 820 °C für 4 h lässt sich in beiden Stählen die Bildung von Teilchen innerhalb der austenitischen Matrix und nahe des Resteutektikums beobachten (s. Abbildung 80). Allerdings scheint der Anteil der gebildeten Teilchen im Stahl 5Mo-2W wie aus den thermodynamischen Berechnungen vorhergesagt, deutlich größer zu sein als im Stahl 1.4957.

Zur Charakterisierung der vorliegenden Phasen wurden zunächst mittels EDX zweidimensionale Elementverteilungsbilder im LG-Zustand aufgenommen. Diese sind in Abbildung 97 dargestellt. Wie dort zu sehen, bestehen die primären Ausscheidungen mit blockiger und lamellarer Struktur überwiegend aus den Elementen Nb, Mo, C und N, so dass es sich eindeutig um MX-Karbonitride handelt. Die $M_{23}C_6$ -Karbide bestehen hingegen überwiegend aus Cr und eine Mo, wobei auch geringe Anteile an Si und W gelöst sind (10-15 At.-%). Die M_6C -Karbide, die an $M_{23}C_6$ -Karbide nukleieren, weisen hingegen einen höheren Anteil an Cr, Mo und W auf. Gemäß des in Abbildung 84 dargestellten

Röntgendiffraktogramms, handelt es sich bei den MX-Karbonitriden um die Karbidtypen $\text{Nb}_2(\text{C}, \text{N})$ und/oder $\text{NbC}_{0,6}$, die mit einem Nb/C+N-Verhältnis von 2:1 bzw. Nb/C-Verhältnis von 1:0,6 im Metalloidanteil unterstöchiometrisch sind. Dies korreliert gut mit dem in Abbildung 97 dargestellten EDX-Verteilungsbild, in dem hoch Nb-haltige Karbide mit unterschiedlichen Nb-Gehalten beobachtet werden können. Auch die bereits beschriebenen M_{23}C_6 - und M_6C können mittels XRD identifiziert werden (s. Abbildung 84).

Nach der Auslagerung können im Röntgendiffraktogramm diverse Reflexerscheinungen von intermetallische Phasen, wie die Laves-Phasen Fe_2W , $\text{W}_2(\text{Fe}, \text{Si})$, Cr_2Si und Si_2Mo erkannt werden. Die Kristallstruktur sowie die zur Phase zugehörige PDF-Karte sind aus Tabelle 34 zu entnehmen. Im Hinblick auf die Verteilung von LE in der Matrix zeigt Abbildung 97, dass in dieser überwiegend die Elemente Fe, Cr, Ni und Co gelöst sind. Fe und Co scheinen sich dabei überwiegend im dendritischen Raum anzureichern, während Cr und Ni vergleichsweise homogen verteilt sind.

Im neu entwickelten Stahl 5Mo-2W zeigt sich eine ähnliche Tendenz in Bezug auf die lokale Elementkonzentrationsverteilung. Hier weisen blockige Karbide ebenfalls einen hohen Anteil der Elemente Nb, N und C auf, wobei die Anteile innerhalb der Ausscheidung stark variieren. Wie in Abbildung 98 zu beobachten, nehmen die Gehalte von Nb und N in Richtung des Randbereichs zu Gunsten eines steigenden Anteils der Elemente Mo, Si und W ab, was für unterschiedliche Karbidstöchiometrien und chemische Zusammensetzungen spricht. Da mittels XRD lediglich die Phasen $\text{Nb}_2(\text{C}, \text{N})$ bzw. $\text{NbC}_{0,6}$ und M_6N ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mo}$) identifiziert werden können (s. Abbildung 85), handelt es dabei um Nb-reiche MX-Karbide bzw. -Karbonitride sowie um $\text{M}_6(\text{C}, \text{N})$ -Karbonitride ($\text{M} = \text{Mo}, \text{Si}, \text{W}, \text{Cr}, \text{Nb}$). Gleiches gilt für das nicht-aufgelöste Karbideutektikum, welches gemäß EDX eine ähnliche Konzentration der Elemente Cr, Mo und Si zeigt (s. Abbildung 98). In Bezug auf die Zusammensetzung der Matrix, zeigen die EDX-Verteilungsbilder eine ähnliche Verteilung der LE wie im Stahl 1.4957. Auch hier sind in der Matrix überwiegend die Elemente Fe, Cr und Ni gelöst. Die mittels EDX gemessene Elementkonzentration beider Stahlmatrices im Zustand nach dem Lösungsglühen sind in Tabelle 36 zusammengefasst.

Wie bereits beschrieben, kann nach dem Auslagern bei 820 °C für 4 h in beiden Stählen die Ausscheidung feiner Teilchen ($< 1 \mu\text{m}$) in der austenitischen Matrix und nahe des nicht-aufgelösten Karbideutektikums beobachtet werden (s. Abbildung 80). In Abbildung 83 ist das Gefüge der Stähle in diesem Zustand vergrößert dargestellt. Bezogen auf den Stahl 1.4957, zeigen die Abbildungen 83 a, c und e, dass dort sehr feine globulare Teilchen gebildet werden, die sich bevorzugt in nah-eutektischen Bereichen ausscheiden. Dabei scheinen sie in einer gewissen Vorzugsrichtung zu agglomerieren, welche orthogonal zur Korngrenze liegt (s. Abbildung 83 c). Wie in Abbildung 83 zu erkennen, bilden die feinen Teilchen lamellare bzw. vermiculare Strukturen aus, die sich zeilenförmig und mit einem gewissen Abstand zueinander anordnen. Gemäß des gemessenen Röntgendiffraktogramms in Abbildung 84, sollte es sich dabei um Teilchen der Laves-Phasen $\text{W}_2(\text{Fe}, \text{Si})$, Fe_2W , Si_2Mo und Cr_2Si oder der χ -Phase $\text{Fe}_{18}\text{Cr}_6\text{Mo}_5$ handeln, wobei auch Karbide vom Typ M_{23}C_6 und Nitride vom Typ Cr_2N vorliegen können, die aufgrund von Reflexüberlappungen nicht sicher ausgeschlossen werden können.

Im Vergleich zum Stahl 1.4957 zeigt der Stahl 5Mo-2W im PH-Zustand ebenfalls einen hohen Anteil an fein-dispers verteilten Teilchen in der austenitischen Matrix und nahe des nicht-aufgelösten Eutektikums bzw. der beschriebenen $\text{M}_6(\text{C}, \text{N})$ -Karbonitride (s. Abbildung 83 b, d, f). Allerdings

kann hier keine Ausscheidungsrichtung der Teilchen beobachtet werden. Sie liegen in der Matrix fein-dispers verteilt vor und sind mit einer Größe von 1-2 μm deutlich größer als im Stahl 1.4957 (s. Abbildung 83 d, f). Eine Auffälligkeit besteht darin, dass fein-lamellare Matrixteilchen an 1 μm großen globularen Ausscheidungen gebildet werden (s. Markierung in Abbildung 83 f). Gemäß des gemessenen Röntgendiffraktogramms in Abbildung 85, sollten neben dem Karbidtyp Cr_{23}C_6 die Laves-Phasen Cr_2Si und Si_2Mo sowie die Chi-Phase (χ) mit der Zusammensetzung $\text{Fe}_{18}\text{Cr}_6\text{Mo}_5$ vorliegen. Zudem wäre auch die Präsenz der monoklinen σ -Phase $(\text{Cr}_{11}\text{Ni}_3)(\text{Fe}_{13}\text{Mo}_3)$ denkbar, die aufgrund von Reflexüberlappungen allerdings nicht eindeutig bestätigt werden kann (s. Abbildung 85 und Tabelle 35).

Einfluss der Lösungsglühzeit

Aus den bisher beschriebenen Gefügeständen geht hervor, dass nach konventioneller Lösungsglühbehandlung bei 1200 °C für 1 h kein einphasiges, sondern ein mehrphasiges Gefüge bestehend aus der austenitischen Matrix und mehreren nicht-aufgelösten Hartphasentypen eingestellt wird. Dies indiziert, dass eine Lösungsglühzeit von 1 h nicht ausreicht, um den Großteil der vorliegenden Hartphasen in der Matrix zu lösen und folglich auch kein maximaler Lösungszustand der austenitischen Matrix eingestellt wird. Um zu prüfen, ob die Auflösung von Hartphasen und speziell der Cr-Mo-Si-reichen eutektischen Ausscheidungen von der Lösungsglühzeit beeinflusst wird, wurden Wärmebehandlungsexperimente mit gesteigerter Lösungsglühzeit (1 h bis 6 h) durchgeführt und anschließend das Gefüge hinsichtlich des vorliegenden Hartphasengehaltes und der Makrohärte analysiert. Darüber hinaus sollte dadurch ermittelt werden, inwiefern sich eine Erhöhung von t_{LG} positiv auf das Ausscheidungsverhalten und die Härte auswirkt. Dafür wurden die Proben zusätzlich bei Temperaturen zwischen 700 °C und 850 °C gemäß der konventionellen Auslagerungszeit von 4 h ausgelagert.

Im Hinblick auf die Makrohärte der Stähle im LG-Zustand zeigen die Abbildungen 86 und 87, dass diese insbesondere beim Stahl 1.4957 von der Lösungsglühzeit beeinflusst wird. Wie in Abbildung 86 zu sehen, verringert sich die Härte des Stahls 1.4957 durch Erhöhung der LG-Haltezeit von 1 h auf 6 h um etwa 20 HV10. Der Verlust an Härte korreliert dabei mit einer Verringerung des Hartphasengehaltes. Wie aus Tabelle 31 zu entnehmen, verringert sich der Hartphasengehalt ausgehend von der konventionell einstündigen Lösungsglühbehandlung von 13 ± 2 Vol.-% auf 9 ± 2 Vol.-%, was sich auch im Gefüge beobachten lässt. Wie in Abbildung 88 a und b zu sehen, liegen nach sechsständiger Lösungsglühbehandlung nur noch primäre Nb(C,N)- bzw. MX-Ausscheidungen und fein-globulare (koagulierte) Karbide im Bereich des ehemaligen Eutektikums vor, während sich die vormals eutektischen Strukturen aufgelöst haben. Eine vollständige Auflösung findet allerdings auch bei einer Haltezeit von 6 h nicht statt. Für den Stahl 5Mo-2W zeichnet sich ein gegensätzliches Verhalten der Härte in Abhängigkeit der Lösungsglühzeit ab. Wie in Abbildung 87 zu sehen, hat eine Erhöhung von T_{LG} hier keinen Einfluss auf die Härte im LG-Zustand. Sie bleibt sowohl nach einstündiger, als auch nach sechsständiger Lösungsglühbehandlung auf einem vergleichbaren Niveau von 210-230 HV10, was sich auch im Gefüge widerspiegelt. Wie Abbildung 89 a-b zeigt, ändert sich dieses hinsichtlich des vorliegenden Hartphasengehaltes kaum und bleibt mit 7 ± 2 Vol.-% auf

einem vergleichbaren Niveau (s. Tabelle 31). Eine Verlängerung der Haltezeit bewirkt daher keine signifikante Auflösung der im Gusszustand vorliegenden Ausscheidungen.

Um das Ausscheidungspotenzial der Matrix in Abhängigkeit der Lösungsglühdauer zu untersuchen, wurde aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen die Härte und das Gefüge der Stähle im Zustand nach einem Auslagern bei 700 °C bis 850 °C für 4 h (PH) untersucht. Diese sind vergleichend zur Härte im LG-Zustand in den Abbildungen 86 und 87 dargestellt. Wie für den Stahl 1.4957 zu erkennen ist (s. Abbildung 86), weisen alle PH-Zustände mit $t_{LG} > 1$ h eine geringere Härte auf und führen scheinbar zu keinem Härtezuwachs. Dies lässt sich auch anhand des im Gefüge gebildeten Teilchenanteils ableiten, der wie in den Abbildungen 88 c-f zu sehen, nach einstündigem Lösungsglühen deutlich höher ist als nach sechsstündigem Lösungsglühen. Darüber hinaus fällt auf, dass das Härtemaximum bei einer konventionell einstündigen Lösungsglühbehandlung auch bei geringeren Temperaturen bis 750 °C erreicht wird. Gemäß Tabelle 32 liegt die Härte im ausgelagerten Zustand bei 750 °C für 4 h mit 259 ± 9 HV10 ebenfalls im Bereich der maximalen Härte.

Der Stahl 5Mo-2W zeigt demgegenüber ein anderes Härte-Auslagerungs-Verhalten. Hier wird durch ein Auslagern bei Temperaturen zwischen 750 °C und 850 °C für 4 h unabhängig der LG-Dauer ein vergleichbarer Härteanstieg generiert, wobei das Härtemaximum von 260 ± 4 HV10 und 268 ± 7 HV10 bei einer Auslagerungstemperatur von 800 °C bis 850 °C erreicht wird. Im Gefüge lässt sich dabei ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Härte und Teilchenanzahl in der Matrix erkennen. Wie in Abbildung 89 zu sehen, ist der Teilchenanteil im Zustand der maximalen Härte (850 °C/4 h) deutlich höher als bei den anderen Zuständen.

Härte-Auslagerungs-Verhalten

Aufbauend auf den Ergebnissen zum Einfluss der Lösungsglühzeit, erfolgten im nächsten Schritt weiterführende Untersuchungen hinsichtlich des Härte-Auslagerungs-Verhaltens der Stähle in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur und -zeit. Dafür wurden beide Stähle nach dem Lösungsglühen bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 600 °C und 860 °C und Haltezeiten von 0,5 h bis 100 h isotherm ausgelagert und anschließend ihre Härte bei RT gemessen. Dadurch sollten die bei der Alterung von Werkstoffen wichtigen Zustände der maximalen Härte mit optimaler Alterung (Peak-Aged, PA) und der Überalterung (Over-Aged, OA) identifiziert werden, woraus sich optimale Auslagerungsparameter zur Einstellung der maximalen Härte ableiten lassen. Dabei galt es auch den Einfluss der Parameter Zeit und Temperatur auf die Gefügeausbildung zu ermitteln, was sich im Wesentlichen auf Änderungen der Morphologie und Kristallstruktur der vorliegenden Phasen bezieht. Ausgangszustand der Versuche stellte der Zustand nach dem Lösungsglühen dar, der auf Basis der im Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Erkenntnisse grundsätzlich bei 1200 °C für 1 h eingestellt wurde.

Das Härte-Auslagerungs-Verhalten der Stähle 1.4957 und 5Mo-2W ist in den Abbildungen 90 und 91 dargestellt. Die dazugehörigen Härtewerte sind aus Tabelle 37 und 38 zu entnehmen. Ausgehend von einer konventionellen Auslagerungstemperatur bei 820 °C, zeigen beide Stähle ein vergleichbares Härte-Auslagerungs-Verhalten. Beide erreichen ihr Härtemaximum von 265 ± 5 HV10 (1.4957) bzw. 284 ± 5 HV (5Mo-2W) bei der üblichen Auslagerungszeit von 4 h. Höhere Temperaturen führen hingegen bei gleicher Auslagerungszeit in beiden Stählen zu 10-20 HV10 geringeren Härten

und somit sind daher im Sinne einer gewünschten maximalen Härte kontraproduktiv. Im Gegensatz dazu wirkt sich eine Verringerung der Auslagerungstemperatur von 820 °C auf 700 °C bzw. 750 °C bei gleichzeitiger Verlängerung der Auslagerungsdauer positiv auf die erzielbare Härte aus. Wie in Abbildung 90 zu sehen, lässt sich im Stahl 1.4957 durch Auslagern bei $T_A = 700$ °C für 24 h die Härte um etwa 20 HV auf 285 ± 9 HV₁₀ steigern. Im Stahl 5Mo-2W beträgt der Härtezuwachs sogar 30-40 HV, so dass hier die maximal erzielbare Härte bei 318 ± 3 HV₁₀ liegt, was verglichen mit der maximalen Härte des Stahls 1.4957 eine Differenz von 30-40 HV₁₀ dargestellt. Dieses Härtemaximum lässt sich dabei auch durch Verringern der Auslagerungstemperatur auf 700 °C erreichen. Allerdings ist dafür eine Verlängerung der Auslagerungszeit auf 48 h nötig. Bei T_A unterhalb von 600 °C (1.4957) bzw. 650 °C (5Mo-2W) lässt sich im Auslagerungszeitraum von 0,5 h bis 100 h kein Härtezuwachs beobachten. Sie bleibt konstant auf dem Niveau nach dem Lösungsglühen. Gleiches gilt für Auslagerungszeiten oberhalb von 24 h, die in beiden Stählen unabhängig von der Auslagerungstemperatur zu keinem Härteanstieg führen. Vielmehr setzt bei $T_A = 820$ °C und $T_A = 700$ °C bzw. 750 °C ab einer Haltezeit von 72 h bzw. 100 h ein leichter Härteabfall ein, der je nach Werkstoff unterschiedlich stark ausfällt. Im Stahl 1.4957 fällt die Härte bei konventioneller T_A (820 °C) um etwa 15 HV₁₀ auf 249 ± 3 HV₁₀ (s. Tabelle 37) und im Stahl 5Mo-2W von 284 ± 5 HV₁₀ auf 269 ± 6 HV₁₀. Bei einer Auslagerungstemperatur von 700 °C findet im Stahl 1.4957 hingegen auch nach einer Auslagerung für 100 h kein erkennbarer Härteverlust statt. Lediglich der Stahl 5Mo-2W zeigt nach einer Auslagerung bei 750 °C für 100 h einen Härteverlust von etwa 25 HV₁₀, so dass er nur noch eine Härte von 294 ± 4 HV₁₀ erzielt.

Entsprechend des Härte-Auslagerung-Verhaltens wurden die Zustände maximaler Härte (Peak-Aged, PA) und des einsetzenden Härteverlusts (Over-Aged, OA) für die Auslagerungstemperaturen $T_A = 820$ °C und 700 °C (1.4957) bzw. 750 °C (5Mo-2W) definiert und diese mittels REM und XRD hinsichtlich der im Gefüge vorliegenden Phasen untersucht. Dabei wurden als PA-Zustände für den Stahl 1.4957 die Zustände nach dem Auslagern bei 820 °C für 4 h (PH820) bzw. 700 °C für 24 h (PH700) und als OA-Zustände die Zustände nach dem Auslagern bei gleichen Auslagerungstemperaturen für 72 h festgelegt. Für den Stahl 5Mo-2W wurden als PA-Zustände die Zustände nach dem Auslagern bei 820 °C für 4 h (PH820) bzw. 750 °C für 24 h (PH750) und als OA-Zustände die Zustände nach dem Auslagern bei 820 °C für 72 h bzw. 750 °C für 100 h festgelegt. Abbildung 92 zeigt die Mikrostruktur dieser PA- und OA-Gefügestände des Stähle 1.4957 und 5Mo-2W im Vergleich. Für den Stahl 1.4957 zeigt sich, dass sich hier verglichen mit dem konventionell ausgelagerten Zustand (s. Abbildung 92 a) nach einem Auslagern bei 700 °C für 24 h (PH700) die Matrixteilchen deutlich feiner ausgeschieden haben und z.T. in naheutektischen Bereichen zu „Teilchenkettten“ koagulieren (s. Abbildung 92 c). Die nach konventioneller Auslagerung beobachtete Teilchenanordnung ist dabei nicht mehr zu erkennen. Durch Verlängern der Haltezeit auf 72 h setzt unabhängig von der Auslagerungstemperatur eine verstärkte Ausscheidung von Teilchen in der Matrix und nahe des verbliebenen Karbideutektikums ein. Die Teilchen sind dabei so fein, dass die austenitische Matrix nur noch vereinzelt in Bereichen nahe des verbliebenen Karbideutektikums identifiziert werden kann (s. Abbildung 92 b und c).

Im Stahl 5Mo-2W zeichnet sich eine ähnliche Tendenz im Hinblick auf die Ausscheidung von Teilchen in der Matrix ab. Verglichen mit dem Zustand nach konventioneller Auslagerungsbehandlung bei 820 °C für 4 h (s. Abbildung 92 e) liegt nach dem Auslagern bei einer geringeren Auslagerungstemperatur von 750 °C und verlängerter Zeit von 24 h ein deutlich höherer Teilchenanteil vor (s. Abbildung 92

g). Dieser Zustand ähnelt dem Gefüge des OA-Zustands des Stahls 1.4957 im Zustand PH700, in dem die Teilchen so fein sind, dass sie innerhalb der gesamten Matrix ein Netzwerk ausbilden und dadurch die austenitische Matrix visuell kaum noch identifiziert werden kann. Erst anhand der in Abbildung 93 b-c dargestellten REM-Aufnahmen im BSE-Kontrast lassen sich feine nadelige Teilchenstrukturen feststellen, die mit einer Größe $< 1 \mu\text{m}$ dispers in der Matrix verteilt sind. Durch Verlängern der Haltezeit vergrößern die Teilchen im Stahl 5Mo-2W und formen sich so ein, dass sie nach einer Auslagerung bei 100 h visuell gut von der Matrix differenziert werden können. Wie in Abbildung 93 d zu erkennen, wachsen die Nadeln bei $750 \text{ }^\circ\text{C}$ für 100 h auf eine Größe von $2\text{-}4 \mu\text{m}$ an, wobei sie mit dieser Größe immer noch deutlich feiner sind als im OA-Zustand bei $T_A = 820 \text{ }^\circ\text{C}$ (s. Abbildung 92 f). Hier sind die Lamellen bzw. Nadeln mit $4\text{-}5 \mu\text{m}$ in etwa doppelt so groß (s. Abbildung 92 f). Im Stahl 1.4957 fällt die Teilchenvergrößerung demgegenüber deutlich schwächer aus. Hier sind die ausgeschiedenen Teilchen mit einer Größe von $< 1 \mu\text{m}$ bis maximal $2 \mu\text{m}$ sowohl im PA-, als auch im OA-Zustand nach dem Auslagern bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h bzw. 72 h sehr fein (s. Abbildung 93 a-b).

Um die ausgeschiedenen Teilchen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Kristallstruktur zu charakterisieren, erfolgten röntgenographische Untersuchungen der Zustände PA ($820 \text{ }^\circ\text{C}/4 \text{ h}$; $700\text{-}750 \text{ }^\circ\text{C}/24 \text{ h}$) und OA ($820 \text{ }^\circ\text{C}/72 \text{ h}$; $700\text{-}750 \text{ }^\circ\text{C}/72\text{-}100 \text{ h}$) mittels XRD. Die daraus ermittelten Röntgendiffraktogramme sind in den Abbildungen 94 und 95 dargestellt. Für den Stahl 1.4957 lässt sich in Abbildung 94 feststellen, dass im OA-Zustand bei $T_A = 820 \text{ }^\circ\text{C}$ und $t_A = 72 \text{ h}$ eine Intensitätserhöhung des Reflexes der Laves-Phase Si_2Mo , Fe_2W sowie der χ -Phase $\text{Fe}_{18}\text{Cr}_6\text{Mo}_5$ eintritt, was eine vermehrte Ausscheidung dieser Phase indiziert. Gleichzeitig verringert sich die Reflexintensität der Phase Cr_{23}C_6 . Anders ist es beim PA- und OA-Zustand bei einer Auslagerungstemperatur $T_A = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ($700 \text{ }^\circ\text{C}/24 \text{ h}$ und $700 \text{ }^\circ\text{C}/72 \text{ h}$). Hier erscheinen neben den im LG-Zustand vorliegenden Phasen NbC , M_6C bzw. $\text{M}_6(\text{C}, \text{N})$, Fe_2W , $\text{W}_2(\text{Fe}, \text{Si})$ und Cr_2Si verstärkt die Reflexe des Mischkarbidtyps M_{23}C_6 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}$), des Nitridtyps Cr_2N und der intermetallischen Phasen Si_2Mo und μ mit der Zusammensetzung Fe_7W_6 . Mit steigender t_A auf 72 h nehmen die Reflexe der Phasen Si_2Mo , $\text{W}_2(\text{Fe}, \text{Si})$ und Fe_7W_6 an Intensität zu und erscheinen deutlicher, was eine verstärkte Ausscheidung dieser Phasen indiziert.

Für den Stahl 5Mo-2W lässt sich anhand des gemessenen Röntgendiffraktogramms in Abbildung 95 im OA-Zustand bei $T_A = 820 \text{ }^\circ\text{C}$ und $t_A = 72 \text{ h}$ eindeutig das Auftreten der monoklinen σ -Phase ($\text{Fe}_{13}\text{Mo}_3$)($\text{Cr}_{11}\text{Ni}_3$) feststellen. Ferner lassen sich in diesem Zustand auch Reflexe der intermetallischen Phasen η (Si_2Mo) und χ ($\text{Fe}_{18}\text{Cr}_6\text{Mo}_5$) erkennen. Dazu wird die Präsenz der Phase $\text{Cr}_3\text{Ni}_2\text{Si}$ und von Karbiden vom Typ Cr_{23}C_6 indiziert. Alle genannten Phasen lassen sich prinzipiell auch im Röntgendiffraktogramm des PA-Zustandes bei $T_A = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ und $t_A = 24 \text{ h}$ erkennen. Nach Verlängern der Haltezeit von 72 h auf 100 h können hingegen als intermetallische Phasen nur noch die σ -Phase ($\text{Fe}_{13}\text{Mo}_3$)($\text{Cr}_{11}\text{Ni}_3$) sowie die Laves-Phasen Si_2Mo und Cr_2Si erkannt werden. Sie liegen neben den bereits im LG-Zustand beobachteten Phasen NbC , M_6C bzw. $\text{M}_6(\text{C}, \text{N})$ vor. Alle genannten Verbindungen sind mit zugehöriger PDF-Karte in Tabelle 34 und 35 zusammengefasst.

Einfluss des Langzeitauslagerns

Um im Kontext einer Anwendung der Stähle unter Realbedingungen die Phasenentwicklung in Abhängigkeit der Beanspruchungszeit zu untersuchen, wurden auf Basis der bisher beschriebenen Ergebnisse

beide Stähle im Anschluss an ein Auslagern bei 820 °C für 4 h (PH820) einer weiteren Langzeitwärmebehandlung bei 750 °C für 1000 h (ca. 42 Tage) ausgesetzt und anschließend die vorliegenden Phasen mittels REM, EDX und XRD charakterisiert. Abbildung 96 zeigt zunächst das Gefüge nach der Langzeitauslagerung im Zustand PH820 + 750 °C/1000 h/AC. Darin lässt sich eine deutliche Vergrößerung der Matrixteilchen erkennen, die im Stahl 5Mo-2W besonders stark ausgeprägt ist. Wie in Abbildung 96 c-d zu sehen, vergrößern dabei vor allem die in Abbildung 93 dargestellten nadeligen Ausscheidungen auf eine Größe von 2-8 µm und ändern ihre Morphologie zu kleineren Platten. Auf Basis der mittels EDX-Punktmessungen ermittelten chemischen Zusammensetzung (s. Abbildung 96), lassen sich diese Ausscheidungen eindeutig einer FeCrNiMo-haltigen σ -Phase zuordnen. Neben dieser, liegen weitere kleinere globulare Ausscheidungen vor, die im BSE-Kontrast heller erscheinen und mit einer Größe < 1 µm deutlich kleiner sind als die Platten der σ -Phase (s. Abbildung 96, Pfeil). Die Größe und Form deutet auf die Präsenz einer Laves-Phase hin und entspricht näherungsweise den globularen Teilchen im Stahl 1.4957, in dem die Vergrößerung der Ausscheidungen gegenüber dem Stahl 5Mo-2W geringer ausfällt (s. Abbildung 96 a-b). So liegen weiterhin überwiegend globulare Teilchen vor, wobei nun auch feine nadelförmige Teilchen mit einer Größe < 2 µm hinzugekommen sind (vgl. Abbildung 96 b, d).

Zur Charakterisierung der vorliegenden Teilchen wurden beide Stähle im Zustand PH820 + 750 °C/1000 h/AC hinsichtlich der lokalen chemischen Zusammensetzung mittels EDX und hinsichtlich der vorliegenden Kristallstrukturen mittels XRD untersucht. Dabei zeigen die in Abbildung 97 und 98 dargestellten Elementverteilungsbilder, dass die bereits beschriebenen MX überwiegend aus den Elementen Nb, C und N und die M_6C -Karbide mit typischer „Fischgräten“-Morphologie überwiegend aus den Elementen Cr, Mo, Si und W bestehen. Bezogen auf die chemische Zusammensetzung der Matrixteilchen im Stahl 1.4957, geht aus den EDX-Verteilungsbildern in Abbildung 97 hervor, dass diese überwiegend aus den Elementen Co, Fe, Cr, Mo, W und Si bestehen. Nach den XRD-Untersuchungen sollte es sich dabei um intermetallische Phasen wie μ (Fe_7W_6 oder Co_7Mo_6) oder Laves ($W_2(Fe, Si)$ oder Fe_2W) handeln. Im Gegensatz zum Stahl 1.4957, können im Stahl 5Mo-2W die plattenförmigen Teilchen mittels EDX-Punktmessungen sicher der bereits in Abbildung 95 identifizierten σ -Phase ($(Fe, Ni)(Cr, Mo, W)$) zugeordnet werden. Allerdings weist diese durch den Einbau der Elemente Ni, Mo, Si und W kein Fe/Cr-Verhältnis von 1:1 auf, sondern ist im Cr-Gehalt unterstöchiometrisch (s. Abbildung 98 und Tabelle 35). Neben der σ -Phase liegen aber auch noch weitere kleinere globulare Teilchen vor, die gemäß der EDX-Verteilungsschaubilder aus Cr, Mo, Si und W bestehen. Da die Ausscheidungen im BSE-Kontrast heller als die σ -Phase erscheinen, ist davon auszugehen, dass der Anteil von Elementen mit höherer Ordnungszahl größer ist als in der σ -Phase. Zu diesen gehören in diesem Legierungssystem Mo, W und Nb, wobei Letzteres gemäß Tabelle 30 zum Großteil in MX-Karbonitriden abgebunden sein sollte. Unter Berücksichtigung des in Abbildung 100 dargestellten Röntgendiffraktogramms, könnte es sich bei den kleinen globularen Teilchen um die Phasen Fe_6W_6C (η -Karbonid), Mo_3Si und/oder die bereits beschriebene W-reiche Laves-Phase $W_2(Fe, Si)$ handeln. Es sind aber auch die Cr-haltigen Verbindungen Cr_3Si und Si_3W_5 möglich.

5.2.3 Mechanische und tribologische Eigenschaften bei erhöhter Temperatur

Aufbauend auf der Härteprüfung bei RT, galt es die mechanischen und tribologischen Eigenschaften der Stähle bei erhöhter Temperatur zu evaluieren. Diese Untersuchungen umfassen die experimentelle Prüfung der Festigkeit und Kriechbeständigkeit sowie die Prüfung des Widerstands gegen abrasiven Verschleiß. Dafür wurden Zug-, Zeitstand- und 2-Körper-Verschleißversuche bei erhöhter Temperatur im Labormaßstab durchgeführt. Die Prüftemperaturen variierten dabei entsprechend einer potenziellen Anwendung bei den üblichen Anwendungstemperaturen dieser Stähle zwischen 600 °C und 800 °C.

Festigkeit

Abbildung 101 zeigt die aufgenommenen technischen Spannungs-Dehnungs-Kurven der Stähle 1.4957 und 5Mo-2W bei einer Prüftemperatur von 600 °C, 700 °C und 800 °C für verschiedene Wärmebehandlungszustände. Die daraus ermittelten mechanischen Kennwerte sind aus Tabelle 39 und 40 zu entnehmen.

Grundsätzlich ist festzustellen, dass in beiden Stählen durch das Auslagern bei 820 °C und 700°C bzw. 750 °C ein signifikanter Festigkeitsanstieg erzielt werden kann. Wie in den Abbildungen 101 a, b, d und e zu sehen, ist die Festigkeit in den Zuständen PH820 und PH750/700 bis 700 °C um 100-150 MPa höher als im LG-Zustand. Bei einer Temperatur von 800 °C nähern sich der LG- und PH-Zustand in ihrer Festigkeit an, so dass alle Zustände ein Festigkeitsniveau von 350-400 MPa erreichen (s. Abbildung 101 c und f). Die höhere Festigkeit der Stähle im PH-Zustand geht allerdings mit einem signifikanten Verlust an Duktilität einher. Wie aus Tabelle 39 und 40 zu sehen, reduziert sich die Bruchdehnung von 10 bis 12 % im LG-Zustand auf maximal 7 % im PH-Zustand. Folglich kommt es bereits kurz nach Erreichen der Zugfestigkeit zum Versagen der Probe ohne nennenswerte Einschnürung der Probe. Werden die absoluten Festigkeiten der Stähle in Abhängigkeit des Auslagerungszustands betrachtet, so fällt auf, dass sich auch diese mitunter stark unterscheiden. Im Stahl 1.4957 wird die maximale Festigkeit unabhängig von der Prüftemperatur im Zustand nach einem Auslagern bei 700 °C für 24 h erreicht. Gemäß Tabelle 39 liegen die 0,2%-Dehngrenze und Zugfestigkeit in diesem Zustand bei einer Prüftemperatur von 600 °C bei 356 ± 9 MPa bzw. 504 ± 36 MPa und bei einer Prüftemperatur von 700 °C bei 321 ± 16 MPa bzw. 476 ± 23 MPa. Bei einer Temperatur von 800 °C fallen die Werte um 50-80 MPa auf Werte von 268 ± 6 MPa ($R_{p0,2}$) und 400 ± 3 MPa (R_m) bei einer Bruchdehnung von 8 ± 2 %. Nach einer konventionellen Auslagerungsbehandlung bei 820 °C für 4 h (PH820) sind die Festigkeiten in etwa 30 MPa geringer. Auffällig ist, dass sich bei einer Temperatur von 800 °C höhere Bruchdehnungen beobachten lassen (s. Abbildung 101 c).

Der neu entwickelte Stahl 5Mo-2W weist demgegenüber bei Temperaturen von 600 °C bis 800 °C eine höhere bzw. bei 800 °C eine vergleichbare Festigkeit auf. Wie aus Tabelle 40 zu entnehmen, liegen die 0,2%-Dehngrenze und Zugfestigkeit bei 600 °C und 700 °C im Zustand nach konventioneller Auslagerung (PH820) um 50-70 MPa höher als die maximalen Festigkeiten des Stahls 1.4957. Bei einer Temperatur von 800 °C liegt die 0,2%-Dehngrenze mit 287 ± 3 MPa leicht oberhalb, die Zugfestigkeit mit 367 ± 7 MPa hingegen leicht unterhalb der Referenz. Auffällig ist die bei gleicher Festigkeit deutlich höhere Bruchdehnung des Stahls 5Mo-2W bei 800 °C. Wie in Abbildung 101 f zu sehen, liegt diese bei 16 ± 3 %, was im Vergleich zum Stahl 1.4957 im Zustand mit maximaler

Festigkeit (PH700) einer Verdopplung entspricht (s. Tabelle 39). Somit lässt sich festhalten, dass der Stahl 5Mo-2W bei Temperaturen zwischen 600 °C und 700 °C eine höhere Festigkeit und bei einer Temperatur von 800 °C bei vergleichbarer Festigkeit eine signifikant höhere Bruchdehnung als der Stahl 1.4957 besitzt.

Neben den PA-Zuständen PH820 und PH700-750 wurden auch Warmzugversuche der Stähle im Zustand PH820 nach einer Langzeitwärmebehandlung bei 750 °C für 1000 h durchgeführt. Die daraus gemessenen technischen Spannungs-Dehnungs-Kurven sind in Abbildung 101 grün markiert. Für den Stahl 1.4957 zeigt sich, dass eine Langzeitauslagerung bei 750 °C für 1000 h die 0,2%-Dehngrenze und Zugfestigkeit kaum beeinträchtigt. Allerdings nimmt die Bruchdehnung z.T. signifikant ab. Während die Dehngrenze konstant bleibt und die Zugfestigkeit in etwa 30 MPa abnimmt, reduziert sich die Bruchdehnung bei 800 °C von 13 ± 2 % auf 7 % und ist somit fast halbiert. Im Stahl 5Mo-2W wirkt sich die Langzeitwärmebehandlung hingegen sogar positiv auf die Festigkeit auf. Wie in Abbildung 101 d-e und aus Tabelle 40 zu entnehmen, erhöhen sich 0,2%-Dehngrenze und Zugfestigkeit um 20-60 MPa bei gleichbleibender Bruchdehnung im Vergleich zum PH820-Zustand vor der Langzeitwärmebehandlung. Allerdings findet auch in diesem Zustand bei einer Prüftemperatur von 800 °C ein Festigkeitsabfall statt und die Bruchdehnung reduziert sich von 16 ± 3 % auf 13 ± 3 %. Im Vergleich zum Stahl 1.4957 ist diese immer noch deutlich höher, wie aus Abbildung 102 d und f zu entnehmen.

Im Anschluss an die Ermittlung der mechanischen Kennwerte erfolgten fraktographische Untersuchungen der Bruchflächen der getesteten Proben, um so Rückschlüsse auf das vorliegende Bruchverhalten in Abhängigkeit der Prüftemperatur ziehen zu können. Um mögliche Änderungen im Bruchbild der Proben generell bewerten zu können, wurden zunächst bei RT geprüfte Proben im LG-Zustand untersucht. Da sich im Bruchbild der Stähle in diesem Zustand keine merklichen Unterschiede einstellten, dient für die Beschreibung dieses Zustands exemplarisch eine Probe des Stahls 5Mo-2W (s. Abbildung 103). Wie sich aus den geringen Bruchdehnungen ableiten ließ, versagen die Stähle überwiegend spröde. Wie Abbildung 103 b zeigt, können in der Bruchfläche vor allem Risse und Spaltflächen beobachtet werden, in denen nur teilweise Wabenstrukturen eines duktilen Bruchs vorliegen. Dieses Bruchbild lässt sich auch nach dem Auslagern und der Zugbelastung bei 600 °C bis 800 °C beobachten, welche für die Auslagerungszustände PH820, PH700 und PH820 + 750 °C/1000 h in den Abbildungen 104, 105 und 106 dargestellt sind. Dort ist zu sehen, dass entsprechend der beschriebenen Spannungs-Dehnungskurven lediglich der Stahl 5Mo-2W nach einer Prüfung bei 800 °C eine offensichtliche Querschnittsverjüngung im Bereich des Bruchs aufweist. In den Abbildungen 107 und 108 sind darüber hinaus zur Untersuchung des Risswachstums lichtmikroskopische Aufnahmen des Gefüges des Stahls 1.4957 und 5Mo-2W nach den Zugversuchen im Bereich des Bruchs (Längsschliff) in Abhängigkeit des Wärmebehandlungszustands dargestellt. Aus diesen lässt sich der Grund für das spröde Bruchverhalten des LG-Zustands finden. Wie in den Abbildungen 107 und 108 a-c dargestellt, begünstigt das nicht-aufgelöste eutektische Karbidnetzwerk ein primär interkristallines Risswachstum und somit die Bildung von Spaltbruchflächen unter mechanischer Zugbelastung. Dabei lässt sich dieses insbesondere im Stahl 1.4957 beobachten, da hier das eutektische Karbidnetzwerk deutlich gröber ist als im Stahl 5Mo-2W (s. Abbildung 107 a). Daher können in Letzterem auch vermehrt transkristalline und weniger interkristalline Risse beobachtet werden (s. Abbildung 108 b). Durch ein

Auslagern bei 820 °C für 4 h tritt im Stahl 1.4957 keine Änderung des Bruchverhaltens ein und die Risse verlaufen weiterhin durchgehend interkristallin entlang des Karbidnetzwerks (s. Abbildung 107 d-e). Dazu kommt bei höheren Prüftemperaturen das spröde Versagen einzelner Karbide (s. Abbildung 107 f). Im Stahl 5Mo-2 reduziert sich hingegen nach dem Auslagern bei 820 °C für 4 h der Anteil an offensichtlichen Rissen innerhalb der Mikrostruktur. Zwar lässt sich vereinzelt interkristallines Risswachstum erkennen, allerdings stoppen diese Risse teilweise an Korntripelpunkten oder innerhalb des Kornes. Gleiches gilt für transkristalline Risse wie in Abbildung 108 d-f dargestellt. Dieser Effekt lässt sich auch unabhängig von der Prüftemperatur im Zustand nach einem Auslagern bei 720 °C für 24 h (PH750) in Abbildung 108 g-i beobachten. Trotz der Anwesenheit von Korngrenzbelegungen stoppen Risse bei Erreichen von Korngrenzen oder der Matrix, was sich bei näherer Betrachtung der Risspitze mit der Präsenz der fein-dispers ausgeschiedenen Teilchen in der austenitischen Matrix erklären lässt. Wie in Abbildung 109 zu sehen, wächst der Riss bevorzugt entlang des ehemaligen Karbideutektikums, wodurch dieses aufbricht und in Einzelteile fragmentiert. Dies gilt in gewisser Weise auch für den Stahl 1.4957 im Zustand nach einem Auslagern bei 700 °C für 24 h (PH700) und nach einer Langzeitwärmebehandlung, wobei hier immer noch interkristallines Risswachstum entlang von Korngrenzbelegungen sowie das Brechen der eutektischen Karbidstrukturen bei hohen Temperaturen (900 °C) stattfindet.

Diese Beobachtung verdeutlicht sich bei Betrachtung des Gefüges im Randbereich der Zugprobe sowie der Topographie der Bruchfläche. So zeigen die Abbildungen 111 und 112, dass im Stahl 1.4957 sowohl im Zustand PH820 als auch im Zustand PH700 interkristalline Risse vorliegen. Bei erhöhter Temperatur von 900 °C lässt sich deren Bildung im Randbereich der Zugprobe beobachten, von wo aus sie als transkristalline Risse in Richtung Kern weiterwachsen (s. Abbildung 111, 800 °C). Dadurch können innerhalb der Bruchfläche sowohl Spaltbruchflächen, als auch Anteile eines duktilen Bruchs erkannt werden (s. Abbildung 111), wobei der Spaltbruchanteil im Zustand PH700 höher ist als im Zustand PH820 (s. Abbildung 112). Der quasi-Spaltbruch mit einzelnen „Wabeninseln“ stellt sich auch bei einer Prüftemperatur von 900 °C ein (s. Abbildung 112 b, d). Dieses Bruchbild lässt sich auch im Stahl 5Mo-2W im Zustand PH820 identifizieren. Wie in Abbildung 113 a zu sehen, erfolgt auch hier das Risswachstum ausgehend vom Randbereich bevorzugt interkristallin entlang von Korngrenzbelegungen, bis der Riss im Bereich eines Karbids bzw. einem Korntripelpunkt stoppt. Kommt es gleichzeitig zur transkristallinen Rissbildung, dann stellt sich auch in diesem Stahl ein quasi-Spaltbruch ein (s. Abbildung 113 b), der bei 900 °C in einen duktilen Bruch übergeht. Dies gilt auch für den Zustand PH750, in dem ein ähnliches Rissverhalten beobachtet werden kann (s. Abbildung 114).

Zeitstandfestigkeit

Neben quasi-statischen Zugversuchen wurden gemäß des Abschnitts 4.4.4 stationäre Zeitstandversuche bei konstanter Temperatur ($T_P = 816 \text{ °C}$) und technischer Spannung ($\sigma_T = 103 \text{ MPa}$) durchgeführt. Das Ziel lag dabei in der Ermittlung von Kriechkurven und der maximalen Zeit bis zum Bruch (t_u) in Abhängigkeit des Wärmebehandlungszustands, woraus Aussagen hinsichtlich des Bruchverhaltens und des Kriechwiderstands der Stähle bei erhöhter Temperatur getroffen werden sollten.

In Abbildung 115 sind zwei exemplarische Kriechkurven der Stähle 1.4957 und 5Mo-2W im Zustand PH820 und nach einer Langzeitwärmebehandlung (PH820 + 750 °C/1000h/AC) gegenübergestellt. Wie dort zu erkennen, liegt die Bruchzeit des Stahl 5Mo-2W im Zustand PH820 deutlich höher als die des Stahls 1.4957. Gemäß Tabelle 41 versagt der Stahl 1.4957 nach einer Belastungszeit von 90 ± 12 h und der Stahl 5Mo-2W nach 123 ± 21 h. Dies entspricht einer Verlängerung der Bruchzeit von etwa 27 %. Darüber hinaus weist der Stahl 5Mo-2W, wie bereits bei den Zugversuchen beobachtet, eine deutlich höhere Bruchdehnung auf. Mit $12,5 \pm 0,4$ % ist diese fast dreimal so hoch wie im Stahl 1.4957 (s. Tabelle 41), was sich auch aus den fraktographischen Untersuchungen in Abbildung 116 und 117 ableiten lässt. Während im Stahl 1.4957 das bereits beobachtete spröde Bruchbild beobachtet werden kann, lässt sich beim Stahl 5Mo-2W eine deutliche Einschnürung der Probe im Bereich des Bruchs feststellen. Wie die Gefügebildnahmen im Teilbild a der Abbildungen 116 und 117 zeigen, lässt sich in diesem Bereich erneut ein überwiegend interkristallines Risswachstum sowie ein partielles Stoppen von transkristallinen Rissen beobachten. Auffällig ist, dass der Stahl 5Mo-2W den Sekundärbereich (stationäres Kriechen) bereits nach 40 h verlässt, während dies im Stahl 1.4957 erst nach 90 h der Fall ist.

Eine Langzeitwärmebehandlung bei 750 °C für 1000 h wirkt sich hingegen in beiden Stählen negativ auf die Zeitstandfestigkeit aus. Wie in Abbildung 115 zu sehen, verringert sich die maximale Bruchzeit von 90 ± 12 h bzw. 123 ± 21 h zu 53 ± 1 h (1.4957) und 52 ± 6 h (5Mo-2W) und damit zu deutlich niedrigeren Werten. Die Kriechkurven nähern sich dabei in ihrem Verlauf an, so dass beide den Bereich des stationären Kriechens nach 20 h verlassen und in den tertiären Bereich übergehen. Dabei erreicht Stahl 1.4957 deutlich höhere Dehnwerte im Vergleich zum Zustand PH820, wobei diese gegenüber denen des Stahls 5Mo-2W immer noch geringer sind. Gemäß Tabelle 41 liegt die Kriechdehnung des Stahls 5Mo-2W bei $17,0 \pm 3,0$ %. Die des Stahls 1.4957 liegt bei $12,5 \pm 0,4$ %. Im Hinblick auf das Risswachstum innerhalb der Mikrostruktur zeigen die Abbildungen 116 c und 117 c, dass in beiden Stählen überwiegend transkristallines Risswachstum eintritt, wobei im Stahl 1.4957 vermehrt das bereits beschriebene spröde Versagen des eutektischen Netzwerks beobachtet werden kann (s. Abbildung 116 c). Wie in Abbildung 119 a zu sehen, verläuft der Riss primär entlang des groben nicht-aufgelösten eutektischen Karbidnetzwerks bevor er innerhalb der Matrix in der Nähe von ausgeschiedenen Teilchen stoppt (s. Pfeilmarkierung in Abbildung 119 b). Dieses Risswachstumsverhalten lässt sich auch im Stahl 5Mo-2W beobachten, wobei hier eine vergleichsweise starke Oxidation der Probenoberfläche auffällt, die in dieser Form im Stahl 1.4957 nicht vorliegt. Wie in den Teilbildern b und d der Abbildungen 116 und 117 zu sehen, weist der Stahl 5Mo-2W im Vergleich zum Zustand PH820 eine grobe Oxidschicht auf, die sich in Abbildung 118 als dunkle Schicht im Randbereich der Probe andeutet (s. Pfeilmarkierung).

Verschleißverhalten

Zur Untersuchung des Widerstands gegen abrasiven Warmverschleiß, wurden an den Stählen definierte Verschleißspuren in unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen anhand von 2-Körper-Verschleißtests bei $T_P = 600$ °C erzeugt und diese anschließend mittels CLSM hinsichtlich des abgetragenen Verschleißvolumens analysiert (s. Abschnitt 4.4.5). Die erzeugten Verschleißspuren der Stähle 1.4957 und 5Mo-2W in den Zuständen LG, PH820, PH700/750 und PH820 + 750 °C/1000 h sind in

Abbildung 120 und 121 gegenübergestellt.

Wie dort zu sehen, lassen sich in den Verschleißspuren, unabhängig vom Wärmebehandlungszustand, Furchungsriefen und zerrüttete Bereiche erkennen, welche typische Merkmale der Abrasion darstellen. Im Zentrum der Verschleißspur bilden sich grundsätzlich Krater aus, die in Abhängigkeit des Werkstoffs in ihrer Tiefe und Breite variieren. Für den Stahl 5Mo-2W zeigt sich, dass die Verschleißspuren in den Auslagerungszuständen PH820 und PH750 deutlich schmaler und weniger tief als die im Stahl 1.4957 sind. Wie aus Abbildung 122 zu entnehmen, ist das abgetragene Verschleißvolumen um etwa den Faktor 6 höher als im Stahl 5Mo-2W (s. Tabelle 42). Lediglich nach einer Langzeitwärmebehandlung bei 750 °C für 1000 h scheint der Verschleiß im Stahl 1.4957 geringer auszufallen (s. Abbildung 122). Allerdings muss hier erwähnt werden, dass im Stahl 5Mo-2W bei diesen Versuchen eine Belegung der Al₂O₃-Kugel beobachtet werden konnte, was indiziert, dass neben abrasiven auch adhäsive Verschleißanteile bestehen, die möglicherweise zu der in Abbildung 121 beobachteten Schuppenbildung in der Verschleißspur geführt haben. Wie in Abbildung 123 zu sehen, handelt es sich bei den Belegungen auf der Al₂O₃-Kugel um metallische Fragmente, die anhand von EDX-Punktspektren eindeutig dem Stahl 5Mo-2W zugeordnet werden können. Das Verschleißvolumen des Stahls 1.4957 ist daher in diesem Zustand um etwa die Hälfte geringer als das des Stahls 5Mo-2W. Nach dem Lösungsglühen ist das Verschleißvolumen des Stahls 1.4957 ebenfalls fast doppelt so hoch wie im Stahl 5Mo-2W.

Um die auftretenden Verschleißmechanismen in oberflächennahen Bereichen charakterisieren zu können, wurden Längsschliffe der Verschleißspuren erzeugt und diese mittels REM analysiert. Abbildung 124 und 125 zeigen, dass je nach Auslagerungszustand der Stähle, unterschiedliche Verschleißmorphologien beobachtet werden können. Im LG-Zustand kommt es in beiden Stählen zur Bildung von Triboschichten, in denen z.T. aufgebrochene Karbide dispers verteilt vorliegen. Dies lässt sich insbesondere im Stahl 1.4957 beobachten, da hier das eutektische Karbidnetzwerk deutlich gröber ist (s. Abbildung 124 b). Hier stellt sich eine mechanisch-induzierte Mischschicht (engl. Mechanically Mixed Layer, MML) bzw. ein Verbund aus verfestigter Matrix und eingelagerten Hartphasen ein. Im Stahl 5Mo-2W kommt es auch zur Bildung von MML. Allerdings lässt sich hier auch die Rissbildung entlang von MX-Karbiden erkennen, wobei diese teilweise stabil bleiben und nicht spröde brechen. Die Risse „umgehen“ eher die Karbide wie in Abbildung 126 zu sehen. Nach einer Auslagerung bei 820 °C bzw. 700-750 °C für 4 h ändert sich das Verschleißbild von duktil zu spröde und es lassen sich überwiegend fragmentierte Bereiche beobachten (vgl. Abbildung 124 f und 125 d). Auffällig ist, dass der Mechanismus des Mikrobrechens bei beiden Stählen gegensätzlich auftritt. Während im Stahl 1.4957 dieses vermehrt im Zustand PH700 und weniger im PH820-Zustand stattfindet, ist es im Stahl 5Mo-2W umgekehrt. Hier kommt es eher im Zustand PH820 zum Mikrobrechen von Triboschichten als im Zustand PH750. Gleiches gilt für den Zustand nach einer Langzeitwärmebehandlung bei 750 °C für 1000 h. Wie in Abbildung 124 h zu sehen, neigt lediglich der Stahl 1.4957 zur Bildung von verfestigten Triboschichten, die nach Überschreiten einer bestimmten Belastungsgrenze von der Matrix abscheren, wohingegen im Stahl 5Mo-2W Triboschichten bzw. MML mit feineren Lagen gebildet werden.

5.2.4 Untersuchung von Matriceigenschaften

Zur Untersuchung der Eigenschaften der austenitischen Matrices beider Stähle wurden Kleinstschmelzen (200 g) auf Basis der mittels EDX im LG-Zustand gemessenen chemischen Zusammensetzung

erzeugt und diese hinsichtlich ihrer metallphysikalischen Parameter wie der Stapelfehlerenergie (SFE) und Mischkristallverfestigung (MKV) sowie ihres Widerstands gegen abrasiven Verschleiß bei erhöhter Temperatur analysiert. Die mittels EDX gemessene chemische Zusammensetzung der Matrices im LG-Zustand sowie die mittels OES gemessene chemische Zusammensetzung der erzeugten Matrixlegierungen sind aus Tabelle 36 und 43 zu entnehmen. Um zudem die Wirkung der Legierungselemente Co, W und Si auf die genannten Eigenschaften zu untersuchen, wurde die Matrixlegierung des Stahls 1.4957 mit verringertem Si-Gehalt ($< 0,2$ Ma.-%) und die des Stahls 5Mo-2W mit verringertem W-Gehalt hergestellt ($< 0,3$ Ma.-% W). Im Anschluss an die Erschmelzung wurden die Legierungen im Bereich des homogenen Austenitgebietes bei 1250 °C für 24 h diffusionsgeglüht, um so eine homogenere Verteilung von Legierungselementen zu gewährleisten (s. Abbildung 127). Abbildung 128 zeigt das Gefüge der Bulkproben nach dem Diffusionsglühen, in dem eine ausscheidungsfreie Matrix und kleinere nicht-metallische Einschlüsse zu erkennen sind. Die Korngröße im DG-Zustand liegt zwischen $400\text{ }\mu\text{m}$ und $700\text{ }\mu\text{m}$ (s. Tabelle 44).

Stapelfehlerenergie

Wie bereits in den Abschnitten 4.4.3 und 4.5.1 beschrieben, wurde die Stapelfehlerenergie (SFE) auf Basis thermodynamischer Berechnungen gemäß des Ansatzes nach *Gosh und Olson* unter Verwendung der CALPHAD-Methode sowie empirisch über den Ansatz nach *Reed & Schramm*, der auf mittels XRD experimentell ermittelten metallphysikalischen Daten beruht. Für letzteren Ansatz wurden aus dem diffusionsgeglühten Bulkmaterial Pulverproben erzeugt und diese gemäß des Abschnitts 4.4.3 in den Zuständen „kaltverfestigt“ (CW) und „wärmebehandelt“ (ANN) röntgenographisch untersucht. Die Wärmebehandlung der Pulver erfolgte gemäß Abbildung 127 im Bereich des homogenen Austenitgebietes bei 1200 °C für 1 h in einer vakuumierten Glaskapsel (ANN1200). Die mittels XRD gemessenen Röntgendiffraktogramme der Pulverproben im Zustand CW und ANN1200 sind in Abbildung 129 dargestellt. Wie zu erkennen führt die Wärmebehandlung bei 1200 °C zu einer deutlichen Abnahme an Eigenspannungen bzw. der Versetzungsdichte innerhalb des Pulvers, was sich in einer signifikanten Verschmälerung des (111)- und (200)-Reflex des Austenits äußert. Dazu lassen sich im geglühten Pulver weitere Reflexe mit sehr geringer Intensität erkennen, die eindeutig dem Fe-Cr-Mischoxid (Spinell) FeCr_2O_4 zugeordnet werden können, woraus folgt, dass das Pulver trotz der Wärmebehandlung in einer sauerstoffarmen Atmosphäre geringfügig oxidierte. Der Oxidanteil liegt allerdings bei < 1 Vol.-% und ist somit vernachlässigbar gering. Zur Untersuchung des Gefüges im LG-Zustand wurden metallographische Schiffe der Späne erzeugt und diese mittels REM weitergehend untersucht. Wie in Abbildung 130 zu erkennen, lässt sich in allen Legierungen die Bildung von Zwillingen im Gefüge erkennen, wobei die Zwillingsdichte in den Matrixlegierungen des Stahls 1.4957 höher erscheint als in denen des Stahls 5Mo-2W. Auffällig ist, dass die Zwillingsebenen in den Legierungen 1.4957-1Si und 1.4957-0Si schmaler und deren Abstände geringer erscheinen als dies in den Legierungen 5Mo-0W-0Si und 5Mo-1W-0Si der Fall ist. Zudem reduziert sich die Korngröße von ursprünglich $400\text{ - }700\text{ }\mu\text{m}$ auf ca. $23\text{ - }34\text{ }\mu\text{m}$ (s. Tabelle 44).

Für die Bestimmung der SFE wurden zunächst auf Basis der Winkellagen des (111)- und (200)-Reflexes (s. Tabelle 45) mikrostrukturelle Parameter der austenitischen Matrix bestimmt ($< \epsilon_{50\text{Å}}^2 >_{111}$, a_0) und diese zur Berechnung der Stapelfehlerwahrscheinlichkeit (SFP) und SFE herangezogen. Diese sind in

Tabelle 47 zusammengefasst. Demnach weist die Matrix des Stahls 1.4957 (1.4957-1Si) bei 40 °C eine SFE von $36 \pm 2 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ auf, die sich durch Verringerung des Si-Gehaltes auf 0,1 Ma.-% um $5 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ auf $31 \pm 3 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ reduziert. Die Varianten der Matrix des Stahls 5Mo-2W besitzen demgegenüber eine leicht höhere SFE. So weist die Legierung 5Mo-0W-0Si eine SFE von $45 \pm 3 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ und die Legierung 5Mo-2W-0Si eine SFE von $43 \pm 2 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ auf und liegt somit auf einem vergleichbaren Niveau. Im Gegensatz dazu zeigen die auf Basis der CALPHAD-Methode thermodynamisch bestimmten SFE eine umgekehrte Tendenz der beiden Stahlmatrices. Hier wird für die Matrix des Stahls 5Mo-2W eine geringere SFE vorhergesagt, als für die des Stahls 1.4957. Wie aus Tabelle 47 und in Abbildung 131 zu entnehmen, liegt die SFE gemäß des thermodynamischen Ansatzes bei $52 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ (1.4957-0Si) bzw. $86 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ (1.4957-1Si) und für die Matrix des Stahls 5Mo-2W zu $30 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ (5Mo-0W-0Si) bzw. $31 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ (5Mo-1W-0Si). Folglich besteht eine Diskrepanz zwischen der experimentell und thermodynamisch bestimmten SFE, wobei sich nicht nur die Absolutwerte, sondern auch die Wirkung einzelner Legierungselemente unterscheiden. Dies betrifft insbesondere das Element Si. Gemäß der thermodynamischen Berechnungen sollte die Zugabe von 0,9 Ma.-% Si im Stahl 1.4957 eine extreme Erhöhung der SFE um $34 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ bewirken, wobei experimentell lediglich eine Zunahme von $8 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ beobachtet werden kann. Auch der Einfluss des Elementes Wolfram wird anders eingeschätzt. Gemäß der Berechnungen die Zugabe von 0,8 Ma.-% W eine leichte Steigerung der SFE zur Folge haben sollte. Aus der $4 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ geringeren SFE der Legierung 5Mo-2W-0Si lässt sich eine reduzierende Wirkung von W ableiten (s. Tabelle 47).

Unabhängig der Wirkung einzelner Legierungselemente wurden auf Basis der gemessenen SFE durch Rückrechnen legierungsspezifische Werte für die Grenzflächenenergie σ_{GF} bestimmt, die ebenfalls in Tabelle 46 dargestellt sind. Demnach ist GFE in den Matrixlegierungen des Stahls 1.4957 mit $14,5 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ (1.4957-1Si) und $27,9 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ (1.4957-0Si) geringer als die angenommene GFE von $39 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ auf. Bei den Legierungen 5Mo-0W-0Si und 5Mo-2W-0Si ist sie hingegen mit $45,0 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ (5Mo-0W-0Si) und $44,7 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ (5Mo-2W-0Si) um ca. $6 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ erhöht.

Um zu prüfen, inwiefern eine Änderung der Grenzflächenenergie und die Temperatur die SFE der Legierungen beeinflusst, wurden auf Basis der CALPHAD-Methode SFE-Verläufe in einem Temperaturbereich von RT bis 800 °C mit konstanter und legierungsspezifischer Grenzflächenenergie berechnet. Diese sind in Abbildung 131 gegenübergestellt. Wie in Abbildung 131 a zu sehen, sollte die Legierung 1.4957-1Si im gesamten Temperaturbereich die höchste und die Legierungen 5Mo-0W-0Si und 5Mo-2W-Si die geringste SFE aufweisen (unter Berücksichtigung einer GFE von $\sigma_{\text{GF}} = 39 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$). Gemäß Tabelle 47 liegt die SFE in Letzteren bei 600 °C bei $140 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ bzw. $139 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ und in der Legierung 1.4957-0Si bei $152 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$. Die Si-legierte Variante 1.4957-1Si weist demgegenüber mit $179 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ die höchste SFE aller Legierungen auf. Durch Implementierung der zurückgerechneten legierungsspezifischen Grenzflächenenergie ändern sich die Absolutwerte und es stellt sich eine umgekehrte Tendenz der SFE-Verläufe ein (s. Abbildung 131 b). In diesem Fall wird für beide Matrixvarianten des Stahls 1.4957 die geringste SFE bei 600 °C vorhergesagt. Hier bewirkt die Änderung der Grenzflächenenergie eine Reduzierung der SFE bei 600 °C auf $131 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ (1.4957-1Si) bzw. $130 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ (1.4957-0Si), während sie sich in den Legierungen 5Mo-0W-0Si und 5Mo-2W-0Si auf $154 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ (5Mo-0W-0Si) bzw. $151 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ (5Mo-2W-0Si) erhöht (s. Tabelle 47).

Warmhärte

Zur Untersuchung des Einflusses der Legierungselemente Co, W und Si wurde die Härte der Matrixlegierungen in-situ in einem Temperaturbereich von RT bis 800 °C mittels Warmhärteprüfungen gemäß des Abschnitts 4.4.4 gemessen. Die gemessenen Härtewerte sind in Tabelle 48 zusammengefasst und in Abbildung 132 graphisch gegenübergestellt. Darin sticht vor allem die Legierung 5Mo-2W-0Si heraus, die von allen Matrixvarianten über den gesamten Temperaturbereich eine um ca. 5 bis 15 HV_{0,5} höhere Härte aufweist. Gleiches gilt auch für die Si-haltige Variante (1.4957-1Si) die zwischen 600 °C und 800 °C mit ca. 5 HV_{0,5} eine leicht höhere Härte als die Si-freie Variante zeigt. Da die Legierungen des Stahls 1.4957 trotz eines Co-Anteils von ca. 25 Ma.-% eine geringere Härte zeigen, bewirkt die Zugabe von Kobalt offensichtlich keine Härtesteigerung.

Verschleißwiderstand

Analog zu den bereits beschriebenen Verschleißversuchen der globalen Legierungen, wurden auch Verschleißuntersuchungen an den Matrixlegierungen der Stähle 1.4957 und 5Mo-2W im Zustand nach dem Diffusionsglühen (1250 °C/24 h/WQ) unter den bereits im Abschnitt 4.4.5 beschriebenen Bedingungen durchgeführt. So erfolgte ebenfalls die Messung der abgetragenen Verschleißvolumina auf Basis von Verschleißspuren, die bei einer Temperatur von 600 °C unter einer Last von $F = 10$ N definiert erzeugt wurden. Die gemessenen Verschleißvolumina sind in Abbildung 133 und die dazugehörigen Werte in Tabelle 49 dargestellt. Die Oberfläche der Verschleißspuren sind in Abbildung 134 gegenübergestellt. Wie aus Abbildung 133 zu entnehmen, findet eine deutliche Abnahme des Verschleißvolumens in Richtung der Matrixlegierungen des Stahls 5Mo-2W statt. Während die Matrixlegierungen des Stahls 1.4957 unabhängig des vorliegenden Si-Gehaltes starke Krater und Materialaufwürfe aufweisen, lassen sich bei den Matrixvarianten des Stahls 5Mo-2W nur geringe Verschleißerscheinungen beobachten (s. Abbildung 134). Hier kann überwiegend die Bildung von Furchen infolge der abrasiven Belastung festgestellt werden, was sich auf das abgetragene Verschleißvolumen positiv auswirkt. Wie in Abbildung 133 zu sehen, ist das abgetragene bzw. das Differenz-Verschleißvolumen VV der Legierungen 1.4957-1Si und 1.4957-0Si im Vergleich zu den Legierungen 5Mo-2W-0Si und 5Mo-0W-0Si deutlich höher. Zudem verschiebt sich das Verhältnis von konkavem zu konvexem Verschleißvolumen zu positiveren Werten, da der Anteil des ausgeworfenen Materialvolumens größer ist als der abgetragene. Dies fällt besonders bei der W-haltigen Variante 5Mo-2W-0Si auf, in dem dieser Umstand zu einem negativen Differenz-Verschleißvolumen führt. Der geringe Materialabtrag der 5Mo-2W-Varianten lässt sich dabei auch anhand von Längsschliffaufnahmen beobachten (s. Abbildung 135). Dort fallen zudem nicht-abgetragene Fragmente auf, die sich je nach Legierung in ihrer Beschaffenheit zum Teil deutlich unterscheiden. Wie in den Abbildungen 135 d und f zu sehen, lassen sich bei den Matrixvarianten des Stahls 5Mo-2W neben Rissen und am Grundwerkstoff anhaftenden Fragmenten auch plastisch deformierte Bereiche unterhalb der Oberfläche erkennen, was besonders bei der W-freien Variante 5Mo-0W auffällt (s. Abbildung 135 f). In den Matrixvarianten des Stahls 1.4957 lassen sich hingegen vermehrt fragmentierte Triboschichten erkennen (s. Abbildung 135 b, d).

5.2.5 Herstellung und Prüfung von Verbundgussrohren

Zur Evaluierung der Betriebseigenschaften des neu entwickelten Stahls 5Mo-2W fertigte die Fa. Klaus Kuhn Edelstahlgießerei GmbH im industriellen Maßstab mehrere dickwandige Schleudergussrohre an, die zu Testzwecken als Transportrollen von Stahlgütern in einem Industrie-Durchlaufofen ($T \approx 600 \text{ °C}$) Anwendung fanden. Die Rohre wurden dabei nicht aus einem Werkstoff, sondern als Verbundgussrohre hergestellt. Als Kernmaterial diente der kommerzielle austenitische Stahlguss GX2CrNiMoNb19-11-2 (Wst.-Nr.: 1.4581), während der Stahl 5Mo-2W außen als Arbeitsschicht auf der Rollenoberfläche fungierte. Die chemische Zusammensetzung beider Stähle ist aus Tabelle 50 zu entnehmen. Abbildung 136 zeigt Makroaufnahmen der Verbundgussrohre nach dem Abguss mit besonderem Augenmerk auf der Verbundzone beider Stähle im Randbereich. Zur Einstellung der optimalen mechanischen Eigenschaften wurden die Rollen nach dem Abguss gemäß des beschriebenen Wärmebehandlungsschemas zunächst lösungsgeglüht ($1200 \text{ °C}/1 \text{ h/WQ}$) und im Anschluss bei 820 °C für 4 h ausgelagert (PH820). Danach erfolgte die mechanische Bearbeitung gemäß des üblichen Fertigungsprozesses. Abbildung 137 zeigt exemplarisch zwei Verbundgussrollen im Zustand nach der mechanischen Bearbeitung. Der Zeitraum des Feldversuchs betrug sechs Monate.

Vor dem Einsatz wurde der Verbund metallkundlich untersucht. Dazu gehörte die Messung der chemischen Zusammensetzung sowie die Untersuchung des Gefüges und der Makrohärte bei RT im ausgelagerten Zustand (PH820). In Abbildung 138 sind die mittels OES gemessenen Konzentrationsprofile der wesentlichen Elemente Cr, Ni, Mo, C und N vergleichend dargestellt. Da die Konzentrationsprofile der Elemente Si, Mn, W und Nb keine signifikanten Unterschiede zeigten, wurde aus Übersichtsgründen auf deren Darstellung verzichtet. Wie in Abbildung 138 zu sehen, kommt es aufgrund der unterschiedlichen globalen Elementgehalte beider Stähle zu einer Konzentrationsabnahme der Elemente C, N, Ni und Mo in Richtung des niederlegierten Stahls 1.4581. Eine Ausnahme stellt dabei das Element Cr dar, das aufgrund des vergleichbaren globalen Gehaltes beider Stähle nahezu konstant bleibt. Bedingt durch die Diffusion der genannten Elemente kommt es dazu, dass der Stahl 1.4581 nahe der Diffusionszone geringfügig auflegiert wird. Wie aus Tabelle 50 zu entnehmen, liegen in unmittelbarer Nähe zur Diffusionszone (ca. 1 mm Abstand) die Gehalte der Elemente C, Mo, W und N leicht oberhalb der vorgegebenen Elementspannen gemäß [275]. Die Zusammensetzung des Stahls 5Mo-2W entspricht hingegen der Soll-Zusammensetzung und liegt daher trotz der Umverteilung der genannten LE innerhalb der vorgegebenen Spanne. Analog zu der inhomogenen Konzentrationsverteilung von LE, lassen sich auch Unterschiede in der Gefügeausbildung im Bereich und nahe der Diffusionszone beobachten. Wie aus Abbildung 139 ersichtlich, nimmt insbesondere der Anteil an dispers verteilten Ausscheidungen in der Matrix in Richtung des Stahls 1.4581 deutlich ab, bis nur noch eutektische Ausscheidungen und Korngrenzbelegungen zu erkennen sind. In der Diffusionszone stellt sich entsprechend eine Mischzone aus Korngrenzbelegungen und eutektischen Ausscheidungen mit geringem Anteil an Matrixteilchen ein. Die unterschiedlichen Gefügeausbildungen führen dazu, dass sich auch unterschiedliche Makrohärten einstellen. Wie Abbildung 140 zeigt, lässt sich in Richtung des Stahls 5Mo-2W ein nahezu linearer Anstieg der Härte beobachten, was mit dem höheren Gehalt an Matrixausscheidungen korreliert. Liegt die Härte im Bereich des Stahls 1.4581 bei ca. 200 HV10, so steigt sie in Richtung des Stahls 5Mo-2W um ca. 80 HV10 auf ca. 280 HV10 an, was bezogen auf den Stahl 1.4581 ein Härte-

zuwachs von ca. 40 % darstellt. Somit lässt sich festhalten, dass der neu entwickelte Stahl 5Mo-2W auch als Verbund mit einer niederlegierten Stahlgüte prinzipiell hergestellt werden kann und unter Verwendung der definierten Wärmebehandlungsparameter einen deutlichen Härtezuwachs generiert.

Qualitative Bewertung der Betriebseigenschaften der Verbundgussrollen

Seitens des Anlagenbetreibers wurden die Materialeigenschaften der Verbundgussrollen und speziell die Eigenschaften der äußeren Arbeitsschicht aus dem Stahl 5Mo-2W als positiv bewertet. So kam es innerhalb des Versuchszeitraums weder zu einem starken Verschleiß infolge des Kontakts mit dem Transportgut, noch zu einer signifikanten Oxidation der Rollenoberfläche die einen frühzeitigen Austausch der Rollen nötig gemacht hätten. Daher wäre die Verwendung der Rollen über den Zeitraum von sechs Monaten hinaus prinzipiell möglich gewesen und wird seitens des Betreibers auch verfolgt. Wenngleich im Rahmen dieser Arbeit keine quantitative Bestimmung des Materialabtrags infolge von abrasivem Verschleiß und Oxidation erfolgte, so ist auf Basis der beschriebenen Ergebnisse davon auszugehen, dass eine Verwendung des neu entwickelten Stahls 5Mo-2W eine signifikante Standzeiterhöhung der Rollen im Vergleich zum Stahl 1.4581 erlaubt.

6 Diskussion

6.1 Nichtrostende martensitische Stähle

Allgemeines

Das übergeordnete Ziel in diesem Teilbereich der Arbeit lag in der Verbesserung der Verschleißbeständigkeit von nichtrostendem martensitischem Stahlguss. Zur Erreichung dieses Ziels galt es eine überwiegend martensitische Matrix ohne Korngrenzkarbide und δ -Ferrit bei gleichzeitig ausreichend hoher Härte und verbesserter Korrosionsbeständigkeit einzustellen. Dafür wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Legierungskonzept auf Basis des Systems Fe-Cr-Mo-Ni-(C+N) erarbeitet, das in Kombination mit einer zweistufigen Austenitisierungsbehandlung (ZSA) eine deutliche Eigenschaftsverbesserung gewährleistet. Die ZSA ermöglicht eine in-situ Umwandlung von δ -Ferrit in Austenit und trägt damit wesentlich zur Einstellung der Werkstoffeigenschaften bei. Für die Entwicklung der ZSA wurde auf die Berechnung von lokalen Eigenschaften zurückgegriffen, die mit Hilfe von lokalen Phasendiagrammen und Eigenschaftsverteilungsschaubildern (PDM) abgebildet werden konnten. Durch sie ließen sich werkstoffspezifische Austenitisierungstemperaturen ableiten, die lokale Eigenschaftsunterschiede innerhalb der Mikrostruktur explizit berücksichtigen.

Aus den generierten Ergebnissen lassen sich drei wesentliche Schwerpunkte ableiten, welche nachfolgend separat diskutiert werden sollen: Der erste Schwerpunkt liegt auf dem Vergleich zwischen den berechneten globalen und lokalen Eigenschaften mit dem Realgefüge aller betrachteten Stähle. Dabei soll nicht nur deren Genauigkeit, sondern auch die grundsätzliche Eignung der in dieser Arbeit verwendeten Methodik zur Optimierung von Werkstoffen und Wärmebehandlungen diskutiert werden. Der zweite Schwerpunkt fokussiert verstärkt mikrostrukturelle und werkstofftechnische Aspekte der Neuentwicklung GX30. Hier soll der Einfluss der ZSA auf die Entwicklung der Mikrostruktur des Werkstoffs sowie auf seine globalen mechanischen und chemischen Eigenschaften im Vergleich zu den Referenzstählen GX20 und GX40 diskutiert werden. Dazu gehört auch eine grundlegende Analyse zur Wirkung von Mikroseigerungen auf die δ/γ -Umwandlung sowie auf die Stabilisierung von Restaustenit. Der dritte Schwerpunkt stellt die Bewertung der Betriebseigenschaften aller untersuchten Stähle im Kontext einer Anwendung in der Lebensmittelindustrie dar, aus der sich weitere potenzielle Anwendungsgebiete der Neuentwicklung GX30 ableiten lassen.

6.1.1 Korrelation zwischen Eigenschaftsberechnungen und dem Gefüge

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auf Basis globaler und lokaler Zusammensetzungsdaten mikrostrukturelle Eigenschaften der Stähle GX20, GX40 und GX30 vergleichend berechnet. Zu den betrachteten Eigenschaften gehörte die thermische Stabilität von Karbiden und δ -Ferrit, der Beginn der martens-

sitischen Umwandlung des Austenits sowie die Beständigkeit gegen Lochkorrosion der Matrix, die sich anhand der Solvustemperatur (bzw. Phasenübergangstemperatur), der M_S -Temperatur und der Wirksumme PREN abschätzen ließen. Die Bestimmung dieser Kenngrößen erfolgte gemäß des bereits in [285–287] beschriebenen Vorgehens über einen kombinatorischen Ansatz bestehend aus thermodynamischen und empirischen Berechnungen. Daraus ließen sich quantitative Werte bestimmen, welche im Anschluss auf Basis von Gefüge- und Eigenschaftsuntersuchungen experimentell validiert wurden. Wie im Abschnitt 5.1.2 gezeigt, sind die Ergebnisse der globalen und lokalen Eigenschaftsberechnungen grundsätzlich nicht kongruent, sondern unterscheiden sich zum Teil signifikant. Dies lässt sich im Wesentlichen auf seigerungsbedingte Konzentrationsunterschiede von Legierungselementen (LE) innerhalb der Mikrostruktur zurückführen, die sich aus ihrer ungleichen Umverteilung während des Erstarrungsprozesses einstellen. Aus diesem Grund wird nachfolgend zunächst die Entstehung von Mikroseigerungen sowie deren Einfluss auf die Gefügeentwicklung betrachtet.

Vorhersage von Mikroseigerungen

Wie im Grundlagenteil beschrieben, sind Mikroseigerungen das Ergebnis aus der Umverteilung von LE während des Erstarrungsprozesses. Dabei reichern sich Elemente entweder im Festkörper oder in der Schmelze an (s. Abschnitt 2.2.2). Die Scheil-Berechnungen (s. Abbildung 35) sagten für alle betrachteten Stähle Mikroseigerungen der Elemente Cr und Mo voraus, deren Präsenz experimentell bestätigt wurde. Nach einer Lösungsglühbehandlung bei 1200 °C für 30 min konnte eine deutliche Konzentrationserhöhung dieser Elemente im interdendritischen Raum nachgewiesen werden, wobei die Mo-Seigerungen in den höher Mo-legierten Stählen GX40 und GX30 deutlicher zu beobachten waren (vgl. Abbildung 39, 40 und 41 und Tabelle 14). Die Seigerung dieser Elemente bewirkt, dass sich ein Konzentrationsprofil zwischen dem interdendritischen Raum und dem Dendritenkern einstellt. Der Cr-Gehalt erhöht sich dabei in Richtung des interdendritischen Raums um 5-6 Ma.-% und der Mo-Gehalt um 1-2 Ma.-% (s. Tabelle 14).

Die Segregationsneigung von Cr und Mo ist bekannt und wurde in nichtrostenden martensitischen Stählen bereits in mehreren Studien untersucht [335–338]. Sie lässt sich aus dem Verteilungskoeffizienten k ableiten, der gemäß [336, 339] Werte von $k_{Cr} = 0,8-0,85$ und $k_{Mo} = 0,4-0,6$ (in γ -Fe) annimmt. Da er in beiden Fällen kleiner 1 ist, neigen beide Elemente zur Anreicherung in der Schmelze und konzentrieren sich daher im erstarrten Zustand im interdendritischen Raum (s. Abbildung 35). Entsprechend des geringeren k -Wertes, ist die Seigerungsneigung von Mo ausgeprägter als die von Cr. Dies spiegelt sich auch in berechneten Seigerungsgraden wider. Wie aus Tabelle 14 zu entnehmen, liegt der Seigerungsgrad von Cr (nach einem Lösungsglühen bei 1200 °C für 30 min) bei 1,5, während der von Mo mit 2,6 fast doppelt so hoch ist. Die Größenordnung stimmt dabei gut mit den in [335] angegebenen Seigerungsgraden überein, welche anhand von Mikrosondenmessungen im Stahl X40CrMoV5-1 ermittelt wurden. Die Ko-Seigerung von Cr und Mo im interdendritischen Raum ist ein wesentlicher Faktor für die Entwicklung der Mikrostruktur, da sie auch die Umverteilung der Hartphasenbildner Kohlenstoff und Stickstoff beeinflusst. So konnte anhand von Diffusionsrechnungen gezeigt werden, dass sich im Festkörper ein Konzentrationsgradient von C und N in Richtung des an Cr und Mo angereicherten interdendritischen Raums einstellt (s. Tabelle 15). Dies lässt sich damit begründen, dass Cr und Mo die Aktivität von C und N verringern und dadurch eher an sich binden [340]. Jedoch

fällt der Effekt je nach Element unterschiedlich stark aus. Cr und Mo reduzieren die Aktivität des Stickstoffs um den Faktor 3-5 stärker als die des Kohlenstoffs [340]. Dies erklärt auch die auf Basis von Diffusionsrechnungen ermittelten Seigerungsgrade von C und N, die sich ebenfalls deutlich unterscheiden. Gemäß Tabelle 15 liegt der Seigerungsgrad von Kohlenstoff in den hier betrachteten Stählen bei 1,3-1,6, während der von Stickstoff mit 2,0 bis 2,8 in etwa doppelt so hoch ist. Die Segregation der Elemente Cr, Mo, C und N ist der entscheidende Faktor für die Entwicklung der Mikrostruktur, weil sie sowohl lokale Eigenschaften, wie die Stabilität von Phasen (Karbiden und δ -Ferrit), als auch globale Eigenschaften, wie die Härbarkeit und Korrosionsbeständigkeit, beeinflussen. Dies verdeutlicht sich in den nachfolgenden Abschnitten, in denen diese Unterschiede in Bezug auf die Bildung und Auflösung von Karbiden, der martensitischen Umwandlung und der Beständigkeit gegen Lochkorrosion gegenübergestellt werden.

Bildung und Auflösung von Karbiden

Aufgrund der stetigen Anreicherung der Elemente Cr, Mo, C und N in der Schmelze, erfolgt die Primärbildung von Hartphasen in allen Stählen zum Ende der Erstarrung und somit generell eutektisch. Inwiefern sich dabei grobe Netzwerkstrukturen einstellen, hängt vom ausgeschiedenen Hartphasenanteil bzw. vom globalen C+N-Gehalt ab (s. Abschnitt 5.1.1). Im Stahl GX40, der mit 0,54 Ma.-% den höchsten C+N-Anteil aller Stähle besitzt, stellt sich ein grobes Karbidnetzwerk mit durchgehenden Korngrenzbelegungen ein. Dieses besteht zum Großteil aus Mischkarbiden vom Typ M_7C_3 und $M_{23}C_6$ mit blockiger und/oder lamellarer Morphologie. In den Stählen GX30 und GX20 fallen die erstarrungsinduzierten Ausscheidungen aufgrund ihres niedrigeren C+N-Gehaltes geringer aus, weshalb sich hier nur eine geringe oder gar keine Tendenz zur Netzwerkbildung beobachten lässt (s. Abbildung 37). Sowohl die Morphologie und Zusammensetzung, als auch der Karbidanteil korrelieren dabei gut mit den durchgeführten Scheil- und Gleichgewichtsberechnungen, in denen für den Stahl GX40 mit 11,45 Vol.-% der höchste und für den Stahl GX30 ein geringerer Anteil (8,9 Vol.-%) an eutektischen Hartphasen vorhergesagt wird (s. Abbildung 35 und 36). Auch stimmt die Prognose der Präsenz geringer Mengen an Fe-Cr-Mischkarbiden vom Typ M_7C_3 sowie von Mo-reichen M_6C -Karbiden im Stahl GX30, die mittels EDX und XRD nachgewiesen werden konnten (s. Abbildung 38 und Tabelle 12). Letztere weisen allerdings keine blockige, sondern bedingt durch ihren geringen Anteil eher eine globulare Form auf. Eine Diskrepanz besteht hingegen bezüglich des im Stahl GX20 vorliegenden Hartphasengehaltes. Dieser wird gemäß der thermodynamischen Berechnungen mit 7,3 Vol.-% deutlich höher eingeschätzt als der bildanalytisch gemessene Anteil (2 ± 1 Vol.-%, s. Tabelle 11). Dieser Unterschied lässt sich entweder auf eine vermehrte Ausscheidung von Hartphasen während der Abkühlphase oder auf Fehler in der Karbidquantifizierung zurückführen. Letztere sind dabei nicht unwahrscheinlich, da bedingt durch die geringe Größe der Ausscheidungen keine LiMi-, sondern REM-Aufnahmen zur Bildanalyse herangezogen werden mussten. Bedingt durch die höhere Vergrößerung wurde dabei ein kleinerer Flächenanteil analysiert, so dass Fehler in der Quantifizierung nicht sicher ausgeschlossen werden können.

Unabhängig davon, bestätigt sich in allen Stählen die Präsenz der aus den thermodynamischen Berechnungen vorhergesagten Fe-Cr-(Mo)-Mischkarbide. Einzig die Präsenz von Cr-reichen Nitriden vom Typ Cr_2N wird lediglich anhand von XRD-Untersuchungen indiziert, kann allerdings über

EDX-Messungen nicht sicher bestätigt werden. Unter der Annahme, dass die Abkühlung nach dem Schmelzergießen vergleichsweise langsam erfolgt und Nitride vom Typ Cr_2N gemäß des berechneten Phasendiagramms bei Temperaturen $< 950\text{ °C}$ thermodynamisch stabil sind, ist davon auszugehen, dass sie in allen Stählen zusammen mit den genannten Karbidtypen vorliegen. Im Hinblick auf eine möglichst hohe Duktilität der Stähle ist ihre Präsenz aber als unkritisch anzusehen, da sie aufgrund ihrer geringen thermischen Stabilität bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C in der Matrix gelöst werden und somit kein entscheidendes Kriterium darstellen [341]. Anders ist es bei den vorliegenden Karbiden. Sie weisen eine höhere thermische Stabilität auf und sind deshalb auch oberhalb von 1000 °C stabil. Ihre Auflösung wird nachfolgend detaillierter betrachtet.

Die bisher beschriebene Ausscheidung von Karbiden während der Erstarrung findet in der praktischen Anwendung zumeist wenig Beachtung, da bei martensitischen Stählen in der Regel das Härten und das daraus resultierende Gefüge im Fokus der Wärmebehandlung steht. Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, weisen die im Gusszustand vorliegenden Karbide je nach Gehalt, Morphologie und chemischer Zusammensetzung jedoch signifikante Unterschiede in deren Auflösungsverhalten auf, so dass sie für die Optimierung von Wärmebehandlungen eine nicht zu unterschätzende Rolle spielen. Dabei sind vor allem die Unterschiede in der globalen und lokalen Stabilität von Karbiden entscheidend. Wie aus dem berechneten Phasendiagramm in Abbildung 36 hervorgeht, sollte die Solvustemperatur der Karbidtypen M_{23}C_6 und M_7C_3 je nach Stahl bei etwa 980 °C (GX20), 1040 °C (GX30) und 1085 °C (GX40) und daher (zumindest für die Stähle GX20 und GX30) im Bereich einer konventionellen Austenitisierungstemperatur von 1050 °C liegen. Dies lässt die Annahme zu, dass ein Austenitisieren bei Temperaturen von 1050 °C bzw. 1080 °C (im homogenen Austenitgebiet) die Einstellung eines anvisierten karbidfreien vollmartensitischen Gefüges gewährleistet. Tatsächlich beginnt die Auflösung von Karbiden lokal jedoch erst $100 - 150\text{ K}$ oberhalb der global berechneten Solvustemperatur. Wie die Gefügaufnahmen in Abbildung 49 zeigen, verbleiben nach einer Austenitisierung bei 1050 °C für 30 min entgegen des globalen Phasendiagramms im Stahl GX20 eutektische Karbide im interdendritischen Raum und entlang von Korngrenzen (s. Abbildung 49 a). Eine vollständige Karbidauflösung wird erst durch Erhöhen der Austenitisierungstemperatur auf 1100 °C erzielt (s. Abbildung 49 b). In den höher CrMo-legierten Stählen GX40 und GX30 verschiebt sich die Karbidauflösung sogar zu noch höheren Temperaturen. Hier kommt es erst bei 1150 °C (GX30) bzw. bei 1200 °C (GX40) zu einer vollständigen Auflösung aller eutektischen Karbide. Diese Beobachtung korreliert sehr gut mit den berechneten PDM zur lokalen Solvustemperatur der Karbidtypen M_{23}C_6 und M_7C_3 (s. Abschnitt 5.1.2). Wie in Abbildung 42 und 43 zu sehen, gilt die berechnete globale Solvustemperatur von M_{23}C_6 nur für Karbide, die im Dendriten bzw. im dendritischen Raum gebildet werden, während sich im interdendritischen Raum die Stabilitätsgrenze zu höheren Temperaturen verschiebt. Aus diesem Grund werden im Stahl GX20 M_{23}C_6 -Karbide nicht bei 1000 °C , sondern entsprechend des PDM erst bei 1100 °C vollständig aufgelöst. Gleiches gilt für die Stähle GX30 und GX40, in denen die lokal berechnete Solvustemperatur von M_{23}C_6 von 1150 °C bzw. 1200 °C ebenfalls sehr gut mit den experimentell ermittelten Temperaturen übereinstimmt (vgl. Abbildung 42 und 49). Die Differenz der Solvustemperaturen gilt dabei nicht nur für Karbide des M_{23}C_6 , sondern gilt auch für andere Karbidtypen wie M_7C_3 und M_6C . So sollten M_7C_3 -Karbide entgegen der globalen Phasendiagramme in den Stählen GX20 und GX40 bis 1000 °C (GX20) bzw. 1150 °C (GX40) zu nennenswerten Anteilen vorliegen, während im Stahl GX30 (aufgrund des höheren Mo-Gehaltes) M_6C -Karbide bis 1200 °C

stabil sein sollten (s. Abbildung 43). Folglich ist anzunehmen, dass in den Stählen GX20 und GX40 bei 1050 °C neben $M_{23}C_6$, auch geringe Anteile an M_7C_3 und im Stahl GX30 zudem noch geringe Mengen an M_6C -Karbiden koexistieren, die erst zwischen 1100 °C und 1200 °C vollständig aufgelöst werden.

Es lässt sich also festhalten, dass die berechneten lokalen Solvustemperaturen den Realzustand sehr gut widerspiegeln und PDM gegenüber globalen Gleichgewichtsberechnungen eine deutlich präzisere Prognose bezüglich der Karbidauflösung zulassen. Sie verdeutlichen zudem, dass generell eine höhere thermische Triebkraft nötig ist, um eine Karbidauflösung in Stahlguss zu induzieren. So ließe sich anhand der globalen Phasendiagramme in Abbildung 36 auch prinzipiell annehmen, dass auch bei einer geringeren konventionellen Härtetemperatur von 1050 °C eine vollständige Karbidauflösung erzielt werden kann, sofern die Austenitisierungszeit so lang gewählt ist, dass der Gleichgewichtszustand des homogenen Austenits eingestellt wird. Die PDM und die Gefügebilder widersprechen dieser These jedoch deutlich, da sie zeigen, dass die Auflösung von Karbiden primär temperatur- und konzentrationsabhängig ist und somit bei gegebener Zusammensetzung nur thermisch induziert werden kann. Dementsprechend führt auch eine Verlängerung der Haltezeit bei $T_{AUS} < T_{solvus, lokal}$ nicht zu einer erhöhten Auflösung. Dass die berechnete Solvustemperatur trotz der Annahme eines konstanten C+N-Gehaltes sehr gut mit der experimentell ermittelten Auflösung von Karbiden korreliert, indiziert, dass die Karbidstabilität vor allem von der lokalen Konzentration von Cr und Mo bestimmt wird und daher die vereinfachte Betrachtung eines konstanten globalen C+N-Gehaltes zur Berechnung von lokalen Solvustemperaturen von Karbiden prinzipiell zulässig ist. Dennoch gewinnt sie an Präzision, wenn die Umverteilung von interstitiell gelösten Elementen mitberücksichtigt wird. So liefern die auf Basis der lokalen Zusammensetzung (inklusive der Berücksichtigung des lokalen C- und N-Gehaltes) berechneten Phasendiagramme, eine noch höhere Genauigkeit der Solvustemperaturen von Karbiden (s. Abbildung 44).

Im Hinblick auf die Vorhersage der Einstellung eines karbidfreien Gefüges muss erwähnt werden, dass allein die Kenntnis der lokalen Solvustemperatur nicht ausreicht, um eine vollständig karbidfreie Matrix einzustellen. Dafür muss auch die Auflösungskinetik der Karbide berücksichtigt werden. Ist bspw. die Haltezeit sehr kurz gewählt, so reicht sie möglicherweise nicht aus, um eine vollständige Auflösung zu erreichen, selbst wenn die Austenitisierungstemperatur oberhalb der lokalen Solvustemperatur liegt. Die gezeigten PDM liefern daher streng genommen nur für den Fall einer Wärmebehandlung mit einer Austenitisierungsdauer von 30 min eine gute Übereinstimmung zum Gefüge und sollten grundsätzlich immer im Kontext der Wärmebehandlungsparameter betrachtet werden. Soll neben der zur Karbidauflösung nötigen Temperatur auch die dafür nötige Zeit vorhergesagt werden, so müsste auch die Kinetik der Karbidauflösung präzise bestimmt werden. Diese hängt allerdings von vielen Einflussfaktoren, wie z.B. der Aufheizrate bzw. dem ZTA-Verhalten des Stahls oder der Morphologie und Größe der Karbide vor der Wärmebehandlung, ab [342]. Eine hohe Aufheizrate verlangsamt die Auflösungsgeschwindigkeit, da sich zum einen die α/γ -Umwandlung zu höheren Temperaturen verschiebt und grundsätzlich weniger Zeit für Diffusionsvorgänge gegeben ist [343]. Für die Auflösung grober eutektischer Karbide wirkt sich dementsprechend eine geringe Aufheizrate positiv aus. Dennoch findet die Auflösung von groben Karbideutektika aufgrund ihrer Größe generell langsamer statt als bei kleineren globularen, da in Letzteren durch größere Oberfläche

Diffusionsvorgänge von Kohlenstoff aus dem Karbid in die umgebende Matrix erleichtert sind [41]. Dazu kommen Festkörperreaktionen innerhalb der Karbide, wie z.B. die Änderung der Karbidmodifikation von M_7C_3 in $M_{23}C_6$ oder auch Diffusionsprozesse an der Matrix/Karbid-Grenzfläche. Auch sie beeinflussen die Auflösungsdauer von Karbiden. *Wieczorzak et al.* schildern in diesem Zusammenhang, dass die Auflösung von eutektischen M_7C_3 -Karbiden über zwei Zwischenstufen verläuft [344]. In der ersten Stufe kommt es bei Temperaturen zwischen 500 und 600 °C im Grenzbereich zwischen Karbid und Matrix zur Uphill-Diffusion von Cr aus der Matrix ins M_7C_3 . Ist die Gleichgewichtsstöchiometrie des M_7C_3 erreicht, so wandelt es in der zweiten Stufe oberhalb von 650 °C in-situ in die Gleichgewichtsphase $M_{23}C_6$ um [344]. Dabei bildete sich in den betrachteten Stählen ein durchgehendes Karbidnetzwerk aus, woraus die Autoren schlussfolgerten, dass die Umwandlung $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ mit einem Anstieg des Gesamtvolumengehaltes an Karbiden einhergeht [344].

Wenngleich die beschriebenen Umwandlungstemperaturen der Karbide nicht auf die Ergebnisse dieser Arbeit übertragen werden können, so erscheint die Umwandlungsreihenfolge durchaus plausibel und lässt als Erklärung für die verzögerte Auflösung der Karbide im Stahl GX40 folgende Hypothese zu: Wie bereits beschrieben, weist der Stahl GX40 im Gusszustand den höchsten Anteil an M_7C_3 -Karbiden auf, die zudem gemäß der PDM auch noch eine hohe thermische Stabilität besitzen. Damit es zur Auflösung kommt, muss gemäß des berechneten Phasendiagramms in Abbildung 44 b die Umwandlungsstufe von M_7C_3 in $M_{23}C_6$ durchlaufen werden. Dafür ist eine thermodynamische Triebkraft nötig, die nur dann vorliegt, wenn $M_{23}C_6$ die stabilere Phase im thermodynamischen Gleichgewicht darstellt. Die hohe Solvustemperatur von M_7C_3 führt dazu, dass sie erst bei einer Temperatur von 1150 °C destabilisiert werden und daher die Umwandlung $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ auch erst ab dieser Temperatur angestrebt wird. Gleichzeitig lösen sich bereits die Anteile an $M_{23}C_6$ mit einer geringeren Solvustemperatur als 1150 °C auf, so dass die Auflösung von $M_{23}C_6$ und die Umwandlung von M_7C_3 in $M_{23}C_6$ parallel verlaufen. Da Letztere jedoch mit einer Erhöhung des Gesamtvolumengehaltes von Karbiden verbunden ist, wird die Auflösung von bereits bestehenden $M_{23}C_6$ -Karbiden kompensiert und der gesamte Auflösungsprozess verlangsamt sich. Dieser Umstand ist bei den Stählen GX20 und GX30 weniger kritisch, da hier bereits im Gusszustand hauptsächlich $M_{23}C_6$ -Karbide vorliegen. Sie sollten gemäß dieser Theorie nicht den Umweg über die Zwischenumwandlung $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ gehen müssen, sondern können sich direkt in der Matrix lösen, so dass die vollständige Karbidauflösung in den Stählen GX20 und GX30 schneller erreicht wird als im Stahl GX40.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass in dieser Arbeit der Gusszustand als Ausgangszustand untersucht wurde. In der Praxis werden Stähle jedoch nicht zwingend ausgehend vom Gusszustand gehärtet, sondern werden mitunter zunächst einer Weichglühbehandlung und/oder einer gewissen Warmumformung unterzogen, bei der das grobe eutektische Karbidnetzwerk ggf. teilweise aufgebrochen wird [25]. Während der Weichglühbehandlung bei Temperaturen zwischen 800-900 °C (unterhalb von A_{C1}) [25] formen sich Karbide zur Verringerung ihrer Grenzflächenenergie kugelig ein und weisen demnach eine geringere Größe als im Primärgefüge auf [25]. Daraus lässt sich die These ableiten, dass durch ein Weichglühen die Karbidauflösung bei niedrigeren Temperaturen beginnt und somit auch eher abgeschlossen wird, als es die PDM vorhersagen. Die Ergebnisse dieser Arbeit widersprechen dieser These jedoch, da sie zeigen, dass die Karbidauflösung weniger durch die Form und Größe der Karbide, sondern primär von der lokalen chemischen Zusammensetzung und in diesem Fall insbesondere von der lokalen Konzentration der Elemente Cr und Mo bestimmt wird. Diese bleibt

allerdings auch nach einer Weichglühbehandlung nahezu unverändert, da Cr und Mo als substituiert gelöste Elemente nicht wie C und N im Zwischengitter, sondern über Leerstellen diffundieren und deshalb eine deutlich geringere Diffusivität besitzen [345]. Tabelle 51 verdeutlicht dies anhand von berechneten Diffusionslängen der Elemente Fe, Cr, Mo, C und N für unterschiedliche Temperaturen und Zeiten. Wie dort zu entnehmen, beträgt die Diffusionslänge von Cr und Mo bei einer Temperatur von 1100 °C und Zeit von 60 min gerade einmal 5-6 µm, so dass davon auszugehen ist, dass bei geringerer Temperatur so gut wie keine Diffusion von substituiert gelösten Elementen stattfindet. Demzufolge sollte die Auflösung von Karbiden aufgrund der geringeren Größe bei Erreichen der Solvustemperatur lediglich schneller verlaufen. Ihre Solvustemperatur bleibt jedoch unbeeinflusst, weswegen die berechneten PDM auch für den Fall eines Weichglühzustandes ihre Gültigkeit behalten. Somit lassen sich in Bezug auf die Bildung und Auflösung von Karbiden in den hier betrachteten Stählen folgende Schlussfolgerungen zusammenfassen:

- Die durchgeführten Scheil-Erstarrungssimulationen stimmen gut mit dem Erstarrungsgefüge überein. In Kombination mit Gleichgewichtsberechnungen bieten sie die Möglichkeit den Anteil, die Zusammensetzung und die Morphologie der im Gusszustand vorliegenden Hartphasen im Vorfeld der Wärmebehandlung abzuschätzen.
- Die lokale Solvustemperatur von Karbiden ($M_{23}C_6$, M_7C_3 und M_6C) liegt 100 - 150 K höher als aus globalen Phasendiagrammen vorhergesagt. Letztere geben daher nur bedingt Aufschluss über die zur Karbidauflösung benötigte Austenitisierungstemperatur für martensitischen Stahlguss.
- Die lokale Solvustemperatur wird maßgeblich durch die lokale Konzentration von Cr und Mo beeinflusst und verschiebt sich mit steigendem Gehalt dieser Elemente zu höheren Temperaturen. In den Stählen GX20, GX30 und GX40 liegt die zur Erreichung einer vollständigen Karbidauflösung benötigte Temperatur bei 1100 °C (GX20), 1150 °C (GX30) und 1200 °C (GX40).
- Die berechneten PDM spiegeln die lokale Auflösung von Karbiden im Gefüge sehr gut wider und ermöglichen eine präzise Vorhersage der Karbidauflösung unter der Berücksichtigung lokaler Konzentrationsunterschiede von Legierungselementen.

Bildung von δ -Ferrit

Wie im Grundlagenteil beschrieben (s. Abschnitt 2.3.1), ist die Bildung von δ -Ferrit in Messerstählen unerwünscht, da er einerseits die Makrohärte verringert und andererseits die Duktilität negativ beeinflussen kann [39, 40, 101]. Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, werden nur im neu entwickelten Stahl GX30 nennenswerte Anteile an δ -Ferrit eingestellt. Die Bildung wird ab einer Temperatur von 1150 °C und ausschließlich im CrMo-angereicherten interdendritischen Raum festgestellt und setzt sich mit steigender Temperatur fort (s. Abschnitt 5.1.4). Dabei vergrößern δ -Ferritkörner entlang von Korngrenzen und es kommt zur Neubildung an Tripelpunkten des Austenitkorns (s. Abbildung 49). Der Volumengehalt steigt von 3 ± 1 Vol.-% (bei 1150 °C) auf 7 ± 1 Vol.-% (bei 1200 °C) an (s. Tabelle 18). Die Stähle GX20 und GX40 zeigen demgegenüber keine oder eine nur geringe Ausbildung von δ -Ferrit (< 1 Vol.-%, s. Tabelle 18).

Sowohl die Bildung von δ -Ferrit im Stahl GX30, als auch die ausbleibende Bildung in den anderen

Stählen stimmt sehr gut mit dem lokal berechneten Phasendiagramm des interdendritischen Raums überein (s. Abbildung 44 e). Wie dort zu sehen, wird für den Stahl GX30 bei einer Temperatur von 1130 °C der Phasenübergang $\gamma \rightarrow \delta$ und oberhalb dieser Temperatur ein Zweiphasengebiet $\delta + \gamma$ vorhergesagt, was genau der beobachteten Gefügeentwicklung entspricht (s. Abbildung 49). Der Grund für die lokale Bildung von δ -Ferrit sind auch in diesem Fall lokale Unterschiede im Lösungszustand der Matrix. Allerdings spielt hier auch die Karbidauflösung mit steigender Temperatur eine entscheidende Rolle, was sich anhand des Abgleichs zwischen dem lokalen Phasendiagramm des interdendritischen Raums und dem berechneten PDM zur Solvustemperatur von Karbiden verdeutlicht. Wie dort zu sehen, wird die Bildung von δ -Ferrit nahezu kongruent zur Solvustemperatur eutektischer Karbide im interdendritischen Raum vorhergesagt, nämlich bei einer Temperatur von 1150 °C. Daraus lässt sich ein direkter Zusammenhang zwischen der Auflösung von Karbiden und der δ -Ferritbildung im interdendritischen Raum ableiten, der insofern auch nachvollziehbar ist, da die Auflösung von Cr-reichen $M_{23}C_6$ und Mo-reichen M_6C -Karbiden mit einem Anstieg der lokalen Matrixkonzentration an Cr und Mo verbunden ist. Da beide Elemente ferritstabilisierend wirken, destabilisieren sie den Austenit und fördern dadurch dessen Umwandlung in δ -Ferrit. Daher führe hohe Austenitisierungstemperaturen dazu, dass dieser nicht nur chemisch, sondern auch thermisch stabilisiert wird. Infolgedessen koagulieren kleinere Ferritkörner und vergrößern primär entlang von Korngrenzen im interdendritischen Raum, wobei gleichzeitig neue an Tripelpunkten entstehen und wachsen. Mit Erreichen einer Temperatur von 1200 °C erfolgt zusätzlich die Auflösung verbliebener M_6C -Karbide, die gemäß der berechneten Solvustemperatur spätestens bei dieser Temperatur vollständig abgeschlossen ist. Dieser Vorgang würde auch den hohen Mo-Gehalt im δ -Ferrit (s. Abbildung 56) sowie das schnellere Wachstum der Ferritkörner erklären, welches sich aus den Gefügebildern in Abbildung 49 i und l ableiten lässt. Da M_6C -Karbide auch im interdendritischen Raum vorliegen, ist anzunehmen, dass mit Beginn der Destabilisierung von M_6C Mo-Atome entweder direkt im Ferritgitter oder in ferritnahen Bereichen im Austenit eingebaut werden und somit zusammen mit Cr die Umwandlung von Austenit in Ferrit begünstigen. Das gebildete Ferritkörner grundsätzlich schneller wachsen als die des Austenits hängt darüber hinaus damit zusammen, dass die Bildung von δ -Ferrit grundsätzlich an Korngrenzen beginnt, da dort die Diffusion von LE beschleunigt ist [345]. Dazu kommt die höhere Diffusionsgeschwindigkeit von Cr und Mo im krz-Gitter, die ebenfalls das Wachstum von δ -Ferrit begünstigt [346–348].

Die Ergebnisse zur Bildung von δ -Ferrit unterstreichen erneut die hohe Präzision von lokalen Eigenschaftsberechnungen. Sie geben genau die Entwicklung der Mikrostruktur wider, während in den berechneten globalen Phasendiagrammen die Präsenz von δ -Ferrit überhaupt nicht vorhergesagt wird (vgl. Abbildung 36 und 44 e). Daraus folgt, dass auch für die Bildung von δ -Ferrit (oder allgemein von Matrixumwandlungen) lokale Eigenschaftsberechnungen einen deutlichen Vorteil gegenüber globalen thermodynamischen Berechnungen aufweisen. Einziger Nachteil ist, dass für Umwandlungen der Matrix in jedem Fall die Umverteilung von Kohlenstoff und Stickstoff berücksichtigt werden muss, da sie als starke Austenitbildner die Stabilitätsgrenze des Austenits (und folglich auch die des δ -Ferrit) erheblich beeinflussen. Da geringe Gehalte von C und N in der Matrix mittels EDX nicht zuverlässig quantifiziert werden können, wurde im Rahmen dieser Arbeit der Weg über Diffusionsrechnungen mittels der Software DICTRA[®] gewählt, um lokale C- und N-Gehalte quantitativ abschätzen zu können. Die lokalen Phasendiagramme bestätigen durch ihre Präzision auch indirekt die simulierten Werte und lassen dadurch die Feststellung zu, dass die Kombination aus gemessenen Elementkonzentratio-

nen (substituiert gelöster Elemente) und simulierten Konzentrationen interstitiell gelöster Elemente grundsätzlich eine gangbare Methodik darstellt, um Matrixumwandlungen zu berechnen.

Eine praktischere Methode zur Vorhersage von Gefügebestandteilen liefert demgegenüber das bereits im Grundlagenteil beschriebene Schaeffler-Diagramm (s. Abschnitt 2.3.1), welches explizit für die Abschätzung von δ -Ferrit in Schweißlegierungen entwickelt wurde [128]. Diese sind üblicherweise so konzipiert, dass ihre Erstarrung primär ferritisch erfolgt, um die Neigung zur Heißrissbildung zu mindern [349]. Die hohe Abkühlgeschwindigkeit beim Schweißen führt aber meist dazu, dass die bei der Abkühlung durchlaufene δ/γ -Umwandlung unzureichend abgeschlossen wird. Dadurch verbleiben neben der martensitischen Matrix auch gewisse Anteile an Rest- δ -Ferrit, die jedoch auch bei diesen Legierungen aufgrund des Härte- und Zähigkeitsverlusts unerwünscht sind [101, 102, 349, 350]. Um den Anteil des bei RT vorliegenden δ -Ferritgehaltes im Vorhinein quantitativ abschätzen zu können, erweiterte *Schaeffler* im Jahr 1949 sein ursprünglich erstelltes Diagramm um Abgrenzungen unterschiedlicher δ -Ferritanteile und modifizierte zudem die Cr-Äquivalentsbeziehung gemäß Gleichung 2.19. *DeLong und Reid* erweiterten das von ihm formulierte Ni-Äquivalent um das Element N, um so auch dessen Einfluss auf die Gefügeentwicklung zu berücksichtigen (s. Gleichung 2.20). Um die Übertragbarkeit des Schaeffler-Diagramms bezüglich der Bildung von δ -Ferrit auf die Legierungen dieser Arbeit zu prüfen, wurde das Ni- und Cr-Äquivalent gemäß des Ansatzes nach *Schaeffler* (s. Gleichungen 2.18 und 2.19) und nach *DeLong und Reid* (s. Gleichung 2.20) berechnet. Wie aus Abbildung 141 zu entnehmen, spiegelt die Lage der Stähle im Schaeffler-Diagramm basierend auf dem Ni-Äquivalent nach *Schaeffler* das Realgefüge besser wider, als die Lage der Stähle gemäß des Ni-Äquivalents nach *DeLong und Reid*. Wie zu erkennen, liegt der Stahl GX40 (unter der Annahme einer vollständigen Lösung aller Legierungselemente in der Matrix) im Zweiphasenbereich „Martensit/Austenit“ an der Grenze des Austenitgebietes. Demnach sollte neben Martensit auch ein vergleichsweise hoher Anteil an RA im Gefüge bei RT existieren, was in guter Relation zur Realität steht (s. Abbildung 49). Der Stahl GX20 liegt hingegen an der Grenze des Dreiphasengebietes „Martensit/Ferrit/Austenit“, so dass prinzipiell sowohl Martensit und Ferrit aber auch Martensit und Austenit (oder alle drei Phasen) vorliegen könnten. Dies deckt sich jedoch nur näherungsweise mit den Gefügeuntersuchungen, bei denen für den Zustand einer vollständigen Lösung aller LE nur Martensit und RA und kein δ -Ferrit festgestellt werden konnte (s. Abbildung 49). Hier stimmt die Lage des Stahls im Schaeffler-Diagramm also nicht überein. Für den neu entwickelten Stahl GX30 wird hingegen bei vollständiger Lösung die Lage im Dreiphasengebiet „Martensit/Austenit/Ferrit“ vorhergesagt, was genau dem Gefüge bei vollständiger Lösung entspricht. Der Ferritanteil sollte gemäß des Diagramms zwischen 5 und 10 Vol.-% liegen, was sehr gut mit dem mittels quantitativer Bildanalyse gemessenen Anteil von 7 ± 1 Vol.-% korreliert (s. Abbildung 141 und Tabelle 18). Somit scheint das Schaeffler-Diagramm für den Stahl GX40 und GX30 bei erster Betrachtung eine gute Näherung an das Realgefüge zu liefern und daher grundsätzlich zur Vorhersage des Ferritanteils geeignet zu sein. Allerdings sei an dieser Stelle ausdrücklich erwähnt, dass der experimentell ermittelte δ -Ferritanteil lediglich den Zustand einer Austenitisierung bei 1200 °C für 30 min und nicht den maximalen Anteil abbildet. So zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, dass der Ferritanteil durch die fortschreitende γ/δ -Umwandlung auch über die Zeit variiert und keinen konstanten Wert annimmt (s. Abbildung 53 und Tabelle 19). Daher muss bei der Nutzung des Schaeffler-Diagramms in jedem Fall die vorherige Austenitisierungsbehandlung berücksichtigt werden. Es bleibt dennoch festzuhalten, dass für diesen Fall das Ni-Äquivalent nach *Schaeffler* eine präzisere

Vorhersage des bei RT vorliegenden Gefüges liefert. Wie in Abbildung 141 dargestellt, verschiebt sich durch die Berücksichtigung von Stickstoff die Lage der Stähle im Schaeffler-Diagramm in Richtung des Austenitfeldes. Für die Stähle GX40 und GX30 wird daher ein vollaustenitisches und für den GX20 ein austenitisch/martensitisches Gefüge mit tendenziell höherem Austenitanteil vorhergesagt, das jedoch in allen drei Fällen der Realität widerspricht.

Für die Bildung von δ -Ferrit lassen sich daher auf Basis der generierten Ergebnisse folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Die γ/δ -Umwandlung im Stahl GX30 korreliert mit der Auflösung von Karbiden ($M_{23}C_6$, M_7C_3 und M_6C). Nennenswerte δ -Ferrit-Anteile werden ab einer Temperatur von 1150 °C gebildet. Bei 1200 °C wird δ -Ferrit einerseits thermisch und andererseits chemisch durch die höhere lokale Mo-Konzentration stabilisiert, die aus der vollständigen Auflösung von Mo-reichen M_6C -Karbiden erfolgt.
- Gegenüber globalen Berechnungen erlauben lokale Phasendiagramme eine präzise Aussage zum Beginn der δ/γ -Umwandlung und sind daher deutlich besser für dessen Vorhersage geeignet. Die Berechnung setzt jedoch die Kenntnis des lokalen C- und N-Gehaltes voraus. Im Rahmen dieser Arbeit hat sich die Messung substituiert gelöster Elemente (via EDX) und Simulation der Umverteilung interstitiell gelöster Elemente (via Diffusionsrechnungen) als ein gangbares Mittel zur Berechnung lokaler Phasenstabilitäten herausgestellt.
- Der maximale Anteil an δ -Ferrit beträgt nach einer Austenitisierung bei 1200 °C für 30 min 7 ± 1 Vol.-%, welcher gut mit dem Schaeffler-Diagramm korreliert. Eine direkte Übertragung der Gefügeanteile auf Basis des Schaeffler-Diagramms ist jedoch nur unter Berücksichtigung der Austenitisierungsbehandlung zulässig.

Martensitische Umwandlung

Die martensitische Umwandlung wurde im Rahmen dieser Arbeit anhand von Gefügeuntersuchungen sowie auf Basis der Martensit-Start-Temperatur (M_S) untersucht. Letztere diente dabei als Vergleichswert, der den Beginn der martensitischen Umwandlung der austenitischen Matrix darstellt. Sie wurde einerseits simulativ mit Hilfe von thermodynamischen und empirischen Berechnungen und andererseits experimentell anhand von dilatometrischen Wärmebehandlungsexperimenten quantifiziert. Die Berechnung erfolgte dabei auf Basis von thermodynamischen Berechnungen unter der Verwendung der empirischen Formel nach *Andrews* (s. Gleichung 2.23) sowie auf Basis des in Thermo-Calc[®] implementierten thermodynamischen Ansatzes über das M_S -Berechnungsmodul, welches seit Veröffentlichung der Datenbank TCFE9.1 in Thermo-Calc[®] zur Verfügung steht. Darüber hinaus wurden lokale M_S -Temperaturen anhand von gemessenen Konzentrationsverteilungen unter Berücksichtigung des globalen C+N-Gehaltes berechnet und diese analog zur Solvustemperatur als PDM dargestellt. So war es möglich, die globalen und lokalen M_S -Temperaturen in Abhängigkeit der Austenitisierungstemperatur gegenüberzustellen und sie zudem mit experimentell ermittelten M_S -Werten zu vergleichen.

Hinsichtlich der globalen M_S -Temperatur zeigen die Ergebnisse deutliche Unterschiede zwischen den betrachteten Stählen sowie zwischen den angewendeten Bestimmungsmethoden. So fällt beim

Vergleich der berechneten globalen M_S -Temperatur auf, dass die mittels Thermo-Calc[®] generierten Werte (thermodynamischer Ansatz) grundsätzlich 50-80 K höher als die empirischen liegen (s. Tabelle 16). Allerdings korreliert die grundsätzliche Tendenz beider Ansätze dahingehend, dass die M_S -Temperatur sowohl mit steigendem globalen C+N-Gehalt, als auch mit steigender Austenitisierungstemperatur fällt (vgl. Abbildung 45 und 46). So weist der Stahl GX20 nach beiden Ansätzen die geringste und der Stahl GX40 die höchste M_S -Temperatur auf. Für den Stahl GX30 wird hingegen in beiden Fällen ein mittleres M_S -Niveau vorhergesagt, welches zwischen den beiden Referenzstählen liegt. Zudem fällt auf, dass beide Ansätze nur die Zusammensetzung der austenitischen Matrix berücksichtigen, so dass sich unterschiedliche Steigungen in den Temperaturverläufen einstellen. Hierbei ist allerdings zu erwähnen, dass diese beim thermodynamischen Ansatz durchgehend negativ ist, während sie beim empirischen Ansatz mit Erreichen des homogenen Austenitgebietes konstant bleibt (vgl. Abbildung 45 und 46). Dieser Verlauf ist grundsätzlich auch plausibel, da mit Beginn des homogenen Austenitgebietes alle LE gelöst sind und die Matrix somit ihr maximales Lösungspotenzial erreicht hat. Eine Änderung der M_S -Temperatur sollte dann nur durch Phasenumwandlungen induziert werden, die mit einer Konzentrationsänderung des Austenits verbunden sind, wie z.B. die Umwandlung von Austenit in δ -Ferrit. Da die kontinuierliche Abnahme der M_S -Temperatur jedoch in allen Stählen im Temperaturbereich des homogenen Austenits erfolgt ($T_{AUS} = 1000 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$), kann eine γ/δ -Umwandlung zumindest in den Stählen GX20 und GX240 sicher ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund ist eher davon auszugehen, dass die Unterschiede in den M_S -Verläufen auf die in Thermo-Calc[®] implementierte Berechnungsgrundlage zurückgeht die in diesem Fall nicht nachvollziehbare Werte liefert. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, dass das Modul primär zur Vorhersage von hexagonalem ϵ -Martensit in Fe-C- und Fe-Mn-Systemen konzipiert wurde [166]. Allerdings wurde die thermodynamische Berechnungsgrundlage, die auf den Untersuchungen von *Stormvinter et al.* beruht [167], auch auf CrMo-legierte martensitische Stähle übertragen und validiert, weshalb die Berechnung von α' -Martensit grundsätzlich erlaubt sein sollte. Es muss allerdings erwähnt werden, dass sich die Validierung des Berechnungsansatzes lediglich auf CrMo-Stähle mit Elementgehalten von maximal 0,23 Ma.-% C, 14,0 Ma.-% Cr und 1,54 Ma.-% Mo beschränkte [167]. Eine Validierung an höher C- und Mo-legierten Stählen, wie sie in dieser Arbeit betrachtet werden, fand nicht statt. Daraus lässt sich schließen, dass die hier betrachteten Stähle scheinbar außerhalb der validen Berechnungsspanne liegen und die Berechnung von M_S -Temperaturen über den thermodynamischen Ansatz legierungsseitig begrenzt wird. Unabhängig von der Steigung der berechneten M_S -Verläufe, bietet der thermodynamische Ansatz allerdings den Vorteil, dass hier die Möglichkeit zur Untersuchung des Einflusses einzelner LE auf die M_S -Temperatur gegeben ist. So zeigt Abbildung 45, dass die M_S -Temperatur nicht nur mit steigender Temperatur, sondern auch mit steigendem Cr-Gehalt nahezu linear abnimmt, woraus folgt, dass Cr offensichtlich auch gemäß des thermodynamischen Ansatzes den Widerstand gegen die Martensitbildung erhöht.

Zur Bewertung der Präzision des jeweiligen Ansatzes ist es nötig, die berechneten M_S -Temperaturen mit experimentell gemessenen Werten abzugleichen. Hierfür soll an dieser Stelle der Stahl GX30 dienen, für den die globale M_S -Temperatur nicht nur berechnet, sondern auch mittels Dilatometrie experimentell bestimmt wurde (s. Tabelle 21). Wie aus Abbildung 46 hervorgeht, fällt in diesem Stahl gemäß

des empirischen Ansatzes die globale M_S -Temperatur der Matrix mit steigender Austenitisierungstemperatur nahezu linear, bis sie mit Erreichen des homogenen Austenitgebietes einen konstanten Wert von 124 °C annimmt. Gemäß des thermodynamischen Ansatzes liegt sie mit 200 °C ca. 75 K höher (s. Abbildung 45 und Tabelle 16). Aus den dilatometrischen Versuchen wurde sie hingegen (unter Berücksichtigung einer ZSA mit Abschreckung von 1100 °C bei maximaler Abschreckrate) zu $163 \pm 6\text{ °C}$ bei einer M_F -Temperatur von $-116 \pm 13\text{ °C}$ bestimmt. Die experimentelle M_S -Temperatur liegt also genau zwischen den berechneten Werten, so dass Aussagen bezüglich der Genauigkeit der Ansätze schwer getroffen werden können.

Der Grund für die Diskrepanz zwischen den global berechneten und gemessenen Werten lässt sich in der lokalen Betrachtung finden. Wie die berechneten PDM zur M_S -Temperatur in Abbildung 47 zeigen, führen die lokalen Konzentrationsunterschiede von Cr und Mo nicht nur dazu, dass sich Unterschiede in der lokalen Solvustemperaturen von Karbiden, sondern auch in der lokalen M_S -Temperatur einstellen. Da sich Cr und Mo überwiegend im interdendritischen Raum anreichern, verschiebt sich dort die M_S -Temperatur zu deutlich niedrigeren Temperaturen (0 °C bis -50 °C), während sie in den an Cr und Mo verarmten dendritischen Bereichen leicht erhöht ist. Dies führt dazu, dass in dendritischen Bereichen keine M_S -Temperatur von 124 °C , sondern überwiegend eine M_S von 150 °C vorliegt, was in etwa dem Niveau der experimentell ermittelten globalen M_S -Temperatur von $163 \pm 6\text{ °C}$ entspricht (vgl. Abbildung 47 und Tabelle 21). Demnach sind die lokalen M_S -Temperaturen valide und es bestätigt sich die in [160] beschriebene höhere Präzision der modifizierten Formel nach *Andrews* bzw. des empirischen Ansatzes. Bei dieser Betrachtung wird zudem klar, warum die mittels Dilatometrie gemessene M_S -Temperatur höher ist, als die global berechnete. Der Grund liegt in der Methodik der Bestimmung der M_S -Temperatur mittels Dilatometrie. Hierbei wird die M_S -Temperatur als die Temperatur definiert, bei der eine deutliche Längenänderung infolge einer exzessiven Umwandlung von Austenit in Martensit einsetzt. Für Gusswerkstoffe bedeutet dies, dass zwangsläufig immer die M_S -Temperatur von dendritischen Bereichen gemessen wird, da diese einerseits den höchsten Anteil der Mikrostruktur darstellen und andererseits die M_S -Temperatur aufgrund der Seigerungen von LE im interdendritischen Raum stark verringert ist.

Es bleibt zu erwähnen, dass auch dilatometrische Experimente einer gewissen Unsicherheit unterliegen und daher die gemessene M_S -Temperatur auch fehlerbehaftet sein kann. So muss beachtet werden, dass die Austenitisierung nicht entsprechend einer konventionellen Wärmebehandlung über eine einfache Austenitisierung (eine isotherme Haltestufe), sondern nach dem Prinzip der neu entwickelten zweistufigen Austenitisierung (ZSA) stattfand. Dafür wurden Proben im ersten Schritt bei 1200 °C kurzzeitig überhitzt und im zweiten Schritt mit 10 K/min (entsprechend einer Ofenabkühlung) auf eine Temperatur von 1100 °C abgekühlt und für 5 min gehalten, bevor sie mit flüssigstickstoffgekühltem Heliumgas auf -130 °C mit einer $t_{8/5}$ -Zeit von 73 s (entsprechend eines industriellen Härteprozesses mit einem Abschreckdruck von $5,8\text{ bar}$) abgeschreckt wurden. Wie im Ergebnisteil beschrieben, bewirkt die ZSA zwar eine vollständige Auflösung grober eutektischer Karbide, jedoch liegen auch nach einer Ölabschreckung mit hoher Abkühlgeschwindigkeit noch geringfügig Anteile feiner Karbidausscheidungen entlang von Korngrenzen vor (s. Abbildung 55). Die Präsenz von Karbiden lässt sich dadurch erklären, dass diese entweder während der Überhitzung nicht vollständig in der Matrix gelöst wurden oder das Absenken der Temperatur von 1200 °C auf 1100 °C bzw. das isotherme Halten auf 1100 °C eine Wiederausscheidung bewirkte. Diese ist insofern nicht ausgeschlossen, da die Matrix durch die

Auflösung aller Karbide einen deutlich höheren Gehalt der karbidbildenden Elemente C, Cr und Mo enthält und dadurch prinzipiell ein höheres Ausscheidungspotenzial aufweist. Zudem wird bei 1100 °C die Karbidbildung zum Teil auch angestrebt, wie aus dem berechneten PDM zur lokalen Solvustemperatur der Karbidtypen $M_{23}C_6$ und M_6C hervorgeht. So zeigen die Abbildungen 42 und 43, dass ein geringer Anteil an Karbiden (nämlich der mit einer Solvustemperatur > 1100 °C) bei 1100 °C stabil ist und folglich deren Ausscheidung thermodynamisch angestrebt werden sollte. Vor diesem Hintergrund ist anzunehmen, dass innerhalb der zweiten Haltestufe geringe Karbidgehalt ausgeschieden werden, wobei die Ausscheidung aus energetischer Sicht immer bevorzugt entlang von Korngrenzen stattfindet, da dort der aufzubringende Anteil der Grenzflächenenergie geringer ist [25]. Jedoch wird die Lage der Ausscheidung nicht allein durch die Korngrenze, sondern auch durch die dort vorliegende höhere Konzentration von Cr und Mo angestrebt. Im Hinblick auf die Messung der M_S -Temperatur, wirkt sich also die Karbidausscheidung generell negativ aus, da Kohlenstoff durch die Abbindung im Karbid nicht in der Matrix vorliegt und daher die gemessene M_S -Temperatur dadurch tendenziell höher als die „wahre“ liegt. In diesem Fall verschärft sich diese Unsicherheit zusätzlich durch die moderate Abkühlgeschwindigkeit bzw. durch die $t_{8/5}$ -Zeit von 73 s. Zwar zeigt sich anhand der Gefügebilder in Abbildung 58, dass diese im Gegensatz zu höheren $t_{8/5}$ -Zeiten von 190 s (3,5 bar) s und 309 s (1,2 bar) ausreichen, um eine exzessive Karbidausscheidung entlang von Korngrenzen zu verhindern. Eine vollständige Unterdrückung kleinster Karbidausscheidung während des Härtens kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. *Berns* beschreibt in diesem Zusammenhang, dass bei hochlegierten Stählen mit mittleren C-Gehalten die Karbidausscheidung überwiegend im Temperaturbereich zwischen 1000 °C und 800 °C angestrebt wird und dieses Temperaturfenster daher möglichst rasch durchlaufen werden sollte, um eine Ausscheidung effektiv zu verhindern [148]. Jedoch ließen sich aus den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Dilatationskurven keine Indizien einer Karbidausscheidung ableiten. *De Andres et al.* beschrieben bei ihren dilatometrischen Untersuchungen von martensitischen Cr-Stählen das Auftreten eines „Splitting“-Phänomens, bei dem es sich um einen kurzzeitigen Ausschlag der Abkühlkurve handelt [351, 352]. Der Ausschlag wird mit einer spontanen Verringerung des C-Gehaltes in der Matrix infolge einer Karbidausscheidung in Verbindung gebracht, die dazu führt, dass die M_S -Kurve kurzzeitig ansteigt, bevor sie sich mit fortlaufender Abkühlung wieder ihrem ursprünglichen Verlauf annähert [351, 352]. In diesem Fall findet die Martensitumwandlung streng genommen nicht mit Erreichen einer bestimmten Temperatur, sondern innerhalb eines Temperaturintervalls statt, da durch die Abbindung von Kohlenstoff der Matrixkohlenstoffgehalt sinkt und die Martensitbildung bereits bei höherer Temperatur beginnt [351, 352]. Demnach existieren zwei M_S -Temperaturen: Zum einen die untere Temperatur der exzessiven Martensitbildung (M_{S_I}) und zum anderen die Temperatur des Kurvenanstiegs nach der Karbidbildung ($M_{S_{II}}$) [351, 352]. Allerdings konnte dieses Phänomen erst bei langsameren Abkühlungsgeschwindigkeit und einer vermehrten Ausscheidung von Karbiden (gegenüber Abbildung 55 a) beobachtet werden [161]. Es ist daher davon auszugehen, dass der Anteil an ausgeschiedenen Karbiden während des Härtens mit einer $t_{8/5}$ -Zeit von 82 s sehr gering ist.

Dass die Größenordnung der berechneten und gemessenen M_S - und M_F -Temperaturen grundsätzlich plausibel ist, lässt sich auch aus den Gefügeständen nach dem Härtens (AQ) und Tiefkühlen bei -80 °C (CT) bzw. -196 °C (DCT) ableiten (vgl. Abbildung 49, 51, 52). Darin zeigt sich, dass alle Stähle entsprechend der berechneten PDM in Abbildung 47 nach dem Austenitisieren bei 1200 °C für 30 min bei RT einen hohen RA-Anteil im interdenritischen Raum aufweisen. Während sich dieser in den

Stählen GX20 und GX30 durch Tiefkühlen bei -80 °C zum Großteil beseitigen lässt ($< 10\text{ Vol.-% RA}$, Tabelle 18), ist dies im Stahl GX40 nicht mehr möglich. Hier verbleiben auch nach dem Tiefkühlen bei -80 °C mehr als 15 Vol.-% RA , wodurch die Zielhärte von 600 HV_{10} nicht mehr sichergestellt werden kann. Allerdings sei an dieser Stelle erwähnt, dass auch in den Stählen GX20 und GX30 nach einer Tiefkühlbehandlung bei -80 °C interdendritische RA-Zeilen oder RA-Inseln verbleiben und nicht umgewandelt werden. Auffällig ist jedoch, dass auch ein Tiefkühlen bei -196 °C keinen Effekt auf die RA-Umwandlung hat. Dieser bleibt in allen Stählen unverändert (s. Abbildung 60 und Tabelle 18). Eine Erklärung dafür liefert Tabelle 16, in der die lokale M_S -Temperatur im dendritischen und interdendritischen Raum unter Berücksichtigung der Umverteilung von C und N (s. Tabelle 15) aufgelistet ist. Wie dort zu entnehmen, verschiebt sich die M_S -Temperatur im interdendritischen Raum in diesem Fall unterhalb von RT, so dass eine martensitische Umwandlung überhaupt erst durch das Tiefkühlen induziert wird. Zwar wird RA vor allem durch LE (und insbesondere C und N) chemisch stabilisiert [353, 354], allerdings kommt es während des Tiefkühlens auch noch zu einer mechanischen Stabilisierung, die dazu führt, dass bei weiterer Abkühlung weniger RA in Martensit umwandelt [152]. Die mechanische Stabilisierung wird allgemein auf eine Umlagerung von Versetzungen in der Austenit/Martensit-Grenzfläche und das Blockieren der Versetzungsbewegung durch Kohlenstoffatome zurückgeführt [152]. Sie erschwert die Martensitbildung und trägt zur Stabilisierung von RA bei [152]. Dabei fällt der Stabilisierungseffekt mit steigendem Anteil an Martensit stärker aus, da die damit verbundene Volumenvergrößerung eine höhere Versetzungsdichte an der Grenzfläche bewirkt [152]. Dies erklärt auch den höheren RA-Gehalt des Stahls GX40 nach dem Tiefkühlen (s. Abbildung 60). Da hier im AQ-Zustand mit $51 \pm 2\text{ Vol.-%}$ der höchste RA-Anteil vorliegt (bei $T_{\text{AUS}} = 1200\text{ °C}$) ist der Widerstand gegen die Umwandlung in Martensit während des Tiefkühlens deutlich größer als in den anderen Stählen. Es bleibt also festzuhalten, dass die berechneten PDM grundsätzlich eine präzise Abschätzung der lokalen M_S -Temperatur erlauben und der empirische Ansatz unter Verwendung der N-modifizierten Formel nach *Andrews* die experimentellen Ergebnisse richtig wiedergibt. Als wesentliche Erkenntnisse zur martensitischen Umwandlung sind folgende Punkte festzuhalten:

- Die aus empirischen Berechnungen ermittelten lokalen M_S -Temperaturen liefern unter Verwendung der stickstoffmodifizierten Formel nach *Andrews* eine gute Annäherung an die mittels Dilatometrie gemessene globale M_S -Temperatur ($\Delta T \approx 15\text{-}30\text{ °C}$). Globale Berechnungen können zur Abschätzung des Beginns der exzessiven Umwandlung von dendritischen Bereichen herangezogen werden.
- PDM verdeutlichen lokale Unterschiede der M_S -Temperatur innerhalb der Mikrostruktur und erlauben eine orts- und konzentrationsabhängige Abschätzung von Restaustenit bei RT und nach dem Tiefkühlen bei Temperaturen von -80 °C und -196 °C .
- Die auf Basis des in Thermo-Calc[®] implementierten M_S -Moduls berechneten M_S -Temperaturen erscheinen vor dem Hintergrund der Mikrostrukturentwicklung der Stähle tendenziell zu hoch. Aus diesem Grund stellt der empirische Ansatz unter Verwendung der CALPHAD-Methode gegenwärtig eine präzisere Methode zur Abschätzung der M_S -Temperatur dar.

Beständigkeit gegen Lochkorrosion

Die Beständigkeit gegen Lochkorrosion wurde im Rahmen dieser Arbeit anhand der Wirksummenbeziehung PREN abgeschätzt. Diese ergibt sich gemäß Gleichung 4.13 aus dem in der Matrix gelösten Anteil der Elemente Cr, Mo und N. Auch sie wurde einerseits auf Basis der globalen Zusammensetzung und andererseits lokal innerhalb der Mikrostruktur berechnet (s. Abschnitt 5.1.2). Zur Validierung wurde der Widerstand gegen Lochkorrosion experimentell anhand von potentiodynamischen Korrosionsversuchen in verdünnter Kochsalzlösung (NaCl, 1 %) ermittelt (s. Abschnitt 5.1.7).

Auch in Bezug auf die PREN zeigen die Ergebnisse deutlich Unterschiede zwischen globalen und lokalen Berechnungen. Jedoch stimmt im Gegensatz zur Auflösung von Karbiden und der Bildung von δ -Ferrit hier die grundsätzliche Tendenz überein. Gemäß Abbildung 46 und Tabelle 17 erhöht sich die PREN der Stähle entsprechend des Lösungszustands der Elemente Cr, Mo und N mit steigender Austenitisierungstemperatur. Mit Erreichen des homogenen Austenitgebietes sind alle LE gelöst und es stellt sich ein Maximalwert von 18,5 (GX20), 20,8 (GX40) und 24,7 (GX30) ein (s. Abbildung 46 und Tabelle 17). Lokal variiert die PREN hingegen aufgrund der unterschiedlichen Elementkonzentrationen. Wie in Abbildung 48 zu sehen, kann sie in allen Stählen lokal Werte zwischen 10 und 40 annehmen, wobei deren Häufigkeit je nach Ausprägung der lokalen Konzentrationsunterschiede variiert. Grundsätzlich liegen höhere PREN-Werte immer in den Seigerungsbereichen von Cr und Mo vor. Hier kann sie im Vergleich zur global berechneten um den Faktor 1,5 erhöht sein. Der Stahl GX20 weist dabei von allen Stählen den geringsten Maximalwert von ca. 30 auf. In den Stählen GX40 und GX30 stellen sich bedingt durch die höhere Konzentration von Cr und/oder Mo maximale Werte zwischen 35 und 40 ein, wobei deren Anteil im Stahl GX30 deutlich höher ist als im Stahl GX40 (s. Abbildung 48). Dies erscheint vor dem Hintergrund des höheren globalen Mo-Gehaltes des Stahls GX30 (2,5 Ma.-% Mo) auch plausibel. Wie bereits beschrieben, weist Mo einen kleineren Verteilungskoeffizienten als Cr auf und seigert daher stärker im interdendritischen Raum. Dadurch verschiebt sich das gesamte PREN-Niveau zu höheren Werten und es liegen lokal höhere PREN-Kennzahlen als bei den anderen Stählen vor (s. Abbildung 48).

Aus den berechneten globalen PREN lässt sich ableiten, dass die Stähle im Falle einer vollständigen Lösung von Cr, Mo und N in der Matrix eine abnehmende Korrosionsbeständigkeit entsprechend der Reihenfolge GX30 > GX40 > GX20 aufweisen sollten (s. Abbildung 46 b). Diese Tendenz bestätigt sich bei Betrachtung der gemessenen Stromdichte-Potential-Kurven in den Abbildungen 67, 68 und 69 sowie den daraus ermittelten Durchbruchpotentialen (s. Tabelle 26), wobei zur Validierung der Berechnungen nur die karbidfreien Zustände nach einer Austenitisierung bei 1200 °C bzw. nach der entwickelten ZSA (QT220) herangezogen werden dürfen. Wie zu sehen, weist der Stahl GX30 das höchste Durchbruchpotential auf und besitzt somit von allen Stählen die höchste Korrosionsbeständigkeit. Bezogen auf die Durchbruchpotentiale, zeigt er eine Steigerung der Korrosionsbeständigkeit um den Faktor 1,3 (GX40) bzw. den Faktor 4 (GX20). Der gleiche Trend lässt sich beim Repassivierungspotential beobachten. Dieses korreliert mit dem Durchbruchpotential und verschiebt sich ebenfalls in der Reihenfolge GX30 > GX40 > GX20 zu geringeren Werten. Daraus lässt sich schließen, dass die Passivschicht im Stahl GX30 nicht nur beständiger gegen einen Korrosionsangriff ist, sondern dass der Stahl auch eine bessere Passivierbarkeit aufweist. Folglich bestätigt sich die aus der Berechnung der PREN suggerierte höhere Korrosionsbeständigkeit des Stahl GX30, so dass die Berechnung der PREN

bei diesem System grundsätzlich ein geeignetes Mittel zur Abschätzung der Korrosionsbeständigkeit darstellt.

Die Ergebnisse bestätigten dabei auch die bereits bekannte positive Wirkung von Mo und N auf die Beständigkeit gegen Lochkorrosion [32, 125, 355] und dass Mo (bei ausreichend hohem Matrixchromgehalt) die Lochkorrosionsbeständigkeit in chloridhaltiger Umgebung effektiver erhöht, als dies allein durch eine Erhöhung des Cr-Gehaltes möglich ist. Dies zeigt sich daran, dass im Stahl GX40 mit höherem Cr- aber geringerem Mo-Gehalt (15,1 Ma.-% Cr, 1 Ma.-% Mo) das Durchbruchpotential eher erreicht wird, als im Stahl GX30 mit geringerem Cr-Gehalt (14,0 Ma.-% Cr, 2,5 Ma.-% Mo). Die verdeutlicht, dass allein durch Änderung des Cr/Mo-Verhältnisses bereits eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit erzielt werden kann, sofern das zur Passivschichtbildung nötige Cr-Minimum in der Matrix von 10,5 Ma.-% nicht unterschritten wird. Die Rolle von Mo im Hinblick auf die Passivschichtbildung wurde in der Vergangenheit in mehreren Studien untersucht. Dabei wird unter anderem berichtet, dass es in nichtrostenden Stählen die Bildung der Cr-Passivschicht fördert [109]. Dazu wird durch den Einbau in die Passivschicht die Bildung von Hydroxiden unterstützt, welche sich ebenfalls positiv auf den Korrosionswiderstand auswirken [104, 177, 356–359]. Darüber hinaus kann Mo selbst eine dünne Passivschicht bilden, die das Eindringen von Cl^- -Ionen erschwert [108, 109, 356]. In niedriglegierten Stählen wurde zudem der positive Effekt von MoO_4^{2-} -Ionen beschrieben, der daraus resultiert, dass diese sehr schnell einen Passivfilm bilden, der die anodische und kathodische Teilreaktion behindert [360]. Ferner geht aus neueren Untersuchungen hervor, dass Mo auch die Anzahl an Punktdefekten in der Passivschicht reduzieren kann, wodurch die Lochwachstumsrate verringert und der Schutzeffekt der Passivschicht erhöht wird [361]. Auch haben sich Molybdän-Schwefel-Verbindungen als förderlich für die Korrosionsbeständigkeit herausgestellt [106]. Darüber hinaus wirken sich die Synergieeffekte von Mo und N positiv aus. So wird in [121, 122, 125, 177, 362–364] beschrieben, dass N in Kombination mit Mo die Repassivierungsfähigkeit erhöhen kann. N kann dabei unter anderem durch die Bildung von NO_x^- -Oxidationen, welche als Inhibitor im Passivfilm und auf der Aktivseite wirken, den Oxidanteil sowie die Dicke und Stärke des Passivfilms erhöhen [178]. Darüber hinaus kann es die transpassive Auflösung von Mo aus der Passivschicht verhindern und so der MoO_3 -Bildung entgegenwirken [365]. Welcher Effekt in diesem Fall wirkt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Dass sich hingegen lokal unterschiedliche Korrosionsgeschwindigkeiten einstellen, lässt sich in den Querschliffaufnahmen der Lochkorrosionserscheinungen im Stahl GX30 beobachten. Wie in Abbildung 71 d zu sehen, erfolgt die Lochbildung entsprechend der berechneten PDM primär in dendritischen und weniger in interdendritischen Bereichen, was den positiven Effekt der Mo-Seigerung auf die lokale Korrosionsbeständigkeit verdeutlicht. Somit lassen sich hinsichtlich der Berechnung der Beständigkeit gegen Lochkorrosion folgende Erkenntnisse zusammenfassen:

- Die PREN ist als Vergleichsgröße zur Abschätzung der globalen Beständigkeit gegen Lochkorrosion für die hier betrachteten Messerstähle geeignet und bestätigt deren experimentell ermitteltes Korrosionsverhalten.
- PDM verdeutlichen lokale Unterschiede der PREN in der Mikrostruktur und geben Aufschluss über den lokalen Korrosionswiderstand.

- Im Vergleich zu den Referenzstählen GX20 und GX40 weist der Stahl GX30 eine höhere Beständigkeit gegen Lochkorrosion in chloridhaltiger Umgebung auf. Die dort vorliegenden Mikro-seigerungen wirken sich positiv auf die Korrosionsbeständigkeit aus.
- Die Zugabe von Cr zur Steigerung der PREN kann durch Mo kompensiert werden. Bei vergleichbarem Stickstoffgehalt lässt sich durch Anpassung des Cr/Mo-Verhältnisses eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit erzielen.

6.1.2 Potenzial der Methodik für die Werkstoffoptimierung

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Berechnung von lokalen Eigenschaftsverteilungsbildern (PDM) auf Basis von thermodynamischen und empirischen Berechnungen nicht allein zur Bestimmung von lokalen Eigenschaften austenitischer Stähle ein gangbares Mittel darstellen [285–287], sondern dass dieser Ansatz prinzipiell auch auf die Klasse der nichtrostenden martensitischen Stähle übertragen werden kann. Hierbei bieten PDM nicht nur die Möglichkeit, lokale Werkstoffeigenschaften präzise zu bestimmen. Vielmehr können sie auch zur Abschätzung von globalen Eigenschaften wie der Härtebarkeit und Korrosionsbeständigkeit genutzt werden und eröffnen dadurch ein breites Anwendungsspektrum sowohl in der Forschung, als auch in der Praxis. Wie in [161, 285–287] gezeigt, können sie bei der Beantwortung wissenschaftlicher Fragestellungen unterstützen und Unterschiede von lokalen Eigenschaften in der Mikrostruktur deutlich hervorheben. Dadurch besitzen sie aber auch das Potenzial, Werkstoffe und Wärmebehandlungen gezielt und entsprechend des Anforderungsprofils des Werkzeugs bzw. Bauteils zu optimieren. Gerade die Bestimmung von optimalen Austenitisierungstemperaturen stellt in der praktischen Verarbeitung von Werkstoffen zumeist eine große Herausforderung dar, weswegen hierfür oft auf Erfahrungswerte oder Tabellenwerke zurückgegriffen wird. Standardtemperaturen nutzen jedoch unter Umständen nicht das gesamte Werkstoffpotenzial aus oder führen (wenn sie nicht auf das Werkstoffkonzept abgestimmt sind) im schlimmsten Fall sogar dazu, dass sich die Eigenschaften verschlechtern und der Verschleiß gefördert wird. Diese Arbeit zeigt, dass durch die Berechnung von PDM unter vergleichsweise geringem experimentellem Aufwand optimale und werkstoffspezifische Austenitisierungstemperaturen abgeleitet werden können, die das Anforderungsprofil des Werkstoffs explizit berücksichtigen. Gerade diese Kombination macht diesen Ansatz vor dem Hintergrund einer Übertragbarkeit auf nahezu alle Werkstoffklassen für die praktische Anwendung äußerst interessant. Dazu bietet er die Möglichkeit, Werkstoffe oder Wärmebehandlungen auch im Kontext des Fertigungsverfahrens zu optimieren. So könnte bspw. in konventionell hergestelltem Stahlguss der Einfluss der Erstarrungsbedingungen auf den Grad an Mikro-seigerungen und auf das Phasenumwandlungsverhalten umfassend untersucht werden. Dies ist insofern nicht unerheblich, da vor allem die Abkühlgeschwindigkeit während der Erstarrung den Abstand der Dendriten und somit die Ausprägung von Mikro-seigerungen signifikant beeinflusst [79]. Dieser Faktor spielt gerade bei der gegenwärtig forcierten Entwicklung von additiv gefertigten Werkstoffen eine entscheidende Rolle, weswegen PDM gerade für diese Herstellungsrouten eine zunehmende Relevanz erlangen könnten. Da in additiv gefertigten martensitischen Stählen ebenfalls Mikro-seigerungen vorliegen ([366]), werden auch in dieser Werkstoffklasse das Phasenumwandlungsverhalten und die Eigenschaften durch lokale Konzentrationsunterschiede von LE beeinflusst [367–369]. Aufgrund der komplexen und dünnwandigen Strukturen von additiv gefertigten Bauteilen ist davon auszugehen, dass lokale Eigenschaftsberechnungen hier sogar eine noch

entscheidendere Rolle für die Vorhersage von globalen Werkstoffeigenschaften einnehmen, als dies in größer dimensionierten Bauteilen der Fall ist. Anhand von PDM wäre es möglich, bspw. die benötigte Lösungsglühtemperatur oder die orts- und konzentrationsbedingte Phasenbildung bei einer nachgelagerten Wärmebehandlung von additiv gefertigten Bauteilen zu untersuchen, woraus sich optimale Wärmebehandlungsparameter für das Post-Processing ableiten ließen. In Kombination mit numerischen Methoden, wie z.B. neuronalen Netzwerken, könnten PDM ferner einen Beitrag zum digitalen Werkstoffdesign leisten und den experimentellen Aufwand bei der Werkstoffcharakterisierung erheblich verringern. So können bereits im Rahmen der Werkstoffentwicklung Material, Zeit und Kosten eingespart werden, was ebenfalls ein Beitrag zur Schonung natürlicher Ressourcen darstellt.

Zu berücksichtigen ist jedoch, dass die Genauigkeit der PDM generell von der thermodynamischen Datengrundlage und den ermittelten Messwerten abhängt. Zudem dürfen bei Matrixumwandlungen nicht die Gehalte interstitiell gelöster Elemente, wie z.B. C und N, vernachlässigt werden, da diese (zumindest im Falle von Fe-Basislegierungen) die Lage der Phasenfelder im thermodynamischen Gleichgewicht signifikant beeinflussen. Lokal können interstitiell gelöste Elemente entweder simulativ über Diffusionsrechnungen oder experimentell über Messtechniken mit höherer Elementauflösung, wie z.B. wellendispersive Röntgenspektrometrie (WDX) oder Atomsonden-Tomographie, quantitativ ermittelt werden [370, 371]. Da die experimentelle Messung mit einem höheren Arbeitsaufwand verbunden ist, wäre für zukünftige Berechnungen eine Verknüpfung zwischen Diffusions- und Gleichgewichtsberechnungen anzustreben, um Matrixumwandlungen in Form von PDM darzustellen. Für die Berechnung von lokalen Solvustemperaturen, M_S -Temperaturen und PREN-Kennzahlen ist dies nicht zwingend notwendig. Hier liefert bereits die Annahme des globalen C+N-Gehaltes aussagekräftige Ergebnisse.

6.1.3 Einfluss der Austenitisierung auf das Gefüge und die globalen Werkstoffeigenschaften

Zur Verbesserung der Verschleißbeständigkeit von nichtrostendem martensitischem Stahlguss wurde im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der berechneten PDM eine zweistufige Austenitisierungsrouten bestehend aus einer kurzzeitigen Hochtemperatur-Austenitisierung bei 1200 °C für 30 min gefolgt von einer Ofenabkühlung auf eine zweite isotherme Haltestufe (1100 °C für 60 min) entwickelt (1200 °C/0,5 h/FC/1100 °C/1 h, ZSA). Die ZSA wurde aufgrund der Bildung von δ -Ferrit auf den neu entwickelten Stahl GX30 angewendet und hinsichtlich ihres Einflusses auf die globalen Werkstoffeigenschaften vergleichend zu einer konventionell durchgeführten einfachen Austenitisierung bei 1050 °C für 30 min (1050°C/30 min, KEA) untersucht. Nachfolgend wird der Einfluss der Austenitisierungsrouten auf die globalen mechanischen Eigenschaften wie Härte, Schlagzähigkeit, Dauerschwingfestigkeit und Beständigkeit gegen Lochkorrosion bezogen auf alle untersuchten Stähle diskutiert.

Gefügeentwicklung und Härte

Wie in den Abschnitten 5.1.2 und 5.1.4 bereits beschrieben, liegen in allen Stählen im konventionell gehärteten Zustand neben der martensitischen Matrix eutektische Karbide vom Typ $M_{23}C_6$ und M_7C_3 mit lamellarer Morphologie vor. Im Stahl GX30 kommen noch die bereits erwähnten globularen M_6C -Karbide hinzu, so dass hier insgesamt drei Karbidtypen vorliegen. Nach dem Härten weisen die Stähle

GX20 und GX40 mit 622 ± 7 HV10 (GX20) und 633 ± 7 HV10 (GX40) vergleichbare Ansprunghärten auf, während die des Stahls GX30 mit 586 ± 13 HV10 zwischen 40-50 HV10 geringer ist (s. Tabelle 22). Dies lässt sich mit dem höheren RA-Gehalt des Stahls GX30 (14 ± 3 Vol.-%) und dem im Vergleich zum Stahl GX40 geringeren Karbidgehalt erklären. Der hohe Hartphasengehalt im Stahl GX40 ist dabei der Grund für die hohe Härte des Stahls, die ansonsten bei einem RA-Gehalt von 22 ± 2 Vol.-% nicht erzielt werden würde (s. Tabelle 18). Durch anschließendes Tiefkühlen bei -80 °C für 2 h reduziert sich in allen Stählen der RA-Gehalt auf 3-5 Vol.-% infolge der martensitischen Umwandlung und es stellt sich ein Härtezuwachs von 50-80 HV10 ein. In diesem Zustand weisen die Stähle Härten von 665 ± 6 HV10 (GX20), 666 ± 8 HV10 (GX30) und 688 ± 7 HV10 (GX40) auf. Der Härteansprung fällt dabei im Stahl GX30 am größten aus, was sich damit begründen lässt, dass die M_F -Temperatur des Stahls (-62 ± 8 °C, s. Tabelle 21) durch das Tiefkühlen bei -80 °C unterschritten wurde. In der Folge stellt sich nach dem Tiefkühlen bei -80 °C eine nahezu vollständig martensitische Matrix mit nur sehr geringen Mengen an RA ein (3 ± 1 Vol.-%, Tabelle 18). Dass ein gewisser Anteil an RA im Gefüge verbleibt, resultiert aus der bereits beschriebenen mechanischen Stabilisierung des Austenits und ist in hochlegierten Stählen nicht ungewöhnlich [372]. Dabei ist er in diesem Zustand bereits so stabil, dass auch durch ein Tiefstkühlen bei -196 °C keine weitere RA-Verringerung mehr erreicht werden kann. Die ZSA bewirkt im Stahl GX30 hingegen eine Verschiebung der Ansprunghärte zu geringeren Werten. Wie aus Tabelle 23 zu entnehmen, liegt hier die Ansprunghärte mit 553 ± 22 HV10 in etwa 30 HV10 unterhalb der Ansprunghärte nach einer KEA bei 1050 °C. Der Grund für die niedrigere Härte ist die Abwesenheit von Karbiden bzw. der deutlich höhere Lösungszustand der Matrix, der zu einem höheren RA-Gehalt bei RT führt (25 ± 6 Vol.-%, Tabelle 20). Durch Tiefkühlen bei -80 °C wird dieser jedoch mehr als halbiert, so dass sich ein Härtesprung von etwa 90 HV10 (645 ± 23 HV10) einstellt. Durch die RA-Umwandlung während des Tiefkühlens erreicht der Stahl trotz eines vergleichsweise hohen RA-Gehaltes von 12 ± 2 Vol.-% den Bereich der Zielhärte von 600-650 HV10 (s. Tabelle 20 und 23). Die hohe chemische Stabilisierung des RA hat jedoch auch hier zur Folge, dass ein Tiefstkühlen bei -196 °C keine weitere RA-Umwandlung induziert und ein Härtezuwachs ausbleibt (s. Tabelle 20). Folglich lässt sich auch nach dem Tiefstkühlen im CrMo-angereicherten interdendritischen Raum RA zwischen einzelnen Martensitnadeln oder als Insel identifizieren (s. Abbildung 57).

Härte-Anlass-Verhalten und Korrosionsbeständigkeit

Nach dem Härten führt ein Anlassen im Niedertemperaturbereich (220 °C) in allen Stählen unabhängig ihres Austenitisierungszustands zu einer Entspannung des Martensits [98], der sich in einem Härteverlust von 30-50 HV10 äußert (s. Abbildung 61 und Tabelle 24). Dadurch nähern sich die Härteniveaus aller Stähle an und liegen bei einer Temperatur von 220 °C unabhängig ihres Austenitisierungszustands mit Härten von 616 ± 9 HV10 (GX20), 617 ± 10 HV10 (GX30) und 627 ± 8 HV10 (GX40) auf einem vergleichbarem Härteniveau (s. Abbildung 61 und Tabelle 24). In diesem Temperaturbereich sollte es zur Ausscheidung des metastabilen Fe_2C -Karbids sowie von komplexen Nitriden, wie z.B. $Fe_{16}N_2$, kommen [99, 373]. Die Ausscheidungen bewirken eine Teilchenverfestigung, die jedoch zum Teil von der Entspannung des Martensits kompensiert wird [150]. Bei Temperaturen oberhalb von 220 °C sollte die Umwandlung von RA beginnen, wobei gleichzeitig das metastabile Fe_2C in das stabile Fe_3C übergehen sollte [98] und Nitride vom Typ Fe_4N gebildet werden können [373-375]. Höhere Anlass-

temperaturen bewirken eine weitere Entspannung des Martensits und die Vergrößerung der Teilchen durch Ostwald-Reifung [98], die dazu führt, dass die Härte der Stähle GX20 und GX30 außerhalb der Zielhärte von 600-650 HV10 fällt (s. Abbildung 61 und Tabelle 24). Mit steigender Anlasstemperatur nimmt die Härte infolge der Ausscheidung von CrMo-haltigen Sekundärkarbiden zu [25, 27], so dass sich bei 500 °C ein Sekundärhärtemaximum (SHM) einstellt. Dabei ist aus warmfesten martensitischen Stählen mit einem Cr-Gehalt von 12 Ma.-% bekannt, dass Sonderkarbide im Temperaturbereich zwischen 400-500 °C in der Reihenfolge



ausgeschieden werden können, sofern $M_{23}C_6$ die angestrebte Phase im thermodynamischen Gleichgewicht darstellt [25]. Da gemäß der berechneten Phasendiagramme in Abbildung 36 in allen Stählen mit steigender Temperatur die Ausscheidung von $M_{23}C_6$ angestrebt wird, scheint die Bildung der genannten Karbidtypen bei 500 °C in allen Stählen durchaus plausibel. Dazu sollte gemäß Abbildung 36 aber auch gleichzeitig die Bildung von Nitriden des Typs Cr_2N stattfinden, da diese ebenfalls im thermodynamischen Gleichgewicht bis 800-950 °C stabil sein sollten. *Krishna et al.* untersuchten in diesem Zusammenhang die Ausscheidungssequenz von Hartphasen in vergleichbaren Stahlgüten (Fe-17Cr-2Mo-0,6C+N) während des Anlassens bei Temperaturen oberhalb von 500 °C und konnten mit Hilfe von TEM-Untersuchungen zeigen, dass zwischen 500 °C und 525 °C nadelförmige Cr_2N -Nitride und fein-globulare Mo_2C -Karbide gebildet werden, was zu einem deutlichen Härtezuwachs führt [376], [377]. Da das dort untersuchte Legierungssystem in etwa auf die Stähle dieser Arbeit übertragen werden kann, ist anzunehmen, dass hier in den Mo-haltigen Stählen GX30 und GX40 im Bereich des SHM neben $M_{23}C_6$ -Karbiden und Cr_2N -Nitriden auch Mo_2C -Karbide gebildet werden, die durch ihre fein-disperse Verteilung in der Matrix einen Härteanstieg generieren. Dabei führt der Verlust an Kohlenstoff und Stickstoff in der Matrix auch zu einer weiteren Verminderung des RA-Gehaltes, der sich ebenfalls positiv auf die Härte auswirkt. Mit steigender Anlasstemperatur > 500 °C vergrößern die ausgeschiedenen Sonderkarbide durch Ostwald-Reifung und der Martensit wird instabil, was zum beobachteten Härteabfall führt [98].

Dass ein Anlassen im Bereich des SHM die Ausscheidung von Cr-Mo-N-reichen Teilchen bewirkt, bestätigt sich auch indirekt anhand der gemessenen Durchbruchpotentiale aus den Korrosionsversuchen (s. Tabelle, 26). Wie die Stromdichte-Potential-Kurven zeigen, verschiebt sich das Durchbruchpotential durch Anlassen im SHM zu deutlich geringeren Werten und beeinträchtigt somit die Korrosionsbeständigkeit zum Teil signifikant. Am stärksten fällt die Abnahme der Korrosionsbeständigkeit im Stahl GX40 aus. Hier sinkt das Durchbruchpotential von 4 ± 26 mV auf -204 ± 11 mV (s. Abbildung 68 und Tabelle 26), was für einen Verlust an Cr, Mo und N spricht. Da sich die Karbid-/Nitridausscheidung zudem überwiegend im interdendritischen Raum vollziehen sollte, ist zudem von einer stärkeren Cr-Verarmung entlang von Korngrenzen auszugehen, so dass bereits im niedrig angelassenen Zustand (QT220) eine höhere Neigung für interkristalline Korrosion vorliegt (s. Abbildung 71 a). Auch der Stahl GX30 zeigt nach Durchführung der ZSA Einbußen in der Korrosionsbeständigkeit nach einer Anlassbehandlung im Bereich des SHM bei 500 °C. So verschiebt sich auch hier das Durchbruchpotential von 423 ± 17 mV zu 156 ± 19 mV zu deutlich niedrigeren Werten, wenngleich es immer noch deutlich oberhalb der Durchbruchpotentiale der Stähle GX20 (-204 ± 11 mV) und GX40 (-

202 ± 25 mV) liegt. Der Stahl GX30 weist also trotz der Ausscheidung von Cr-Mo-reichen Karbiden und/oder Nitriden eine höhere Korrosionsbeständigkeit gegenüber den Referenzstählen auf. Sie lässt sich mit der Auflösung der eutektischen Karbide erklären (s. Abbildung 49 a-b), welche ansonsten eine interkristalline Korrosion gemäß Abbildung 71 a begünstigen würden. Diese Beobachtung korreliert mit den Ergebnissen in [378–380], in denen ebenfalls eine abnehmende Korrosionsbeständigkeit mit steigendem Anteil an Cr-reichen Karbiden vom Typ $M_{23}C_6$ beschrieben wird. Allerdings wird die Korrosionsbeständigkeit nicht allein durch den Cr-Gehalt in der Matrix, sondern auch durch andere Faktoren beeinflusst. So beschreiben *Candelaria et al.*, dass auch Gitterspannungen aus der martensitischen Umwandlung den Mechanismus der Lochkorrosion beeinflussen können [378]. Steigt der RA-Gehalt infolge der Auflösung von Cr-reichen Karbiden, dann verringern sich interne Gitterspannungen und es bildet sich eine defektärmere Passivschicht aus, die sich positiv auf die Beständigkeit gegen Lochkorrosion auswirkt [378, 380, 381]. Dies würde bedeuten, dass auch die leicht geringere Härte des Stahl GX30 die Korrosionsbeständigkeit verbessern kann. Dass der Stahl GX30 auch nach dem Anlassen eine höhere Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion besitzt, lässt sich anhand der Lochmorphologie erkennen. Wie in Abbildung 71 c-f zu sehen, werden nach einer ZSA sowohl nach einem Anlassen bei 200 °C, als auch nach einem Anlassen bei 500 °C „birnenförmige“ Löcher und somit überwiegend Lochkorrosionserscheinungen beobachten (s. Abbildung 71 c-f). Die unregelmäßige Kontur im Lochinneren nach einem Anlassen bei 500 °C lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Ausscheidung von Sonderkarbiden und Nitriden zwischen einzelnen Martensitlanzettten zurückführen, die dazu führt, dass diese Bereiche lokal (also in den Zwischenräumen der Lanzetten) an Cr, Mo und N verarmen (s. Abbildung 71 e-f). Dieser Vorgang erscheint plausibel, da durch die martensitische Umwandlung Elemente wie C und N im umgebenden Austenit angereichert werden, der dann als RA zwischen einzelnen Martensitnadeln in den „Zwickeln“ verbleibt. Wird nun die Temperatur erhöht und die Möglichkeit für Diffusionsvorgänge gegeben, so beginnt in den an LE angereicherten Zwischenräumen die Ausscheidung von Sonderkarbiden oder Nitriden und es stellt sich eine lokale interkristalline Korrosion entlang der Subkorngränze des Martensits ein, die dazu führt, dass einzelne Martensitlanzettten herausgelöst werden und sich die beobachtete Lochform einstellt. *Bonagani et al.* beobachteten ein solches Verhalten in einem martensitischen Stahl mit 13 Ma.-% Cr nach dem Anlassen bei einer Temperatur von 550 °C und führten dies auf die Ausscheidung von Cr-reichen $M_{23}C_6$ -Karbiden zurück [382]. Sie berichten von der Einstellung einer an Cr verarmten Zone von 7–9 nm an der Grenzfläche Karbide/Martensit, welche die Passivschichtbildung im Vergleich zum austenitisierten Zustand deutlich beeinträchtigt [382]. Dieser Effekt würde auch das auftretende Lochbild erklären, wobei hier auch noch die Verarmung von Mo und N durch die Ausscheidung von Mo_2C und Cr_2N hinzukommen sollte. Somit ist davon auszugehen, dass ein Anlassen bei 500 °C nach einer ZSA zwar die Wiederausscheidung und Koagulation von Karbiden entlang von Korngrenzen begünstigt, der Stahl GX30 jedoch weiterhin eine höhere Korrosionsbeständigkeit aufweist als die Stähle GX20 und GX40 nach einer KEA. Dennoch soll an dieser Stelle erwähnt sein, dass für Niedertemperaturanwendungen des Stahls ein Anlassen bei Temperaturen zwischen 180 °C und 220 °C vorgezogen werden sollte, da diese einen deutlich höheren Widerstand gegen Lochkorrosion gewährleistet (s. Abbildung 70).

Schlagzähigkeit und Dauerschwingfestigkeit

Die Anwesenheit von Karbiden wirkt sich nicht nur negativ auf die Korrosionsbeständigkeit der Stähle aus, sondern beeinträchtigt zudem deren Schlagzähigkeit und Schwingfestigkeit unter dynamischer Belastung. Wie die Ergebnisse der Dauerschwingversuche zeigten (s. Abschnitt 5.1.5), versagen die karbidhaltigen Stähle GX20 und GX40 nach einer KEA überwiegend durch Spröbruch, was sich auf die durchgängige Belegung der Korngrenzen mit Karbiden erklären lässt (s. Abbildung 63). Diese ist dabei im Stahl GX40 deutlich ausgeprägter als im Stahl GX20 (s. Abbildung 63 c-d). Hier lassen sich auch zum Teil karbidfreie Bereiche erkennen, die dazu führen, dass sich neben interkristallinen Rissen auch Anteile eines transkristallinen Risswachstums einstellen. Daher handelt es sich hierbei nicht um einen reinen Spröbruch, sondern um einen Mischbruch bestehend aus Spröbruch- und Anteilen eines duktilen Bruchs (quasi-Spaltbruch). Die nicht vollständige Belegung der Korngrenzen im Stahl GX20 ist auch der Grund für die deutlich höhere Dauerschwingfestigkeit des Stahls im Vergleich zum Stahl GX40. Da Karbide entlang von Korngrenzen die Kohäsionsenergie zwischen den Körnern schwächen, begünstigen sie interkristallines Risswachstum und fördern dementsprechend das Versagen durch Spröbruch [383, 384]. Da das Karbidnetzwerk im Stahl GX40 ausgeprägter ist als im Stahl GX20, kommt es hier eher zum Bruch. Im Stahl GX30 liegen nach Durchführung der ZSA hingegen kaum Korngrenzkarbide vor, weshalb dieser den Bereich der Dauerfestigkeit (2.000.000 Lastzyklen) erreicht.

Die Präsenz von Karbiden beeinträchtigt jedoch nicht nur die dynamische Dauerschwingfestigkeit, sondern auch die Schlagzähigkeit der Stähle. Abbildung 62 zeigt in diesem Zusammenhang die gemessenen Schlagenergien der Stähle im karbidhaltigen Zustand nach KEA und im karbidfreien Zustand nach der ZSA (GX30). Hier zeigt sich eindrucksvoll, dass durch Vermeidung von Korngrenzkarbiden ein Zugewinn an Schlagzähigkeit generiert werden kann. Wie zu sehen, steigt die gemessene Schlagenergie vom karbidhaltigen Zustand mit 5-8 J (GX40, GX30) bzw. 17 J (GX20) um den Faktor 14 auf Werte zwischen 105-117 J an, so dass sich durch die ZSA eine signifikante Verbesserung der Zähigkeit erzielen lässt. Der Grund für dieses Bruchverhalten geht aus der Mikrostruktur hervor (s. Abbildung 64). Aufgrund der Belegung der Korngrenzen mit Karbiden und der damit verbundenen geringeren Kohäsion zwischen der Korngrenze und der Matrix, wachsen Risse nach ihrer Initiierung bevorzugt interkristallin, weswegen sich der Bruch ohne erkennbare plastische Verformung vollzieht [384–386] (s. Abbildung 64 a). Die überwiegend glatten Bruchflächen (s. Abbildung 64 e) kennzeichnen die geringe Duktilität und bestätigen den Spröd- bzw. Spaltbruch des Stahls in diesem Zustand [384–386]. Das Spröbruchverhalten ist für karbidhaltige martensitische Stähle typisch und wurde bereits in mehreren Studien beobachtet [387]. Durch die Anwendung der ZSA wandelt sich jedoch das Bruchbild von spröde zu duktil und es wird eine deutlich höhere Duktilität erreicht (s. Abbildung 64 b,d,f). Risse verlaufen in diesem Zustand vermehrt transkristallin, so dass sich innerhalb der Bruchfläche Bereiche von duktilem Wabenbruch und Spaltbruch (quasi-Spaltbruch) einstellen (s. Abbildung 64 f) [384–386]. Die Körner sind dabei über feine Wabenstrukturen bzw. Facetten miteinander verbunden, die nicht untypisch für ein duktilen Versagen sind [388]. Es könnte sich aber auch um eine Mischform aus Mikrowaben und -spalten handeln [389, 390]. *Xiong et al.* beschreiben in diesem Zusammenhang quasi-duktilen Bruchfacetten der Korngrenzen, die durch eine erhöhte Spannungs- und Versetzungsdichte an den Korngrenzen während der Belastung entstehen [391]. Das Spannungsfeld zwischen neugebildetem

Martensit und der Matrix an Korngrenzen sowie die Bildung von Waben sind dabei charakteristische Indizien für den Übergang von einem Spalt- zu einem quasi-Spaltbruchverhalten mit duktilem Anteil und kennzeichnen eine mechanisch-induzierte Umwandlung von RA in Martensit [391].

Dieses bestätigt sich bei Betrachtung des Gefüges. Wie in Abbildung 64 d zu sehen, stoppen transkristalline Risse in der Nähe von RA-Inseln, wobei sich an der Risspitze in bestimmten RA-Bereichen eine partielle Bildung von Martensitlanzetten erkennen lässt. Abbildung 66 zeigt den Bereich der Risspitze in vergrößerter Darstellung. Die partielle Bildung von Martensit sowie das Stoppen des Risses in RA-nahen Bereichen korreliert mit den Untersuchungen von *Bilmes et al.*, in denen von einer spannungsinduzierten Umwandlung von RA in Martensit in Schweißlegierungen berichtet wird, welche eine signifikante Erhöhung der Schlagzähigkeit bewirkte [353, 392]. Dieser Effekt ist allgemein als TRIP-Effekt bekannt (engl. transformation induced plasticity, TRIP) und wird in metastabilen austenitischen Stählen auf Basis des Systems Fe-Cr-Mn oder in Mehrphasenstählen gezielt zur Festigkeitssteigerung ausgenutzt [393–396]. In diesem Fall wirkt metastabiler RA als Energieabsorber, dessen Umwandlung in den stabilen aber weniger dichten α' -Martensit durch das konzentrierte Dehnungsfeld an der Risspitze aktiviert wird [353]. Die dabei stattfindende Volumenvergrößerung schließt den Riss und absorbiert Spannungen an der Risspitze, die ansonsten durch den Rissfortschritt abgebaut worden wären [353, 392, 393]. Der Zugewinn an Duktilität und Zähigkeit wird in der Literatur üblicherweise zwei wesentlichen Mechanismen zugeschrieben: Zum einen dem nach *Magee* benannten „Orientierungseffekt“ (Magee-Effekt) und zum anderen dem nach den *Greenwood und Johnson* benannte „Akkomodations-Effekt“ (Greenwood-Johnson-Effekt) [396–398]. Der Magee-Effekt beschreibt die Richtungsabhängigkeit der spannungsinduzierten Martensitbildung, wonach die Martensitbildung immer in Belastungsrichtung und somit stets mit einer Vorzugsrichtung erfolgt [397]. Der Greenwood-Johnson-Effekt beschreibt hingegen eine plastische Dehnung der umliegenden Phasen, die aus der Volumen- und Formänderung des umgewandelten RA resultiert [398]. *Jacques et al.* vermuteten in diesem Zusammenhang auch in Mehrphasenstählen einen „Schild“-Effekt von Ferrit während der Bildung von Martensit [396]. Sie nahmen an, dass Ferrit einen Teil der Spannungen bei der martensitischen Umwandlung kompensiert, wodurch Spannungen vor RA-Bereichen abnehmen und diese dadurch weniger zur spannungsinduzierten Umwandlung neigen [396]. Ferrit schützt also in gewisser Weise den RA und stabilisiert ihn durch den Spannungsabbau vor der Risspitze [396]. Dazu bestehen gemäß [391] auch unterschiedliche Stabilitäten zwischen den vorliegenden RA-Morphologien [391]. Fein-lamellarer RA, der sich zwischen einzelnen Martensitlanzetteln befindet, weist eine höhere Stabilität gegen eine martensitische Umwandlung auf als blockiger RA [391]. Dieses Verhalten lässt sich auch in Abbildung 66 beobachten, in dem lediglich in größeren RA-Bereichen eine partielle Umwandlung einsetzt, während feinstreifiger RA auch noch im Bereich der Risspitze vorliegt. *Xiong et al.* begründen dieses Verhalten mit zwei intrinsischen Faktoren [391]: Zum einen vermuteten sie ebenfalls einen lokalen „Schild“-Mechanismus, der jedoch nicht wie von *Jacques et al.* angenommen durch Ferrit, sondern in diesem Fall durch den beim Härten entstandenen Lanzettmartensit hervorgerufen wird [391]. Da der umgebende Martensit eine höhere Streckgrenze als RA aufweist, unterdrückt er die Umwandlung und stabilisiert ihn dadurch mechanisch [391]. Zum anderen nahmen sie an, dass durch die Martensitbildung ein höherer hydrostatischer Druck auf den feinstreifigen RA wirkt, der die weitere Umwandlung hemmt. Dieses Verhalten wurde auch bereits in anderen Studien beschrieben [399–401]. *Hidalgo et al.* fanden in diesem Kontext heraus, dass bereits die Verringerung des C-Gehaltes

und der Abbau der Versetzungsdichte im Martensit beim Anlassen bei niedrigen Temperaturen den vorliegenden RA thermisch stabilisiert [401]. Dies kann allerdings nicht allein die Erklärung für die nicht-umgewandelten RA-Bereiche im Bereich der Riss Spitze sein. Hier muss neben der mechanischen Stabilisierung, auch die chemische wirken. Wie die PDM zur M_S -Temperatur in Abbildung 47 zeigen, beginnt die Martensitbildung im interdendritischen Raum verzögert, was indiziert, dass in diesen Bereichen auch eine höhere mechanische Stabilität vorliegt. Diese These wird durch *Hossain et al.* gestützt, die zeigen konnten, dass Cr nicht nur die chemische, sondern auch die mechanische Stabilität von RA erhöht [402], was erklärt, warum unmittelbar vor der Riss Spitze auch stabile RA-Bereiche vorliegen (s. Abbildung 65). Dabei ist auch anzunehmen, dass es während des Anlassens bei 220 °C zu einer Umverteilung von C und N in Richtung der Cr- und Mo-angereicherten Bereiche stattfand, wodurch diese Bereiche nicht nur infolge eines höheren Gehaltes an Cr (+ Mo), sondern auch aufgrund eines höheren C+N-Gehaltes stabiler sind.

Ob der geringe Anteil an δ -Ferrit (< 1 Vol.-%) die Schlagzähigkeit des Stahls GX30 im Zustand nach der ZSA beeinflusst, lässt sich auf Basis der Ergebnisse nicht direkt ableiten. Es sprechen jedoch einige Argumente dafür, dass er keinen negativen Einfluss ausübt. Zum einen konnten weder eine Rissinitiierung, noch eine Rissausbreitung entlang von δ -Ferritkörnern beobachtet werden. Diese Beobachtung korreliert gut mit den Ergebnissen von *Anderko et al.* und *Schäfer*, welche den Einfluss von δ -Ferrit auf die Schlagzähigkeit in martensitischen Cr-Stählen untersuchten [39, 40]. Sie stellten bei geringen δ -Ferritanteilen (bis 3 Vol.-%) keinen Einfluss von Ferrit auf die Schlagzähigkeit fest [39, 40]. Vielmehr waren auch hier interdendritische Karbide der Hauptgrund für das Versagen [39, 40]. Zum anderen berichten Studien, dass die Präsenz von δ -Ferrit erst ab einem Gehalt von 8 Vol.-% die Zähigkeitseigenschaften von Stählen verschlechtert, da er im Bereich der Übergangstemperatur die Rissinitiierung begünstigt [102]. Allerdings wird auch beschrieben, dass die Anwesenheit von δ -Ferrit auch die Zähigkeit und die Mikrohärtigkeit erhöhen kann, wodurch der Anteil an Spaltbruchflächen abnimmt [403]. Als Begründung wurden hier die Morphologie und Anbindung von δ -Ferrit angeführt, die sich möglicherweise positiv auf die Verformungseigenschaften auswirken können [403]. Dies korreliert in gewisser Weise mit den dargestellten Ergebnissen in [404], in dem kein negativer Einfluss von δ -Ferrit auf die Duktilität beschrieben wird (bei einem Volumengehalt von 7 Vol.-%) [404]. Allerdings wird dieses weniger durch δ -Ferrit selber, sondern durch Korrosionserscheinungen erklärt, die in δ -ferritnahen Bereichen auftraten [404]. Erst bei Anwesenheit von durchgehenden Ferritbändern oder Netzwerken wird ein signifikanter Duktilitätsverlust beobachtet [281, 405]. Es ist also davon auszugehen, dass der äußerst geringe δ -Ferritanteil die Schlagzähigkeit und Dauerschwingfestigkeit des Stahls GX30 nicht negativ beeinflusst. Demnach können folgende Erkenntnisse und Thesen zur Erklärung der betrachteten Werkstoffeigenschaften festgehalten werden:

- Korngrenzkarbide schwächen die Korngrenzen und begünstigen das Versagen durch Sprödbruch. Die Belegung von Korngrenzen ist der wesentliche Grund für die unzureichende Dauerschwingfestigkeit aller Stähle im konventionell wärmebehandelten Zustand. Durch die ZSA kann im Stahl GX30 bei gleicher Tiefkühl- und Anlassbehandlung eine signifikante Verbesserung der Schlagzähigkeit und Dauerschwingfestigkeit erzielt werden.

- Die Präsenz von RA-Inseln in der martensitischen Matrix wirkt sich positiv auf die Duktilität des Stahls GX30 im Zustand nach der ZSA aus. Letztere resultiert aus einer partiellen verformungsinduzierten Umwandlung von RA $\rightarrow \alpha'$ vor der Risspitze (TRIP-Mechanismus), die dem Risswachstum entgegenwirkt.
- Geringe Anteile an δ -Ferrit (< 1 Vol.-%) mit globularer Morphologie haben bei gleichzeitiger Anwesenheit von RA keinen negativen Einfluss auf die Duktilität und Schwingfestigkeit.

6.1.4 Mikrostrukturentwicklung während der ZSA

Die bisherigen Abschnitte verdeutlichen, dass die entwickelte zweistufige Austenitisierung den zentralen Faktor für die gleichzeitige Verbesserung der mechanischen und korrosiven Eigenschaften des neu entwickelten Stahl GX30 darstellt. Der wesentliche Grund für die Einstellung dieser Eigenschaften ist zum einen die in-situ-Umwandlung von δ -Ferrit in Austenit und zum anderen die Umwandlung von Restaustenit während des Tiefkühlens. Daher sollen im Folgenden die dabei ablaufenden mikrostrukturellen Prozesse detailliert diskutiert werden.

Wie die Ergebnisse im Abschnitt 5.1.4 zeigen, ist es im Stahl GX30 grundsätzlich möglich, durch Absenken der Austenitisierungstemperatur von 1200 °C auf 1100 °C und isothermes Halten eine in-situ Umwandlung $\delta \rightarrow \gamma$ zu induzieren. Dass diese stattfindet, lässt sich aus der Präsenz von RA in Bereichen ehemaliger δ -Ferritkörner erkennen, die zum Teil noch von RA umschlossen sind (s. Abbildung 54). Damit es zu einer vollständigen Umwandlung kommt, müssen während der beiden Haltestufen verschiedene mikrostrukturelle Teilprozesse durchlaufen werden. Zur Beschreibung dieser Prozesse, wird das in Abbildung 13 vereinfachte Zeit-Temperatur-Regime mit zwei wesentlichen Prozessen nun in mehrere Teilprozessschritte unterteilt (s. Abbildung 142). Die dort angegebenen Punkte kennzeichnen einen jeweiligen Gefügestand, der in Abbildung 144 schematisch dargestellt ist.

Wesentlich für die vollständige in-situ-Umwandlung von δ -Ferrit in Austenit ist die Stabilität des δ -Ferrit. Diese wird vor allem während der Austenitisierung bei hoher Temperatur ($T_{\text{AUS}_1} = 1200$ °C) durch die Auflösung von CrMo-haltigen Karbiden bestimmt. Infolge der Karbidauflösung stellt sich entsprechend des EDX-Verteilungsschaubildes in der austenitischen Matrix eine lokale Elementkonzentration von Cr und Mo ein (s. Abbildung 41), die dazu führt, dass sich bei Erreichen einer Temperatur von T_{AUS_1} entsprechend des lokalen Phasendiagramms (s. Abbildung 44) ein zweiphasiges Gefüge bestehend aus Austenit und δ -Ferrit einstellt (s. Abbildung 144, Punkt 1-2). Wie die Gefügebilder in Abbildung 53 zeigen, beginnt die Keimbildung von δ -Ferrit bevorzugt an den Korngrenzen und Tripelpunkten des Austenitkorns im interdendritischen Raum. Dies lässt sich mit der geringeren aufzubringenden Grenzflächenenergie und der höheren Diffusivität der Elemente Cr und Mo an den Korngrenzen erklären. Gemäß [406] findet die γ/δ -Umwandlung in niedrig C-legierten Stählen beim Aufheizen über die Bildung von Subkorngrenzen im Austenit statt [406]. Diese weisen eine geringere Grenzflächenenergie als die der δ -Ferritkörner auf und führen dazu, dass die aus der Umwandlungsspannung resultierenden Versetzungen unmittelbar in den Subkorngrenzen abgebaut werden, was zu deren Polygonisation führt [406]. Wurden δ -Ferritkörner gebildet, so vergrößern sie mit steigender Haltezeit auf 1200 °C entsprechend Abbildung 53 aufgrund ihrer thermischen Stabilität

und der Anteil steigt von 4-7 Vol.-% (bei einer Haltezeit von 10-30 min) auf 12 ± 3 Vol.-% (bei einer Haltezeit von 60 min, s. Tabelle 19 und Abbildung 144, Punkt 2-2'). Erfolgt nun ein Absenken der Temperatur auf 1100 °C, so wird im interdendritischen Raum die Umwandlung in Austenit thermodynamisch angestrebt (s. Abbildung 44) und der δ -Ferritanteil verringert sich auf 1-3 Vol.-% (s. Tabelle 19). Dass dabei eine nahezu vollständige Umwandlung nur bei der Kombination einer Haltezeit zwischen 10 und 30 min bei 1200 °C und 60 min bei 1100 °C erzielt wird, lässt sich mit dem Kornwachstum von Ferrit während der ersten Austenitierung bei 1200 °C für 60 min erklären. Da mit steigender Haltezeit Diffusionsvorgänge zunehmen, werden die gebildeten Ferritkörner so groß, dass sie auf der zweiten Austenitierungsstufe nicht vollständig in Austenit rückumgewandelt werden. Der größere Anteil bzw. das größere Korn verlangsamt also die Umwandlung in Austenit.

Allerdings sind diffusionskontrollierte Vorgänge wie die Umwandlungskinetik generell komplex und können nicht auf eine einzelne Einflussgröße zurückgeführt werden. So hängt die Umwandlungsgeschwindigkeit (neben der lokalen chemischen Zusammensetzung) auch von weiteren Faktoren, wie z.B. der Aufheiz- und Abkühlrate oder dem Verformungszustand des Werkstoffs, ab [283, 407–411]. Zhou *et al.* berichten beispielsweise, dass der Anteil von Residualferrit entscheidend von der Abkühlgeschwindigkeit abhängt [411]. Sie zeigten am Beispiel eines ferritischen Stahls, dass sich höhere Abschreckraten positiv auf die δ/γ -Umwandlung auswirken [411]. So zeigte der von ihnen untersuchte Stahl nach Aufbringen von Abkühlraten von 30 K/s und 50 K/s den geringsten δ -Ferritanteil [411], welche jedoch beide Abschreckraten deutlich höher sind, als die der in dieser Arbeit angewendeten Ofenabkühlung (10 K/s). Es ist daher anzunehmen, dass bei höheren Abkühlgeschwindigkeiten zwischen der ersten und zweiten Haltestufe auch der bei einer Haltezeit von 60 min (bei 1200 °C) gebildete δ -Ferrit rückumgewandelt werden kann.

Unabhängig davon muss erwähnt werden, dass bei der Kombination einer Haltezeit von 30 min bei 1200 °C und 60 min auf 1100 °C die Umwandlung streng genommen nicht abgeschlossen wird. Wie in den Abbildungen 54 und 55 zu erkennen, verbleiben δ -Ferritkörner in den RA-Inseln und werden offensichtlich nicht vollständig umgewandelt. Dies lässt sich zum einen auf die dort vorliegende höhere Mo-Konzentration zurückführen, die aus der Auflösung der Mo-reichen M_6C -Karbide resultiert. Wie anhand von EDX-Linescans gezeigt werden konnte, steigt im Bereich des δ -Ferrits der Mo-Gehalt bis auf 5,8 Ma.-% an, während der von Cr und Ni nahezu konstant bleibt (s. Abbildung 56). Zum anderen müssen auch lokale Umverteilungsprozesse der Elemente C und N während der Umwandlung berücksichtigt werden. Aufgrund der für C und N kaum vorhandenen Löslichkeit im krz-Gitter, werden sie bei der Gitterumwandlung von kfz in krz in den umliegenden Austenit hineingedrängt, wodurch sich dieser lokal an C und N anreichert. Dieser Vorgang verdeutlicht sich in der in Abbildung 143 dargestellten Diffusionsverläufe von C und N, die mit Hilfe des Thermo-Calc[®] Moduls DICTRA[®] ermittelt wurden. Die Diffusion von C und N wurde dabei im Bereich der Grenzfläche γ/δ bei einer Austenitierungstemperatur $T_{AUS1} = 1200$ °C und einer Haltezeit von 30 min simuliert. Als Basis dienten die in Abbildung 56 dargestellten Konzentrationsdaten der Elemente Cr, Mo und Ni im δ -Ferrit und im umgebenden RA. Wie in Abbildung 143 a zu sehen, bewirkt die Umwandlung von Austenit in δ -Ferrit eine lokale Konzentrationserhöhung in Richtung des umliegenden Austenit, da C und N aus dem Ferrit „herausgeschoben“ werden. Dadurch stellen sich an der Grenzfläche γ/δ im Vergleich zum globalen Gehalt deutlich höhere Werte von 0,39 Ma.-% C und 0,24 Ma.-% N ein. Wird nun die Temperatur von 1200 °C auf 1100 °C verringert, so wird gemäß Abbildung 143 b nicht mehr

ein homogener Austenit, sondern nur noch eine partielle Umwandlung von δ -Ferrit in Austenit und die Wiederausscheidung von M_6C -Karbiden im thermodynamischen Gleichgewicht angestrebt. Dieser Vorgang erklärt auch die Bildung von Nanoausscheidungen entlang der Korngrenzen des δ -Ferrits und im Bereich der Grenzfläche δ/RA , die in Abbildung 55 c und d zu beobachten ist. Sie belegen die δ -Ferritkorngrenze und verursachen die beschriebenen Anbindungsfehler zwischen der Matrix und den δ -Ferritkörnern (s. Abschnitt 5.1.4).

Eine Theorie für die Bildung dieser Karbide während der zweiten Haltestufe, lässt sich aus dem Diffusionsstroms von C und N ableiten. Da Cr und Mo die Aktivität von C und N verringern und zugleich eine partielle Umwandlung von Ferrit in Austenit thermodynamisch angestrebt wird, stellt sich während der isothermen Haltestufe auf 1100 °C ein Diffusionsstrom von C und N aus dem umliegenden Austenit in Richtung des Mo-reichen δ -Ferrit bzw. des teilweise neu gebildeten Austenit ein. Treffen C und N auf den noch nicht umgewandelten δ -Ferrit, dann stauen sie sich aufgrund der kaum vorhandenen Löslichkeit im krz-Gitter an der Grenzfläche δ/γ auf, bis eine zur Karbidbildung ausreichend hohe C-Konzentration vorliegt. Ist diese erreicht, dann beginnt an der Grenzfläche δ/γ die Ausscheidung von Karbiden und es bildet sich eine undurchlässige Karbidhülle um das Ferritkorn. Diese wirkt wiederum als Diffusionsbarriere, die die weitere Eindiffusion von C und N in den neu gebildeten Austenit verhindert und so zum weiteren Aufstau von C und N im Bereich des δ -Ferrit beiträgt. Die Bildung von Karbiden ist jedoch nicht der einzige Grund für den Aufstau von C und N. Er wird auch durch die Seigerung von Mo und Cr begünstigt, die aufgrund ihrer geringen Mobilität ihre Plätze im krz-Gitter kaum wechseln und deshalb weiterhin im Bereich der Grenzfläche konzentriert sind. Bedingt durch die geringe Aktivität von C und N, verbleiben auch C und N in den CrMo-angereicherten Bereichen und es stellt sich entsprechend des Aktivitätsgefälles ein Konzentrationsprofil von C und N in Richtung δ -Ferrit ein. Folglich zeigen nicht nur die Elemente Mo und Cr, sondern auch C und N gewisse Seigerungseffekte. Sie führen dazu, dass sich analog zu den in Abbildung 56 dargestellten Konzentrationsverläufen ein lokales Stabilitätsprofil einstellt und der Austenit deshalb in δ -ferritnahen Bereichen deutlich stabiler ist. Die Kombination aus lokaler Karbidausscheidung an der δ/γ -Grenzfläche und einer Cr- und Mo-induzierten Aktivitätsverringern von C und N ist also der Grund für die starke chemische Stabilisierung des Austenits im Bereich des δ -Ferrit und erklärt, weshalb RA selbst nach einem Tiefstkühlen bei -196 °C als „Insel“ verbleibt und nicht in Martensit umwandelt (s. Abbildung 57). Der Vorgang des Aufstaus von Kohlenstoff an der δ/γ -Grenzfläche sowie die Konzentrationsunterschiede des umliegenden Austenits sind in Abbildung 144 (Punkt 3') schematisch dargestellt. Es lässt sich also festhalten, dass die Umwandlung von δ -Ferrit in Austenit durch die Bildung von Nanoausscheidungen und der lokal höheren Mo-Konzentration thermodynamisch limitiert ist und selbst bei weiterer Verlängerung von t_{AUS_2} nicht abgeschlossen wird.

Nach dem Austenitisieren erfolgt das Härten von T_{AUS_2} bzw. T_{Hmod} zur Induzierung der martensitischen Umwandlung der austenitischen Matrix, wobei es an der Grenzfläche RA/α' zur Bildung von Mikrorissen zwischen einzelnen Martensitlanzetten kommt (s. Abbildung 55 a-b). Das Auftreten von Mikrorissen spricht grundsätzlich für ein höheres Maß an Umwandlungsspannungen, welches in Anbetracht der simulierten Konzentrationsverläufe von C und N (s. Abbildung 143 a) auch plausibel erscheint. Da gemäß Abbildung 143 a der C+N-Gehalt im δ -ferritnahen Bereich einen Gehalt $> 0,6$ Ma.-% übersteigt, ist hier von der Einstellung einer Mischform aus Platten- und

Lanzettmartensit auszugehen, die die Mikrorissbildung begünstigt (s. Abschnitt 2.3.3). Der höhere C+N-Gehalt sollte jedoch nicht der einzige Grund für die Mikrorissbildung sein. Sie sollte auch aus der verzögerten Martensitbildung resultieren. Wie im PDM zur M_S -Temperatur ersichtlich, wird der Beginn der Martensitbildung durch die lokale Konzentration von Cr und Mo beeinflusst (s. Abbildung 47). Während dendritische Bereiche zuerst umwandeln, findet dies in stabileren Bereichen, wie in der Umgebung des δ -Ferrit, erst später bzw. bei niedrigeren Temperaturen statt. Da die Martensitbildung grundsätzlich mit einer Volumenvergrößerung verbunden ist, bilden sich bei einer verzögerten Martensitbildung lokal unterschiedlich starke Spannungsfelder aus. Überlagern sich diese, dann kommt es zu lokalen Spannungsspitzen, die nur durch die Bildung von Mikrorissen abgebaut werden können. In diesem Fall findet die Umwandlung des Austenits im Bereich des δ -Ferrit verzögert statt, wodurch sich ein Spannungsfeld in Richtung der bereits gebildeten martensitischen Bereiche einstellt. Da Martensit, bedingt durch seine geringe Duktilität, neu eingebrachte Spannungen nicht kompensieren kann, stellen sich an der Grenzfläche RA/ α' zwangsläufig Spannungsspitzen ein, welche die Mikrorissbildung an diesen Stellen erklären. Jedoch sind die Mikrorisse so klein, dass sie während des Tiefkühlens infolge der Volumenvergrößerung durch die nachträgliche RA-Umwandlung wieder geschlossen werden. Dieser Vorgang ist schematisch in Abbildung 144 (Punkt 4-5/6) dargestellt. Das Tiefkühlen ist also nicht nur zu dem Zweck einer Härtesteigerung, sondern auch zur Schließung von Mikrohärtcrissen in jedem Fall durchzuführen.

Vor diesem Hintergrund werden die wesentlichen Erkenntnisse zu den mikrostrukturellen Abläufen im Stahl GX30 während der ZSA wie folgt zusammengefasst:

- Erfolgt die ZSA mit der Kombination 1200 °C/10-30 min/FC + 1100 °C/60 min, so können 7 ± 1 Vol.-% δ -Ferrit nahezu vollständig in-situ in Austenit rückumgewandelt werden.
- Längere Haltezeiten bei 1200 °C bewirken einen Anstieg des δ -Ferritanteils auf > 10 Vol.-%, was die Rückumwandlung in Austenit erschwert. Abhilfe könnte eine Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit zwischen den beiden Haltestufen oder eine Verlängerung der Haltezeit der zweiten Haltestufe (t_{AUS_2}) schaffen.
- Eine vollständige Umwandlung $\delta \rightarrow \gamma$ wird durch die Bildung von Nanoausscheidungen entlang der Korngrenze von δ -Ferrit verhindert. Dadurch verbleibt ein sehr geringer δ -Ferritanteil im Gefüge (< 1 Vol.-%).
- Mikrohärtcrisse können während einer Tiefkühlbehandlung bei -80 °C wieder geschlossen werden. Letztere ist daher nicht nur aus Sicht einer Härtesteigerung in jedem Fall durchzuführen.

6.1.5 Verschleißigenschaften der Stähle unter industriellen Bedingungen

Die Evaluierung des Verschleißwiderstands der betrachteten Stähle erfolgte anhand von industriell gefertigten Separatortrommeln, die im Rahmen eines Feldversuchs in der industriellen Verarbeitung von tierischen Produkten eingesetzt wurden (s. Abschnitt 5.1.8). Als Vergleichskriterium diente der Oberflächenverschleiß der Trommeln. Er wurde mittels ambulanter Metallographie vor und nach dem Feldversuch dokumentiert. Die Trommeln aus den Referenzstählen GX20 und GX40 wurden im konventionellen Wärmebehandlungszustand mit KEA (1050 °C/0,5 h) eingesetzt (QT220, KEA), während

die Trommel aus dem neu entwickelten Stahl GX30 zweistufig austenitisiert und mit der optimalen $t_{8/5}$ -Zeit gehärtet wurde (1200 °C/0,5 h/FC + 1100 °C/1 h/82 s ($t_{8/5}$)).

Wie aus den Ergebnissen im Abschnitt 5.1.8 hervorging, zeigte die Oberfläche der Trommel aus dem Stahl GX40 die stärksten Verschleißerscheinungen infolge der abrasiven Belastung durch die Abstreiferklinge und das Verarbeitungsprodukt. Hier ließen sich zerrüttete Bereiche, Furchen und sprödes Ausbrechen von Bohrungskanten beobachten, während sich auf der Trommeloberfläche der Stähle GX20 und GX30 nur ein partielles Versagen der Schneidkante und eine vergleichsweise geringe Furchenbildung zeigte (s. Abbildung 74).

Die Verschleißerscheinungen bestätigen grundsätzlich die Ergebnisse zur Dauerschwingfestigkeit und unterstreichen die bereits beobachtete Korrelation zwischen dem Anteil an eutektischen Karbiden und der Zähigkeit der Stähle (s. Abschnitt 6.1.3). Insbesondere das Herausbrechen der Bohrungskanten im Stahl GX40 verdeutlicht den negativen Einfluss von eutektischen Karbiden auf die Duktilität und zeigt, dass die durchgängige Belegung der Korngrenzen den Verschleißwiderstand signifikant herabsetzt. Für den hier betrachteten Anwendungsfall wirken sie sich allerdings in mehrerer Hinsicht negativ aus: Sie reduzieren nicht nur die Zähigkeit, sondern erhöhen auch das Risiko für andere Schädigungsmechanismen, wie z.B. eine interkristalline und/oder Spannungs-Riss-Korrosion. Das Auftreten einer Spannungs-Riss-Korrosion erscheint dabei die wahrscheinlichste Erklärung für das Schadensbild zu sein. Sie scheint vor dem Hintergrund der dynamischen Belastung der Trommel auch plausibel und würde den stärkeren Verschleiß des Stahls GX40 im Vergleich zu den Stählen GX20 und GX30 erklären. Bezogen auf den hier betrachteten Anwendungsfall müssen aber noch weitere Faktoren berücksichtigt werden. Dazu gehört das generell komplexe Belastungsprofil der Trommel, das nachfolgend kurz beschrieben werden soll: Wie aus Abbildung 29 zu entnehmen, unterliegt die Trommel während des Betriebs bedingt durch ihr Eigengewicht einerseits einer dynamischen Umlauf-Biege-Belastung und andererseits einer Scherbelastung, die durch das Abbremsen der Trommel durch das Förderband bzw. Aufgabegut und der Abstreiferklinge hervorgerufen wird. Die Abstreiferklinge bewirkt dabei zusätzlich eine lokale Hertz'sche Flächenpressung, da sie mit einem Druck von 40 bar auf die Trommeloberfläche lokal angepresst wird. Diese Belastungskombination führt dazu, dass bereits eine geringe Fragmentierung eines Tribopartners ausreicht, um eine Kettenreaktion auszulösen, die eine starke Schädigung der Trommel und der Abstreiferklinge zur Folge hat. So lässt sich ein mögliches Schadenszenario wie folgt beschreiben:

Bedingt durch den großen Härteunterschied zwischen Abstreiferklinge (Wst.-Nr.: 1.4034) und der Trommel von etwa 100 HV10 und dem groben Karbidnetzwerk im Stahl GX40, ist davon auszugehen, dass im ersten Schritt der Verschleiß an der Abstreiferklinge durch Mikropflügen und Mikrospanen beginnt. Dabei sammeln sich die aus der Abstreiferklinge herausgelösten Fragmente im Zwischenmedium (Separiergut) und werden so entlang der Abstreiferklinge angereichert bzw. verteilt. Der hohe Anpressdruck der Abstreiferklinge führt dazu, dass sowohl die Klinge, als auch die Fragmente im Zwischenmedium einer hohen Flächenpressung unterliegen. Dadurch werden sie kaltverfestigt und erlangen eine deutlich höhere Härte gegenüber dem Grundwerkstoff. Die steigende Härte der Fragmente und der Klinge hat zur Folge, dass nun auf der Trommelseite die Bildung von Furchen durch Mikropflügen und Mikrospanen induziert wird. Dabei ist auch davon ausgehen, dass nun vermehrt kaltverfestigte Partikel und/oder eutektische Karbide durch Mikrobrechen aus der Oberfläche des Stahls GX40 herausgelöst und im Zwischenmedium angereichert werden, wodurch dieses eine stärkere abrasive Wirkung auf die

Trommeloberfläche ausübt. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmender Prozesszeit, da sowohl durch den Kontakt der kaltverfestigten Abstreiferklinge, als auch durch im Zwischenmedium angereicherte karbidhaltige Fragmente der Materialabtrag beschleunigt wird. Kommt zusätzlich eine korrosive Belastung durch chloridhaltige Medien im Verarbeitungsprodukt oder durch die Reinigung der Trommel mit einem aggressiven Reinigungsmittel hinzu, so werden die genannten Effekte zusätzlich von einem kontinuierlich stattfindenden Korrosionsangriff (z.B. IK) überlagert. In der Folge werden größere Fragmente aus der Oberfläche herausgelöst, welche die Oberflächenschädigung beschleunigen und das spröde Versagen der Schneidkanten sowie die Ausbildung stark-zerrütteter Bereiche gefördert werden. In den Stählen GX20 und GX30 ist dies hingegen aufgrund des geringen Karbidgehalts nicht der Fall. Hier findet eine vergleichsweise geringe Furchenbildung durch Mikrospanen und nur ein partielles Herausbrechen an den Schneidkanten statt (vgl. Abbildung 74 a und e), was vor dem Hintergrund der in beiden Stählen nur geringfügig vorhandenen Karbide auch plausibel ist (vgl. Abbildung 49 a und Abbildung 55 a). Einzige Auffälligkeit ist eine leichte Verrundung der Schneidkante im Stahl GX30, die sich mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Präsenz von RA in diesem Bereich zurückführen lässt (s. Abbildung 74 e). Inwiefern diese das lokale Schneidverhalten an der Schneidkante beeinträchtigen, lässt sich anhand der gezeigten Ergebnisse nicht identifizieren. Es zeigt sich jedoch, dass verrundete Bereiche während des Prozesses teilweise fragmentiert werden und sich so erneut eine glatte scharfkantige Schneide einstellt (s. Abbildung 74 f). Dies indiziert eine Art „Selbstschärfungs“-Effekt, was für eine spannungsinduzierte Umwandlung von RA in Martensit spricht. Diese erscheint insofern plausibel, als dass in der Literatur beschrieben wird, dass eine spannungsinduzierte Umwandlung von RA in Martensit an der Verschleißoberfläche einen Härtezuwachs in der Randzone generiert, der den Materialabtrag durch Furchungsverschleiß verringern kann [33]. Demnach wirkt sich der vorliegende RA nicht nur positiv auf die Duktilität aus, sondern erhöht zugleich den Widerstand gegen Abrasionsverschleiß während des Betriebs. In Anbetracht der Tatsache, dass seitens des Betreibers eine zufriedenstellende Schneidleistung dokumentiert wurde, bleibt also festzuhalten, dass die Trommel aus dem Stahl GX30 neben einer höheren Korrosionsbeständigkeit, auch bei einer geringen Kantenverrundung eine hohe Schneidleistung erhalten bleibt und sie somit im Vergleich zu den Referenzstählen ein besseres Verschleißverhalten zeigt.

6.1.6 Werkstofftechnische Bewertung der Legierungsentwicklung und der ZSA

Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen, dass der neu entwickelte Stahl GX30 in Kombination mit der entwickelten ZSA eine höhere Beständigkeit gegen abrasiven Verschleiß und Lochkorrosion in chloridhaltiger Umgebung als die Referenzstähle GX20 und GX40 besitzt. Somit bietet er das Potenzial, die Lebensdauer von Werkzeugen und Anlagen deutlich zu verlängern und dadurch kosten- und ressourcenintensive Instandhaltungsmaßnahmen zu minimieren. Dadurch leistet er einen direkten Beitrag zur Schonung natürlicher Ressourcen bzw. zur Steigerung der Ressourceneffizienz, welche das wesentliche Ziel dieser Arbeit darstellte. Die optimalen Werkstoffeigenschaften mit maximaler Schlagzähigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Härte (614 ± 12 HV10) werden im karbid- und δ -ferritfreien Zustand nach einer zweistufigen Austenitisierung mit einem Tiefkühlen bei -80 °C und einem Anlassen bei 200 °C eingestellt. Sind höhere Härten gefordert, so könnte aufgrund der Präsenz von stabilen RA-Inseln das Anlassen prinzipiell auch bei niedrigeren Temperaturen (160 °C bis 180 °C) erfolgen, ohne

dass dies mit einem Verlust an Zähigkeit einhergeht. Die Kombination aus hoher Härte und Schlagzähigkeit macht den Stahl insbesondere für Stahlgussbauteile geeignet, die im Einsatz einer hohen dynamischen Belastung ausgesetzt sind und daher hohe Anforderungen an Eigenschaften wie Duktilität und Dauerschwingfestigkeit erfüllen müssen. Dies macht ihn vor allem für den Einsatz für größer dimensionierte Bauteile oder rotierende Werkzeuge interessant. Wenngleich er als Gussgüte konzipiert wurde, so könnte er grundsätzlich auch als Schmiedevariante hergestellt werden. Dadurch erschließen sich weitere Anwendungsfelder auch außerhalb der Lebensmittelindustrie, was ihn zu einem vielseitig einsetzbaren Werkstoff macht. Die Tatsache, dass der Stahl GX30 auch im karbidhaltigen Zustand nach einer konventionellen Austenitisierung bei 1050 °C für 30 min eine höhere Korrosionsbeständigkeit gegenüber den Güten GX40CrMoN16-1 und GX20CrN14 zeigt, macht ihn zudem prinzipiell zu einer guten Alternative zu gängigen Messerstählen mit mittlerem C-Gehalt, wie z.B. dem Stahl X50CrMoV15 (Wst.-Nr. 1.4116) oder dem Stahl X46Cr13 (Wst.-Nr. 1.4034). Als Substitutionswerkstoff könnte er auch höheren Anforderungen an eine Korrosionsbeständigkeit in wässrigen Medien gerecht werden. Eine Warmumformung sollte zudem eine gewisse Homogenisierung der seigerungsbedingten Konzentrationsunterschiede bewirken, so dass eine Minimierung des RA-Gehaltes möglich erscheint, welche das Härteniveau zu höheren Werten verschieben könnte. Außerdem kann sich dann die Präsenz von Karbiden auch positiv auf die Schneidhaltigkeit des Stahls auswirken.

Die entwickelte zweistufige Austenitisierung besitzt ebenfalls ein hohes Potenzial für weitere industrielle Anwendungen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sie in industriellen Vakuum-Öfen prinzipiell durchgeführt werden kann und keine prozesstechnischen Änderungen bedingt. Das Abkühlen auf die zweite isotherme Haltestufe über eine Ofenabkühlung erleichtert zudem den Wärmebehandlungsprozess und spart Energie und Ressourcen, da auf eine aufgezwungene Abkühlung über eine Gasabkühlung verzichtet werden kann. Allerdings muss erwähnt werden, dass sie (bedingt durch die höheren Temperaturen und längeren Haltezeiten) einen höheren Energieeintrag gegenüber konventionell einfachen Austenitisierungsbehandlungen erfordert. Vor dem Hintergrund der deutlich verbesserten Materialeigenschaften und der sich daraus ergebenden Verlängerung der Lebensdauer erscheint dieser Mehraufwand jedoch durchaus gerechtfertigt und sollte die gesamte Energiebilanz der Wertschöpfungskette nicht wesentlich negativ beeinflussen. Zur Sicherstellung der sehr guten Eigenschaften gilt es jedoch einige Randbedingungen zu beachten (s. unten).

Folgerungen für die Praxis

Für die Einstellung der optimalen Eigenschaften des Werkstoffs GX30 müssen sowohl bei der Durchführung der ZSA, als auch bei der Herstellung der Legierung einige Randbedingungen berücksichtigt werden. Die ZSA kann grundsätzlich unter industriellen Bedingungen praktisch umgesetzt werden. Allerdings muss darauf geachtet werden, dass die hohe Schlagzähigkeit nur erzielt wird, wenn die Wiederausscheidung von Karbiden entlang von Korngrenzen während der Abkühlphase effektiv unterdrückt wird. Auf Basis der in Abbildung 58 dargestellten Gefügestände bleibt festzuhalten, dass das Härten von 1100 °C mit einer Mindest-Abschreckrate bzw. $t_{8/5}$ -Zeit von 82 s erfolgen muss, um die durchgängige Belegung von Korngrenzen zu verhindern. Da in technischen Legierungen jedoch grundsätzlich mit Abweichungen in der Legierungszusammensetzung zu rechnen ist, sollten insbesondere bei dickwandigen Bauteilen höhere Abkühlgeschwindigkeiten ($t_{8/5}$ -Zeit < 82 s) angestrebt werden. Gerade

vor dem Hintergrund der erschwerten Unterdrückung der Wiederausscheidung von Karbiden während des Härtens und der zusätzlichen Gefahr erhöhter RA-Gehalte sollte darüber hinaus der globale C+N-Gehalte auf 0,40-0,45 Ma.-% limitiert werden. So zeigte sich im Rahmen von Aufbaustudien, dass im Falle einer Abweichung des C-Gehaltes zu höheren Werten (von 0,27 Ma.-% auf 0,33 Ma.-% bei gleichem N-Gehalt von 0,17 Ma.-%) eine $t_{8/5}$ -Zeit von 82 s nicht mehr ausreicht, um die Wiederausscheidung von Karbiden entlang von Korngrenzen ausreichend zu unterdrücken. Wie in Abbildung 145 zu sehen, stellt sich in diesem Fall erneut ein durchgängiges Karbidnetzwerk während der Abkühlphase ein, was die Schwingfestigkeit des Stahls im gehärteten Zustand stark beeinträchtigt. Dies verdeutlicht sich anhand der in Abbildung 145 dargestellten Wöhlerkurven, die für den Stahl GX20 im Zustand QT220 nach einer KEA bei 1050 °C für 30 min (+ CT) und für den Stahl GX30 mit erhöhten C-Gehalt (GX30*) nach der ZSA (+ CT) ermittelt wurden. Darin zeigt sich, dass der Stahl GX20 den Bereich der Dauerfestigkeit auf einem höheren Spannungsniveau (650 MPa) erreicht als der Stahl GX30* (550 MPa), wonach der Stahl GX20 größeren dynamischen Belastungen standhält (s. Abbildung 145). Die Unterdrückung der Karbidausscheidung in der Abkühlphase ist also elementar für die Einstellung der verbesserten Materialeigenschaften des Stahls GX30. Wird die Grenze im C+N-Gehalt eingehalten und die minimal aufzubringende Abkühlgeschwindigkeit nicht überschritten, so ist davon auszugehen, dass sich die Verläufe der Wöhlerkurven beider Stähle annähern und in diesem Fall auch der Stahl GX30 den Bereich der Dauerfestigkeit auf einem vergleichbaren Spannungsniveau zum Stahl GX20 erreicht.

6.2 Hochwarmfeste austenitische Stähle

Allgemeines

In diesem Teilbereich der Arbeit wurde die Einsparung der versorgungskritischen Elemente Kobalt und Wolfram in hochwarmfesten austenitischen Stählen fokussiert. Dabei lag die Herausforderung in der Entwicklung eines neuartigen Legierungskonzepts, das bei reduziertem Gehalt von Kobalt und Wolfram vergleichbare bis bessere tribo-mechanische Eigenschaften als der kommerzielle hoch Co-W-haltige Stahlguss GX15CrNiCo-21-20-20 (1.4957) aufweist und gleichzeitig einem geringeren Versorgungsrisiko unterliegt. Dafür wurde mit Hilfe der CALPHAD-Methode eine Co-freie und W-reduzierte aushärtbare Stahlgusslegierung auf Basis des Systems Fe-22Cr-25Ni-5Mo-2Nb-2W-0,45(C+N) erarbeitet, die so konzipiert wurde, dass sie nach einer Ausscheidungshärtung über intermetallische Phasen (vorzugsweise der Laves-Phase) eine deutliche Eigenschaftsverbesserung erzielt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, dass die neu entwickelte Legierung 5Mo-2W im ausgelagerten Zustand neben einer höheren Härte, Festigkeit und Zeitstandfestigkeit, eine deutliche Verbesserung des Widerstands gegen abrasiven Verschleiß bei erhöhter Temperatur gegenüber dem Stahl 1.4957 aufweist und somit grundsätzlich den gestellten Anforderungen gerecht wird. Vor diesem Hintergrund unterteilt sich die nachfolgende Diskussion der Ergebnisse in mehrere Schwerpunkte: Zu Beginn wird die Übertragbarkeit von thermodynamischen Berechnungen auf das resultierende Gefüge beider Stähle diskutiert. Darauf aufbauend soll der Einfluss der Auslagerungsbehandlung auf die Entwicklung der Mikrostruktur und die mechanisch-tribologischen Eigenschaften bei erhöhter Temperatur betrachtet werden. Anschließend sollen die Wirkmechanismen der Elemente Co, Si und W im Hinblick auf metallphysikalische Parameter der austenitischen Matrix wie die Stapelfehlerenergie (SFE) und Mischkristallverfestigung (MKV) im Kontext des globalen Verschleißverhaltens diskutiert werden. Zum Abschluss erfolgt analog zum Teilbereich der nichtrostenden martensitischen Stähle eine Bewertung der neu entwickelten Legierung 5Mo-2W im Hinblick auf ihre Betriebseigenschaften, aus der Schlussfolgerungen für deren praktische Anwendung gezogen werden sollen.

6.2.1 Korrelation zwischen thermodynamischen Berechnungen und dem Gefüge

Erstarrungssequenz und Gefüge nach dem Lösungsglühen

Die im Abschnitt 5.2.1 beschriebenen thermodynamischen Berechnungen prognostizieren für beide Stähle eine erstarrungsbedingte Ausscheidung von Hartphasen. Wie die Scheil-Simulation in Abbildung 77 a zeigt, wird für den Referenzstahl 1.4957 die Ausscheidung von 1,3 Vol.-% Nb(C,N) (MX) und 1 Vol.-% $M_{23}C_6$ vorhergesagt, bevor zum Ende der Erstarrung 1 Vol.-% einer Cr-Mo-reichen Laves-Phase $((Cr, Si)_2(Mo, W))$ und geringfügige Mengen ($< 0,01$ Vol.-%) von Mo-reichen M_6C -Karbiden gebildet werden sollten (s. Tabelle 28). Für den neu entwickelten Stahl 5Mo-2W wird eine vergleichbare Erstarrungsreihenfolge vorhergesagt. Allerdings sollte hier der Anteil der Laves-Phase und der MX-Ausscheidungen fast doppelt so hoch sein und es werden keine nennenswerten Anteile von M_6C - und $M_{23}C_6$ -Karbiden ($< 0,01$ Vol.-%) angestrebt (s. Abbildung 77 d und Tabelle 28). Aus den durchgeführten Gleichgewichtsberechnungen geht hervor, dass sich während einer Lösungsglühbehandlung bei 1200 °C bis auf MX-Ausscheidungen alle Karbidtypen nahezu vollständig in der austenitischen Matrix lösen, so dass sich in diesem Zustand ein zweiphasiges Gefüge einstellen sollte

(s. Abbildung 77 b und d).

Auf Basis der durchgeführten Gefügeuntersuchungen mittels LiMi, REM, EDX und XRD konnte festgestellt werden, dass die thermodynamischen Berechnungen nur näherungsweise das vorliegende Gefüge im Zustand nach dem Lösungsglühen bei 1200 °C für 1 h (LG) widerspiegeln. So konnten in beiden Stählen die vorhergesagten Nb-reichen MX-Ausscheidungen vom Typ Nb(C,N) sicher identifiziert werden (s. Abschnitt 5.2.2). Dabei ließ sich im Stahl 1.4957 neben primären und eutektischen MX, ein gröberes Netzwerk von nicht-aufgelösten eutektischen $M_{23}C_6$ - und M_6C -Karbiden beobachten, während im Stahl 5Mo-2W sowohl die MX-Ausscheidungen, als auch nicht-aufgelöste eutektische $M_6(C,N)$ -Karbonitride nahezu dispers in der Matrix verteilt waren (s. Abbildung 78). Aus den Untersuchungen ging jedoch auch hervor, dass sich deutliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Ausscheidungen und in den vorliegenden Volumengehalten zwischen den Berechnungen und Gefüge einstellen. Die durchgeführten EDX-Analysen zeigten, dass es sich nicht um die von Thermo-Calc[®] vorhergesagten Nb(C,N)-Karbonitride mit der Zusammensetzung (Nb,Cr)(C₂₅N₂₅) (s. Tabelle 29 und 30) handeln kann, da dort neben Nb und Cr auch das Element Mo gelöst ist. Demnach liegen im Gefüge keine NbCr-haltigen MX, sondern eher Mischkarbonitride mit der Zusammensetzung (Nb,Cr,Mo)(C,N) vor. Dazu sollten auch Unterschiede im Metalloidanteil zwischen den Stählen bestehen. Wie der Vergleich der Abbildungen 97 und 98 zeigt, bestehen MX im Stahl 1.4957 im Wesentlichen aus den Elementen Nb, Cr, Mo und C, während im Stahl 5Mo-2W überwiegend die Elemente Nb, C und N gelöst sind. Die Farbgebung der MX im metallographischen Schliff indiziert dabei einen deutlichen Unterschied im N-Gehalt. Wie in den Abbildungen 78 und 80 zu sehen, weisen MX im Stahl 1.4957 einen grau-violetten Farbkontrast auf, während die MX im Stahl 5Mo-2W hell-orange erscheinen, was gemäß [188] für einen höheren N-Anteil spricht. Somit ist anzunehmen, dass im Stahl 1.4957 eher NbC oder Nb(C,N) mit geringem N-Anteil vorliegen, wohingegen im Stahl 5Mo-2W überwiegend N-reiche Nb(N_x,C_y) existieren. Dieses Verhalten erscheint vor dem Hintergrund des Nb- und N-Gehaltes im Stahl 5Mo-2W plausibel und lässt sich grundsätzlich mit der Wirkung von Nb auf die Aktivität von C und N erklären. Ähnlich zu Mo, reduziert auch Nb die Aktivität von N stärker als die von C (um etwa den Faktor 2,5 [340]), weswegen bei vergleichbarem globalen C- und N-Anteil tendenziell die Bildung N-reicher Nb(C,N) angestrebt wird. Da der Stahl 5Mo-2W gegenüber dem Stahl 1.4957 einen fast doppelt so hohen Nb-Gehalt und einen etwa 0,10 Ma.-% höheren N-Anteil aufweist (s. Tabelle 10), wird klar, warum sich in Ersteren N-reichere MX-Karbonitride bilden.

Unterschiede ergeben sich jedoch nicht nur in der Stöchiometrie, sondern auch in der Form der MX. Wie aus der Erstarrungssimulation in den Abbildungen 77 a und c hervorgeht, sollten sie sich in beiden Stählen bei hoher Temperatur im Anschluss an die austenitische Erstarrung primär aus der Schmelze ausscheiden, was tendenziell eine blockige Morphologie erwarten lässt [185]. Tatsächlich lässt sich diese Form jedoch nur im Stahl 5Mo-2W beobachten. Wie die Abbildungen 88 und 89 verdeutlichen, zeigen die MX im Stahl 1.4957 keine blockige, sondern eine überwiegend lamellare Morphologie mit einer Tendenz zur Netzwerkbildung (s. Abbildung 80 a). Daraus lässt sich schließen, dass sie nicht (wie aus der Scheil-Simulation suggeriert) primär aus der Schmelze bei hohen Temperaturen, sondern erst zum Ende des Erstarrung und somit eutektisch erstarren [66]. Auch dieser Unterschied geht auf die unterschiedlichen Nb- und N-Gehalte der Stähle zurück. Aufgrund des geringeren Nb-Gehaltes, ist im Stahl 1.4957 die Triebkraft zur Bildung von NbC/Nb(C,N) geringer

als im Stahl 5Mo-2W und es werden weniger MX gebildet. Aus diesem Grund verbleibt ein höherer Gehalt an Nb, C und N in der Schmelze und das Ausscheidungsintervall von MX vergrößert sich. Da Nb aufgrund seines niedrigen Verteilungskoeffizienten generell zur Anreicherung in der Schmelze neigt [188], wird es mit Überschreiten der Löslichkeitsgrenze von Nb, C und N zum Ende der Erstarrung im interdendritischen Raum bzw. entlang von Korngrenzen ausgeschieden und bildet die für sie typische Morphologie aus [27, 66, 188]. Gemäß der Untersuchung von *Zhang et al.* sollten jedoch Änderungen des N/C-Verhältnisses unterschiedliche Stöchiometrien zur Folge haben, wodurch NbC und Nb(C,N) auch nebeneinander koexistieren können [199]. Sie zeigten darüber hinaus, dass Nb(C,N) eher eine blockige Morphologie ausbilden, während NbC eher fein-lamellar ausgeschieden werden [199]. Dies würde auch die unterschiedlichen MX-Morphologien im Stahl 1.4957 erklären, so dass hier von NbC und Nb(C,N) auszugehen ist. Für den Stahl 5Mo-2W korrelieren die Berechnungen hingegen gut mit dem Gefüge, da hier ausschließlich blockige Nb(C,N)-Karbonitride zu erkennen sind (s. Abbildung 78 a).

Auch im Hinblick auf die Präsenz von Cr-reichen Karbiden stimmen die durchgeführten Scheil-Simulationen und Gleichgewichtsberechnungen in Abbildung 77 nur näherungsweise mit dem Gefüge der Stähle überein, wobei dies im Wesentlichen den Stahl 1.4957 betrifft. Hier sollten sich gemäß der Berechnungen zum Ende der Erstarrung M_6C -Karbide aus der Schmelze ausscheiden, die jedoch während eines Lösungsglühens bei 1200 °C in der Matrix vollständig gelöst werden sollten. Aus den Gefügeanalysen in den Abbildungen 79 a, 97 und 84 zeigt sich jedoch, dass dies nicht der Fall ist, da neben eutektischen $M_{23}C_6$ -Karbiden auch M_6C vorliegen. Diese befinden sich überwiegend in naheutektischen Bereichen in unmittelbarer Nähe zu Nb(C,N)-Karbonitriden und lassen sich durch den Ansatz der für sie typischen „Fischgräten“-Morphologie erkennen (s. Abbildung 80 b). Ihre Präsenz lässt sich mit Mikroseigerungen der Elemente Cr und Mo erklären, die (wie in dieser Arbeit gezeigt) bewirken, dass sich die lokale Solvustemperatur von Karbiden zu deutlich höheren Werten verschiebt. Prinzipiell wäre aber auch eine Umwandlung von $M_{23}C_6$ in M_6C denkbar, welche in [196] beschrieben wird. Dass grundsätzlich unterschiedliche Elementkonzentrationen im Karbideutektikum vorliegen, zeigt sich anhand der gemessenen Elementverteilungsschaubilder (s. Abbildung 97). So können innerhalb des Cr-reichen Eutektikums vor allem Schwankungen im Cr-Gehalt beobachtet werden, was eine partielle Phasenumwandlung an der Grenzfläche Karbid/Matrix indiziert. Die Morphologie des Eutektikums indiziert die Existenz von Cr-reichen M_7C_3 -Karbiden, die möglicherweise durch die abnehmende Temperatur während der Erstarrung eine ungleiche Cr-Konzentration aufweisen [189]. Dies erscheint vor dem Hintergrund, dass M_7C_3 -Karbide in anderem Stahlguss mit ähnlicher Zusammensetzung gefunden wurden, nicht unrealistisch [197, 199, 202, 412, 413]. Darüber hinaus wird in [293, 414] berichtet, dass das Auftreten von M_7C_3 vom Nb-Gehalt beeinflusst wird. So sollten bei 1 Ma.-% Nb M_7C_3 und bei 2 Ma.-% eher $M_{23}C_6$ und zusammen mit NbC auftreten, was mit der zunehmenden Abbindung von C im NbC begründet wird [293, 414]. Da der Stahl 1.4957 mit 1 Ma.-% Nb legiert ist, erscheint die Bildung von M_7C_3 während der Erstarrung also durchaus realistisch. Allerdings konnten M_7C_3 -Karbide mittels XRD nicht identifiziert werden, was indiziert, dass entweder ihr Anteil vergleichsweise gering ist oder dass sie entsprechend der thermodynamischen Berechnungen während des Lösungsglühens bei 1200 °C in $M_{23}C_6$ umwandeln und deshalb nicht mehr in ihrer ursprünglichen Form vorliegen [202].

Für den Stahl 5Mo-2W stimmt die Vorhersage der Präsenz von MX und eutektischen $M_6(C,N)$ -

Karbonitriden ($M=Fe, Mo, Cr, W, Si, Nb, Ni$) hingegen gut mit dem Gefüge im Zustand LG überein. Die Präsenz von $M_6(C, N)$ an Stelle von $M_{23}C_6$ erscheint in Anbetracht des höheren N-Gehaltes plausibel. Da im M_6C im Gegensatz zum $M_{23}C_6$, eine Löslichkeit für N besteht, wird eher die Bildung von $M_6(C, N)$ angestrebt [99]. Dies ist auch der Grund, warum in CrMnCN-Stählen mit steigendem N-Gehalt die Ausscheidung von $M_{23}C_6$ zu Gunsten von M_6C unterdrückt wird [99]. Allerdings ergeben sich auch im Stahl 5Mo-2W hinsichtlich der Karbidstöchiometrie Unterschiede zwischen der gemessenen und der mittels Thermo-Calc[®] berechneten chemischen Zusammensetzung in Tabelle 30. Diese betreffen dabei vor allem den Si-Gehalt im $M_6(C, N)$, der mit 2,2 At.-% im Vergleich zu den EDX-Analysen (5-15 At.-% gemäß Abbildung 98) deutlich zu gering eingeschätzt wird. Dies ist jedoch insofern plausibel, als dass M_6C -Karbide generell einen breiten Zusammensetzungsbereich besitzen [196] und insbesondere unter der Berücksichtigung von Mikroseigerungen von Abweichungen zur berechneten Zusammensetzung ausgegangen werden kann.

Die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung haben nicht nur Änderungen der Morphologie zur Folge. Sie bewirken auch, dass sich deutliche Unterschiede im ausgeschiedenen Hartphasengehalt zwischen den Stählen einstellen. Zwar korrelieren Berechnung und Gefüge dahingehend, dass im Stahl 5Mo-2W augenscheinlich ein höherer MX-Anteil als im Stahl 1.4957 vorliegt, jedoch wird in beiden Stählen der gesamte Hartphasenanteil deutlich geringer als der tatsächliche eingeschätzt. Gemäß der Berechnungen sollten bei einer Temperatur von 1200 °C lediglich 1,4 Vol.-% bis 2,4 Vol.-% Karbide in den Stählen vorliegen. Mittels quantitativer Bildanalyse wurde jedoch selbst nach einer Lösungsglühdauer von 6 h mit 7-9 Vol.-% ein deutlich höherer Anteil quantifiziert. Dazu kommt, dass der Karbidgehalt im Stahl 1.4957 höher ist als im Stahl 5Mo-2W, was ebenfalls nicht mit den Berechnungen übereinstimmt (vgl. Tabellen 29, 30 und 31). Dabei indizieren die Gefügeuntersuchungen, dass im Stahl 1.4957 ein höherer Gehalt eutektischer Cr-reicher Karbide gebildet wird, die zugleich eine höhere thermische Stabilität besitzen. Dies erscheint allerdings vor dem Hintergrund des vergleichbaren C- und Cr-Gehaltes der Stähle von 0,20 Ma.-% C bzw. 20-21 Ma.-% Cr (s. Tabelle 10) zunächst ungewöhnlich und ließe prinzipiell einen ähnlichen Karbidanteil annehmen. Bei näherer Betrachtung ist dieses Verhalten jedoch durchaus plausibel und lässt sich auf mehrere Gründe zurückführen: Einer ist der bereits beschriebene höhere Nb-Gehalt sowie der 0,10 Ma.-% höhere N-Gehalt im Stahl 5Mo-2W (s. Tabelle 10). Beide Elemente fördern die bereits beschriebene Ausscheidung von Nb(C,N)-Karbonitriden und bewirken dadurch, dass mehr C während der Erstarrung abgebunden wird und weniger zur Bildung von Cr-reichen Karbiden zur Verfügung steht. Darüber hinaus kann sich der höhere N-Gehalt positiv auf das Seigerungsverhalten von Cr auswirken. So ist bekannt, dass N im Gegensatz zu C die Konzentration der freien Elektronen im Austenitgitter erhöht und dadurch nicht nur den metallischen Bindungsanteil stärkt, sondern auch den Ordnungszustand der Legierung steigert [142, 415]. N bewirkt also eine homogenere Verteilung von LE, was im Falle des Elementes Cr dazu führt, dass sich die Neigung zur Bildung von Cr-Clustern verringert und die Tendenz zur Ausscheidung von Cr-reichen Karbidtypen wie $M_{23}C_6$ und M_7C_3 abnimmt [99]. Darüber hinaus fällt bei Betrachtung der Scheil-Simulation auf, dass das Erstarrungsintervall ($\Delta T = T_{liq} - T_{sol}$) des Stahls 5Mo-2W deutlich kleiner ist als im Stahl 1.4957 (s. Abbildung 77). So liegt die Solidustemperatur im Stahl 5Mo-2W mit 1224 °C im Vergleich zum Stahl 1.4957 ($T_{sol} = 1186$ °C) um etwa 40 K höher, was indiziert, dass nach Abschluss des Erstarrungsvorgangs eine höhere thermische Triebkraft vorliegt, die

den Konzentrationsausgleich von LE im Festkörper durch Diffusionsvorgänge fördert. Eine weitere Einflussgröße ist die Wirkung des Elementes Co. Für martensitische Stähle wird berichtet, dass Co die Neigung zur Ausscheidung Cr-reicher Karbide erhöht, was sich in diesen Stählen negativ auf die Beständigkeit gegen Lochkorrosion auswirkt [416]. In diesem Fall würde dies bedeuten, dass Co im Stahl 1.4957 die Ausscheidung der eutektischen Cr-reichen Karbide fördert und dadurch ebenfalls zum höheren Karbidanteil beiträgt.

Unabhängig der Wirkmechanismen von LE, lässt sich die Diskrepanz im Hartphasengehalt auch mit der Überschätzung der Stöchiometrie von Karbiden und speziell von NbC-Karbiden in Thermo-Calc[®] erklären. Wie in Tabelle 29 und 30 zu sehen, werden in beiden Stählen Nb(C,N)-Karbonitride mit einer Stöchiometrie $\text{NbC}_{0,25}\text{N}_{0,25}$ vorausgesagt. Es ist jedoch bekannt, dass sich NbC-Karbiden nicht zwingend erst bei einem idealen Metall-/Metalloid-Verhältnis von 1:1 bilden, sondern dass dafür bereits geringere C-Gehalte ausreichen [414]. So wird für hochwarmfeste austenitische Stähle die Existenz von NbC-Karbiden mit der Stöchiometrie Nb_4C_3 und Nb_6C_5 berichtet [196, 414] woraus folgt, dass in der Realität NbC tendenziell weniger C abbinden, als dies thermodynamische Berechnungen annehmen. Demnach erscheint auch die berechnete Stöchiometrie von MX eine entscheidende Fehlergröße für die Diskrepanz im Hartphasengehalt zu sein. Als wesentliche Erkenntnisse zum Gefüge nach dem Lösungsglühen lassen sich also folgende Punkte festhalten:

- Für den Stahl 1.4957 stimmen die aus thermodynamischen Berechnungen vorhergesagten Phasen nur bedingt mit dem Gefüge überein. Entgegen der Berechnungen liegt nach dem Lösungsglühen bei 1200 °C für 1 h (LG1) sowie nach einer Haltezeit von 6 h neben der austenitischen Matrix, ein eutektisches Netzwerk der Karbidtypen M_{23}C_6 und M_6C vor. Für den Stahl 5Mo-2W stimmt die Tendenz der Phasenbildung hingegen näherungsweise überein, wobei hier $\text{M}_6(\text{C}, \text{N})$ -Karbonitride entgegen der Berechnung bei 1200 °C nicht aufgelöst werden.
- Das Gefüge des Stahls 1.4957 besteht im Zustand LG1 neben Austenit aus primären und eutektischen MX-Ausscheidungen (NbC/Nb(C,N)) sowie aus Cr-reichen nicht-aufgelösten eutektischen Karbiden vom Typ M_{23}C_6 und M_6C . Erstere weisen eine blockige und lamellare Morphologie auf, während Letztere überwiegend entlang von Korngrenzen und in „Fischgräten“-Morphologie vorliegen.
- Im Stahl 5Mo-2W können im Zustand LG1 neben Austenit überwiegend primäre blockige MX-Ausscheidungen (Nb(C,N)) und nicht-aufgelöste eutektische Karbide vom Typ $\text{M}_6(\text{C}, \text{N})$ identifiziert werden. Im Gegensatz zum Stahl 1.4957 weisen sie keine Netzwerkstrukturen auf, sondern sind dispers in der Matrix (im interdendritischen Raum) verteilt.
- Ein höherer Gehalt der Elemente Nb und N fördert die Bildung von MX und wirkt der Bildung von eutektischen Cr-reichen Karbidnetzwerken entgegen. Abweichungen in der Stöchiometrie von Nb(C,N) stellen eine mögliche Fehlergröße bei der Simulation von Erstarrungsvorgängen und der Berechnung von Phasenvolumina im thermodynamischen Gleichgewicht dar.

Gefüge nach der Auslagerung bei 820 °C

Aus den Gleichgewichtsberechnungen geht hervor, dass ein Warmauslagern bei Temperaturen zwischen 600 °C und 850 °C nach dem Lösungsglühen bei 1200 °C für 1 h im Stahl 1.4957 die Ausscheidung von $M_{23}C_6$ -Karbiden (3,6 Vol.-%), Cr_2N -Nitriden (0,2 Vol.-%) sowie die Bildung der intermetallischen Laves-Phase mit der Zusammensetzung $(Cr, Si)_2(Mo, W)$ (3,9 Vol.-%) induzieren sollte. Dies gilt auch für den Stahl 5Mo-2W, wobei hier mit 10,4 Vol.-% ein höherer Anteil der Laves-Phase und mit 2,6 Vol.-% ein geringerer Anteil von $M_{23}C_6$ -Karbiden angegeben wird. Ferner sollte hier, im Gegensatz zum Stahl 1.4957, keine Bildung von Cr_2N angestrebt werden (vgl. Tabelle 29 und 30).

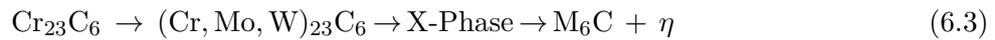
Entgegen der Berechnungen, geht aus den durchgeführten XRD-Untersuchungen im Zustand nach dem Auslagern bei 820 °C für 4 h (PH820-4h) hervor, dass in beiden Stählen nicht nur eine, sondern mehrere Phasen gebildet werden, die sich in ihrer Zusammensetzung und Kristallstruktur voneinander unterscheiden (s. Abbildung 84 und 85). Für den Stahl 1.4957 zeigen die Ergebnisse die Bildung mehrerer intermetallischer Phasen. Dazu gehören die Laves-Phasen mit der Zusammensetzung $W_2(Fe, Si)$, Fe_2W , Cr_2Si und Si_2Mo sowie die χ -Phase $Fe_{18}Cr_6Mo_5$. Darüber hinaus lässt sich aus den Gefüge- und XRD-Untersuchungen auch die Präsenz der von Thermo-Calc[®] vorhergesagten Karbide vom Typ $M_{23}C_6$ sowie Nitride vom Typ Cr_2N annehmen (s. Abbildung 83 a und 84). Eine sichere Identifikation der Nitride ist allerdings nur schwer möglich, was unter anderem in ihrer unspezifischen Morphologie sowie ihrer sehr geringen Größe (max. 400 nm [417]) liegt [417]. Allgemein wird ihre Morphologie als longitudinal bzw. lamellar beschrieben [417]. Im Hinblick auf ihre Nukleation wird berichtet, dass diese sowohl in der Matrix, als auch entlang von Korngrenzen stattfinden kann [99, 418, 419]. Sowohl die beschriebene Lage, als auch die Morphologie korrelieren näherungsweise mit Ausscheidungen in MX-nahen Bereichen (s. Abbildung 83 a). Hier lassen sich feine Teilchen mit lamellarer bzw. nadeliger Struktur erkennen, was die Ausscheidung von Cr_2N in diesen Bereichen indiziert.

Gleiches gilt auch für die Existenz der mittels XRD ermittelten intermetallischen Phasen $W_2(Fe, Si)$, Fe_2W , Cr_2Si , Si_2Mo und $Fe_{18}Cr_6Mo_5$, die bedingt durch ihre geringe Größe mittels REM- und EDX-Analysen nicht validiert werden können. Auch lassen sich die Teilchen anhand ihrer Morphologie nicht eindeutig zuordnen, da sowohl die Laves-Phase, als auch die χ -Phase unterschiedliche Erscheinungsformen annehmen können [417]. Ihre Form kann ähnlich zur σ -Phase sowohl nadel- oder plattenförmig, als auch globular sein und somit ähnlich der Laves-Phase entsprechen [417]. In dieser Form können sie Größen von einigen nm bis etwa 2 μm annehmen [417]. Ein Unterschied ergibt sich jedoch in der Verteilung von χ - und Laves-Phasen im Gefüge. Während die χ -Phase überwiegend entlang von Korngrenzen gefunden wurde, scheidet sich die Laves-Phase üblicherweise fein und dispers-verteilt in der Matrix aus [417]. Dies indiziert im Fall des Stahls 1.4957, dass die in Abbildung 83 c beobachteten lamellaren Teilchen an Korngrenzen nicht zwingend koagulierte $M_{23}C_6$ -Karbide darstellen müssen, sondern dort möglicherweise auch Teilchen der χ -Phase existieren. Dies erscheint insofern realistisch, als dass die χ -Phase eine große Ähnlichkeit zum beobachteten M_6C besitzt und zudem gewisse Anteile an C lösen kann [99, 196]. Aufgrund der beschleunigten Diffusion von LE an den Korngrenzen, erscheint es durchaus möglich, dass sich die χ -Phase in unmittelbarer

Nähe zum M_6C entlang von Korngrenzen bildet oder sie sogar durch Eindiffusion von Fe, Cr und Mo aus dem M_6C entsteht. Da sie gemäß [417] ähnlich zu $M_{23}C_6$ eine Größe im μm -Bereich annehmen kann, ist eine Differenzierung zwischen $M_{23}C_6$ und χ mittels REM allerdings äußerst schwer bis unmöglich. Dennoch bleibt festzuhalten, dass die Teilchen in der Matrix in ihrer Morphologie (s. Abbildung 83 c) einer Laves-Phase entsprechen. Die Zusammensetzungen Fe_2W , $W_2(Fe, Si)$, Cr_2Si oder Si_2Mo korrelieren auch zumindest für die W-haltigen Varianten gut mit der Literatur. So wird in [420, 421] das Vorhandensein einer Laves-Phase Fe_2W berichtet, die gemäß [422]. Die Präsenz weiterer W-haltiger Laves-Phasen erscheint jedoch durchaus plausibel, da W gemäß der gemessenen EDX-Elementverteilungsbilder (s. Abbildung 97) zum Großteil in der Matrix gelöst ist. Da sich W aufgrund seines hohen Verteilungskoeffizienten ($k > 1$ [27]) primär im Dendriten anreichert, erscheint es plausibel, dass vor allem in der Matrix W-haltige Laves-Phasen gebildet werden. *Suo et al.* berichten zudem im Kontext einer neueren Studie zum hoch N-haltigen hochwarmfesten austenitischen Stahl Sanicro25 (Fe-22Cr-25Ni-3W-0,5Nb [423]), dass die Bildung von Fe_2W durch Si unterstützt wird und sie sich deshalb bevorzugt an der Si-angereicherten Korngrenze vollzieht [424]. Sie beobachteten zudem das Phänomen, dass sie innerhalb blockiger $M_{23}C_6$ -Karbide an Korngrenzen gebildet wird, wodurch das Karbid in kleinere Teile separiert wird [424]. Diese Erkenntnis unterstützt in gewisser Weise die Existenz der in dieser Arbeit gefundenen Laves-Phase $W_2(Fe, Si)$, da sie ebenfalls aus den Elementen W, Fe und Si besteht. Das Si generell die Bildung der Laves-Phasen unterstützt, ist bekannt [188] und spricht für die Präsenz der Phasen Cr_2Si und Si_2Mo . Zudem korreliert ihre Zusammensetzung näherungsweise mit der von Thermo-Calc[®] vorhergesagten Zusammensetzung der Laves-Phase ($(Cr, Si)_2(Mo, W)$). Allerdings werden Cr_2Si und Si_2Mo bisher selten im Zusammenhang mit hochwarmfesten austenitischen Stählen in der Literatur genannt [188, 196, 211]. Lediglich die Bildung Mo-reicher Laves-Phasen wird in martensitisch-ferritischen Stählen mit 9-12 Ma.-% Cr beobachtet [425–427]. Auf Basis der Ergebnisse kann also im Stahl 1.4957 während des Auslagerns bei 820 °C für 4 h (nach dem Lösungsglühen bei 1200 °C für 1 h) von folgender Ausscheidungssequenz ausgegangen werden:



γ^* stellt dabei die an LE übersättigte austenitische Matrix dar. Mit Verlängerung der Auslagerungsdauer von 4 h auf 72 h findet im Gefüge ein deutlicher Zuwachs an feinen Teilchen in der Matrix und nahe des nicht-aufgelösten M_6C - bzw. $M_{23}C_6$ -Eutektikums statt. Zudem koagulieren bereits ausgeschiedene Teilchen und vergrößern durch Ostwald-Reifung (vgl. Abbildung 92 a-b). Dabei zeigt sich im Röntgendiffraktogramm in Abbildung 94, dass die Reflexintensität der Laves-Phase Fe_2W und der vermeintlichen Laves-Phase Si_2Mo zunimmt, während die Reflexe der Karbidtypen $NbC/Nb(C, N)$, $M_{23}C_6$ und M_6C leicht an Intensität verlieren. Dies indiziert eine Auflösung bzw. Umwandlung von Karbiden zu Gunsten von Laves-Phasen. Diese Beobachtung korreliert gut mit dem in [421] beobachteten Phasenänderungsverhalten der Schmiedevariante des Stahls 1.4957 (N-155), worin die Änderung der Konstitution von $Cr_{23}C_6$ -Karbiden während einer Auslagerung bei Temperaturen zwischen 500 °C und 950 °C gemäß



beschrieben wird. Die aufgeführte X-Phase stellt dabei eine von den Autoren genannte Phase dar, die aus den Elementen Mo, W und N besteht [421]. Die Autoren führten die Destabilisierung von Cr_{23}C_6 auf die Anwesenheit von Stickstoff zurück, der die Umwandlung $\text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{M}_6\text{C}$ förderte [421]. Die X-Phase ist also eine metastabile Phase, die sich über die Zeit in M_6C -Karbide und Laves-Phasen umwandelt. Bezogen auf den in dieser Arbeit untersuchten Stahl 1.4957 ist jedoch aufgrund der Intensitätsverringering der Reflexe von M_6C davon auszugehen, dass sie eher in die Laves-Phasen (oder der χ -Phase) anstatt in Karbide umwandelt (s. Abbildung 94). Analog zur Verringerung des Reflexes von M_{23}C_6 , deutet die Abnahme der Reflexintensitäten von NbC/Nb(C,N) eine parallel stattfindende Umwandlung von MX-Ausscheidungen an. Auch diese kann auf Basis vorausgegangener Studien ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Wie bereits im Grundlagenteil beschrieben, wird in warmfesten austenitischen Stählen von einer Umwandlung von MX in die kubische oder stabförmige Z-Phase CrNb(CN) berichtet [196]. Ferner wird in Nb-haltigen Stählen auf Basis des Systems Fe-35Ni-25Cr auch die Umwandlung von NbC in die G-Phase ($\text{Cr}_2\text{Ni}_2\text{SiX}$) beobachtet [238, 306, 307]. Sie sollte allerdings (wenn überhaupt) erst nach sehr langen Haltezeiten (> 10.000 h [238]) stattfinden, weshalb ihre Präsenz ausgeschlossen werden kann.

Somit bleibt festzuhalten, dass auch bei längeren Haltezeiten (bei 820 °C) tendenziell die Ausscheidung von Laves-Phasen angestrebt wird, so dass die thermodynamischen Berechnungen dahingehend mit dem Gefüge korrelieren.

Analog zum Stahl 1.4957, ergeben sich auch im Stahl 5Mo-2W Unterschiede im Hinblick auf die Phasenbildung während des Auslagerns bei 820 °C für 4 h. Wie aus Abbildung 85 zu entnehmen, sind auch hier entgegen der thermodynamischen Berechnungen (s. Abbildung 77 d) nicht nur M_{23}C_6 -Karbide und eine Laves-Phase in der Zusammensetzung $(\text{Cr, Si})_2(\text{Mo, W})$, sondern verschiedene intermetallische Phasen zu erkennen. So können gemäß des gemessenen Röntgendiffraktogramms in Abbildung 85 sowohl Laves-Phasen (Cr_2Si , Si_2Mo), als auch die χ - ($\text{Fe}_{18}\text{Cr}_6\text{Mo}_5$) und σ -Phase ($\text{Fe}_{13}\text{Cr}_{11}\text{Ni}_3\text{Mo}_3$) gebildet werden. Darüber hinaus indizieren die Reflexlagen die Ausscheidung von Cr_{23}C_6 -Karbiden sowie der intermetallischen Phase $\text{Cr}_2\text{Ni}_2\text{Si}$.

Wie in Abbildung 83 b, d und f zu sehen, liegen nach dem Auslagern bei 820 °C für 4 h fein ausgeschiedene Teilchen in der Matrix vor, die jedoch unterschiedliche Strukturen aufweisen. Während kleinere (< 1 μm) eine fein-lamellare bzw. vermiculare Morphologie besitzen, nehmen größere (> 1 μm) eher eine globulare Form an. Zudem erscheinen erstere im SE-Kontrast heller als größere globulare, was auf unterschiedliche Elementkonzentrationen hindeutet. Auf Basis der Teilchenmorphologie lässt sich festhalten, dass die Präsenz der mittels XRD indizierten σ -Phase eher unwahrscheinlich ist, da diese typischerweise eine nadel- oder plattenförmige Struktur aufweist [168, 428, 429]. Vielmehr korreliert die Struktur der Teilchen mit der in [208, 209, 229, 304] beschriebenen Morphologie der Laves-Phase Fe_2Nb . Sie wird in warmfesten austenitischen Stählen auf Basis des Systems Fe-20Cr-30Ni-2Nb als fein-globular beschrieben und scheidet sich eher in der Matrix und weniger entlang von Korngrenzen aus [209, 304]. In [304] wird zudem die Existenz von sehr feinen γ'' -Teilchen vom Typ Ni_3Nb berichtet,

die aufgrund ihrer Struktur (fein-globular) auch im Stahl 5Mo-2W denkbar wären (s. Abbildung 83 f). Jedoch wurde diese erst nach einer Auslagerungsdauer von 240 h und unter Verwendung des Elementen Zr erkannt, so dass ihr Auftreten eher unwahrscheinlich ist. Wenngleich die Laves-Phase Fe_2Nb gemäß der XRD-Untersuchungen in diesem Stahl ausgeschlossen werden kann, so spricht die Morphologie für die identifizierten Phasen Cr_2Si und Si_2Mo . *Kato et al.* berichten im Kontext der Bildung der Laves-Phase Fe_2Nb , dass im ternären System Fe-Cr-Nb bis 60 At.-% Cr im Fe_2Nb gelöst werden und somit theoretisch auch Mischphasen wie $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{Nb}$ auftreten können [208]. Bei Temperaturen zwischen 1000 °C bis 1200 °C können aber auch bis zu 27,5 At.-% Si im Fe_2Nb gelöst werden [430, 431]. Nach *Zhao et al.* ist die Löslichkeit aber auch bei niedrigeren Temperaturen gegeben, weshalb die Laves-Phase bei niedrigeren Temperaturen auch in der Zusammensetzung $(\text{Cr}, \text{Si})_2\text{Nb}$ vorliegen kann [432]. Si stabilisiert die Laves-Phase, da durch ihren Einbau die Konzentration an freien Elektronen abnimmt [208, 433]. Si kann daher auch die Zusammensetzung $\text{Fe}_2(\text{Mo}, \text{Nb})$ fördern [209, 434] oder zusammen mit Cr in die Mo-reiche Phase Laves-Phase $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Si})_2\text{Mo}$ eingebaut werden [435]. Da im Stahl 5Mo-2W die Laves-Phase Si_2Mo mittels XRD indiziert wurde, ist davon auszugehen, dass die Laves-Phase in dieser oder in einer Mischzusammensetzung (bspw. $(\text{Cr}, \text{Si})_2\text{Mo}$) vorliegt und ebenfalls die in [208, 209, 229, 304] beschriebene fein-lamellare Morphologie aufweist. Neben der Laves-Phase sollte gemäß der XRD-Untersuchungen auch die χ -Phase existieren. Sie weist ähnlich zur Laves-Phase eine lamellare Morphologie auf, wird jedoch eher entlang von Korngrenzen und weniger in der Matrix gebildet [202]. Sie stellt in der Regel eine metastabile Phase dar, die mit steigender Temperatur oder Zeit in-situ in die Laves-Phase umwandelt [196, 219]. Neben den Phasen Laves und χ , indizieren die röntgenographischen Untersuchungen auch das Vorhandensein der Si-reichen Phase $\text{Cr}_2\text{Ni}_2\text{Si}$ (s. Abbildung 85). Sie wird in der Literatur als $\text{Cr}_2\text{Ni}_2\text{SiX}$ bezeichnet, da sie sowohl C, als auch N binden kann [196]. Diese Phase wird oft mit der G-Phase in Verbindung gebracht, die aus der Destabilisierung von MX-Karbonitriden entsteht [238, 306, 436]. In [437] wird beschrieben, dass sich diese Phase in unmittelbarer Nähe zu Cr_{23}C_6 -Karbiden bildet, was die Nukleation von fein-lamellaren Teilchen an der Grenzfläche zu globularen Teilchen erklären könnte (s. Kreismarkierungen in Abbildung 83 f)). Jedoch wird sie erst bei längeren Haltezeiten gebildet, was ihre Präsenz nach 4 h unwahrscheinlich macht. Somit ergibt sich für den Stahl 5Mo-2W während der Auslagerung bei 820 °C für 4 h die Ausscheidungsreihenfolge zu:



Durch Verlängerung der Auslagerungsdauer von 4 h auf 72 h vergrößern die hellen fein-lamellaren Teilchen und es bilden sich vermehrt gröbere plattenförmige Ausscheidungen aus, die den Ansatz einer Widmannstätten-Morphologie zeigen (s. Abbildung 92 f). Sowohl die Morphologie als auch die röntgenographischen Untersuchungen belegen, dass es sich bei Letzteren um eine monokline σ -Phase mit der Stöchiometrie $\text{Cr}_{11}\text{Fe}_{13}\text{Ni}_3\text{Mo}_3$ handelt (s. Abbildung 95). Ihr Auftreten ist in Mo-legierten austenitischen 25Cr-20Ni Stählen bekannt und wird bspw. in [438] beschrieben. Auffällig an ihrer Konstitution ist, dass diese nicht die für σ -Phasen typische tetragonale Kristallstruktur, sondern ein monoklines Kristallgitter aufweist, was in [438] mit dem Einbau von Mo und der damit einhergehenden Gitterverzerrung begründet wird. Ihre plattenförmige Morphologie korreliert hingegen gut mit der in [226] dargestellten Form der σ -Phase, wobei diese dort erst nach sehr langen Haltezeiten (12.295 h)

beobachtet wurde. Dass diese Form bereits nach 72 h zu erkennen ist, indiziert eine deutlich beschleunigte Bildungskinetik, die im Vergleich zu anderen ferritischen und austenitischen Legierungssystemen ungewöhnlich erscheint [226]. Auch ist ihr Auftreten im Korn untypisch und widerspricht der charakteristischen Bildung der σ -Phase entlang von Korngrenzen oder quer durch das Korn [185, 196, 429]. Dieses Ausscheidungsverhalten lässt sich mit der Umwandlung der im Zustand PH820-4h vorliegenden Phasen Laves und χ erklären, welche im Folgenden anhand des in Abbildung 146 und 147 dargestellten schematischen Verlaufs der Mikrostrukturentwicklung näher erläutert werden soll:

Wie bereits im Grundlagenteil beschrieben (s. Abschnitt 2.4.2), besteht in der σ -Phase keine Löslichkeit für C und N, weshalb bei gleichzeitiger Anwesenheit von Cr, Mo und Nb eher Karbide, Nitride oder Karbonitride im Korn und seigerungsbedingt in korngrenznahen Bereichen ausgeschieden werden [189]. Durch das Abbinden von C und N in diesen Phasen, liegt ein geringerer C+N-Gehalt in der Matrix vor. Dadurch steigt dort das Potenzial zur Ausscheidung von intermetallischen Phasen [189], weswegen sich bei Auslagerungszeiten bis zu 4 h die beschriebenen Laves-Phasen und/oder χ -Phase bilden (s. Abbildung 147 Punkt 2'). Mit zunehmender Auslagerungsdauer wachsen die Teilchen der Laves-Phase zur Verringerung ihrer spezifischen Oberfläche und es bilden sich Teilchenkettchen aus (s. Abbildung 147 Punkt 2'*). Die Lage und Form dieser Ketten begünstigt die Eindiffusion der Matrixelemente Fe und Ni, wodurch die hexagonale Laves-Phase ((Fe, Cr, Si)₂(Nb, W, Mo)) und/oder die kubische χ -Phase Fe₁₈Cr₆Mo₅ destabilisiert werden und in die energetisch günstigere σ -Phase umwandeln. Es stellt sich also die Umwandlungsreihenfolge



ein. Das die χ -Phase generell in die σ -Phase umwandeln kann, geht auch aus den Untersuchungen von *Yang et al.* hervor, in denen berichtet wird, dass die Stabilität der χ -Phase im System Fe-20Cr-25Ni mit steigendem Mo-Gehalt bei hoher Temperatur ($> 400^\circ\text{C}$) zu Gunsten der σ -Phase abnimmt [439]. Die Bildung der σ -Phase wird allerdings nicht nur durch die Anwesenheit der χ -Phase, sondern auch durch die weitere Ausscheidung bzw. Vergrößerung Cr-reicher M₂₃C₆-Karbide begünstigt (s. Abbildung 95). So wird in [424, 426] berichtet, dass die Ausscheidung von M₂₃C₆-Karbiden (bedingt durch die geringe Löslichkeit von Si im M₂₃C₆) mit einer lokalen Konzentrationserhöhung von Si in der umgebenden Matrix einhergeht [424, 426], wodurch die Ausscheidung der Laves- und/oder σ -Phase in Si-angereicherten Bereichen gefördert wird [358, 424, 440]. Es ist also davon auszugehen, dass sich infolge der Ausscheidung Cr-reicher Karbide ein kontinuierlicher Prozess aus Bildung und Umwandlung von $\eta \rightarrow \sigma$ einstellt.

Der Zusammenhang zwischen der Umwandlung bzw. Auflösung der Laves-Phase und der Bildung der σ -Phase wird in der Literatur jedoch auch auf andere Faktoren zurückgeführt. So beobachteten *Phillips et al.* analog zu den Ergebnissen dieser Arbeit eine Umwandlung der Laves-Phase in die σ -Phase in Mo-legierten superaustenitischen Stählen während einer Auslagerung bei 900°C [441]. Sie stellten eine höhere Nukleationsrate der Laves-Phase gegenüber der σ -Phase im Austenitkorn fest, woraus sie schlussfolgerten, dass die Laves-Phase die metastabile Phase im betrachteten Legierungssystem sein muss [441]. Als Grund für die unterschiedlichen Nukleationsraten nahmen *Phillips et al.* zunächst eine höhere chemische Triebkraft an, die jedoch vor dem Hintergrund der vergleichbaren Zusammensetzung von Laves und σ (beide Cr- und Mo-reich) nicht die passende Erklärung sein konnte [441]. Sie führten

das Ausscheidungsverhalten daher weniger auf die chemische Triebkraft, sondern auf kristallographische Zusammenhänge zurück und argumentierten mit Unterschieden in der Grenzflächenenergie zwischen der Matrix und dem Teilchennukleus. Dabei gingen sie von einer variierenden Grenzflächenenergie an der Phasengrenze γ/η und γ/σ aus, die aus den unterschiedlichen Kristallstrukturen von Laves und Sigma resultiert [441]. Demnach sollte die Grenzflächenenergie zwischen der kfz-Matrix und der hdp-Laves-Phase geringer sein als die zwischen der kfz-Matrix und der trz- σ -Phase, da das kfz- und hdp-Gitter beide dichtest-gepackte Kristallstrukturen darstellen [441]. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse von *Svoboda et al.* unterstützt, die im Rahmen ihrer Untersuchung zu einem hochwarmfesten austenitischen Stahl auf Basis des Systems Fe-25Cr-22Ni-7Mo-3.65Mn-0.5N ebenfalls feststellten, dass sich die Laves-Phase mit steigender Temperatur zu Gunsten der σ -Phase in der Matrix löste [442]. Unter thermodynamischen Gesichtspunkten ist also die Bildung der Laves-Phase günstiger und wird eher angestrebt als die der σ -Phase [441, 442]. Nichtsdestotrotz konkurrieren beide Phasen in ihrer Bildung aufgrund der ähnlichen Zusammensetzung miteinander, weshalb das Wachstum der jeweiligen Phase nicht allein durch die Grenzflächenenergie zwischen der Matrix und ausgeschiedenen Teilchen, sondern auch durch Diffusionsvorgänge beeinflusst werden muss. *Phillips et al.* beschreiben in diesem Kontext, dass die Laves-Phase vor ihrer Auflösung nie die Größe der σ -Phase erlangte, was sie auf die Diffusion von Cr und Mo zurückführten [441]. Bedingt durch die energetisch günstigere Bildung der Laves-Phase werden Cr und Mo dort zu Beginn eingebaut und stehen dadurch nicht mehr für die Bildung der σ -Phase zur Verfügung [441]. Infolge des Wachstums der Laves-Phase ändert sich die lokale chemische Zusammensetzung, was dazu führt, dass nicht mehr die Laves-Phase, sondern die Bildung der σ -Phase favorisiert wird. Dies erscheint insofern plausibel, als dass in der σ -Phase neben Cr und Mo, auch noch Fe und Ni gelöst werden und folglich weniger Mo zur Bildung benötigt wird, als dies für das weitere Wachstum der Laves-Phase der Fall ist (sofern es sich um eine Mo-reiche Laves-Phase handelt). *Phillips et al.* gehen davon aus, dass sich die σ -Phase nach Überschreiten des kritischen Keimradius (s. Gleichung 2.39) globular ausbildet und sie deshalb gegenüber der Laves-Phase mit feiner nadeliger Morphologie im Durchschnitt größer ist [441]. Aus diesem Grund diffundieren Cr und Mo eher in Richtung der größeren σ -Phase, wodurch sich die Laves-Phase nach Erreichen ihres Maximalgehaltes auflöst [441]. Dies bewirkt wiederum einen höheren Lösungszustand von Cr und Mo in der Matrix, wodurch mehr Atome zum Einbau in die σ -Phase zur Verfügung stehen. Die Auflösung der Laves-Phase „speist“ also in gewisser Weise das Wachstum der σ -Phase. *Phillips et al.* beobachteten dabei unterschiedliche Wachstumsraten der σ -Phase, die sie auf unterschiedliche Wachstumsmechanismen durch die variierende lokale chemische Zusammensetzung zurückführten [441]. Während sie in Bereichen, in denen die Gleichgewichtszusammensetzung erreicht ist, durch Ostwald-Reifung vergrößert, wächst sie in anderen Bereichen diffusionskontrolliert in Abhängigkeit der Auflösungskinetik der Laves-Phase [441]. Dabei schließen sie auch nicht aus, dass beide Phasen an einem bestimmten Punkt ihre Gleichgewichtskonzentration erreichen und somit nebeneinander im thermodynamischen Gleichgewicht stabil sind [441]. Die Ergebnisse dieser Arbeit stützen diese Theorie, da auch hier Laves- und σ -Phase koexistieren und die Auflösung der Laves-Phase offensichtlich unregelmäßig erfolgt. In Anbetracht der Zusammensetzung der σ -Phase, kann jedoch die beschriebene Wachstumstheorie dahingehend erweitert werden, dass die σ -Phase nicht nur durch die Auflösung der Laves-Phase, sondern auch durch die Eindiffusion von Ni und Fe aus der Matrix stabilisiert wird. Dies erscheint auch plausibel, da sich Ni und Fe aufgrund ihres

kleineren Atomradius im Vergleich zu Mo schneller im Mischkristall bewegen können. Sie werden daher bei gleicher Entfernung eher in das Kristallgitter der σ -Phase eingebaut als Mo (s. Abbildung 147 Punkt 2**).

Der beschriebene Zusammenhang zwischen der Kristallstruktur und der Auflösungskinetik der Laves-Phase erklärt nicht nur die unterschiedliche Wachstumsrate der σ -Phase. Aus ihm lassen sich auch die unterschiedlichen Morphologien von Laves und σ erklären. Aufgrund dessen, dass die σ -Phase schneller wächst und eine monokline Struktur annimmt, weist sie bzw. ihr Kristallgitter eine stärkere Abweichung zum umgebenden Wirtsgitter auf. Dadurch liegt eine höhere Verzerrungsenergie zwischen Matrix und Teilchen vor, weswegen die Ausbildung einer plattenförmigen Morphologie bevorzugt ist [74]. Allerdings geht aus den Untersuchungen von *Kato et al.* und *Padilha et al.* hervor, dass auch die Laves-Phase Fe_2Nb platten- und/oder stabförmige Formen annehmen kann [202, 208]. Daraus lässt sich die Hypothese ableiten, dass die Laves-Phase selbst erst eine platten- oder stabförmige Form bildet, bevor sie durch den Einbau von Matrixelementen in die σ -Phase umwandelt.

Unabhängig von der Bildung der σ -Phase im Stahl 5Mo-2W, erscheint die Ausscheidungskinetik bzw. das Wachstum von Ausscheidungen im Stahl 1.4957 gegenüber dem Stahl 5Mo-2W deutlich verzögert abzulaufen. Dies lässt sich daran ableiten, dass die dort gebildeten Teilchen selbst nach einer Auslagerungsdauer von 72 h mit einer Größe $< 0,5 \mu\text{m}$ deutlich kleiner sind als im Stahl 5Mo-2W (vgl. Abbildung 92 b,f). Zudem zeichnet sich eine gewisse Orientierung der Teilchen ab, die sich an ihrer kettenförmigen Koagulation beobachten lässt (s. Abbildung 92 a). Dieses Verhalten geht mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Wirkung des Elementes Co zurück, welches mit einem Anteil von etwa 20 Ma.-% (neben Ni und Cr) zu den Hauptlegierungselementen im Stahl 1.4957 gehört und zudem den wesentlichen Unterschied zwischen den beiden Legierungskonzepten darstellt.

Wie aus den gemessenen EDX-Verteilungsbildern hervorgeht, befindet sich Co nach dem Lösungs-glühen im Stahl 1.4957 zum Großteil in der Matrix und wird auch nach dem Auslagern bei 820 °C für 72 h nicht in Ausscheidungen abgebunden (vgl. Abbildung 97 und 94). Es verbleibt daher auch während des Auslagerns zum Großteil in der Matrix und kann dadurch einen direkten Einfluss auf die Ausscheidungsbildung ausüben. Von Schnellarbeitsstählen ist bekannt, dass Co (neben der Tatsache, dass es das einzige Element ist, das die M_S -Temperatur erhöht) die Ausscheidung von Sonderkarbiden, wie z.B. M_6C oder W_2C , unterdrücken kann [443]. Dadurch verschiebt es das Niveau des Sekundärhärtemaximums zu höheren Temperaturen und Härten, wobei dies auch durch die Bildung der μ -Phase Co_6W_7 begünstigt werden kann [189, 443]. Als Grund für diesen Effekt wird in der Literatur die Wirkungsweise von Co im Mischkristall genannt. Es wird beschrieben, dass Co die atomare Bindung des Mischkristalls stärkt und die Rekristallisationstemperatur erhöht [443], wodurch der an LE übersättigte Mischkristall erst nach längeren Zeiten bzw. erst bei höheren Temperaturen zerfällt [443]. Dementsprechend verschiebt sich auch die Ausscheidung von Karbiden wie M_{23}C_6 oder intermetallischen Phasen zu längeren Zeiten bzw. zu höheren Temperaturen [443]. Die Stärkung des Mischkristalls geht wiederum auf die Interaktion von Co und anderen Metallatomen zurück. Es wird angenommen, dass Co die Diffusion von Atomen in der Matrix verzögert, da es die Curie-Temperatur in Stählen erhöht und deshalb den Diffusionskoeffizienten im ferromagnetischen Bereich beeinflusst [309]. Diese These wird durch die Studie von *Bochnowski et al.* gestützt, in der berichtet wird, dass Co in W-haltigen Stählen eine Karbidfeinung bewirkt, da es die Mobilität von

C und W einschränkt [444]. Sie wird auch durch die Arbeit von *Gustafson und Ågren* bestätigt, die am Beispiel eines warmfesten martensitischen Stahls zeigten, dass sich der Effekt der Karbidfeinung mit zunehmendem Co-Gehalt verstärkt [445]. Sie beobachteten, dass durch die Zugabe von 10 Ma.-% Co kleinere $M_{23}C_6$ -Karbide ausgeschieden wurden, die zudem weniger stark vergrößerten als in der Co-freien Variante desselben Stahls [445]. Allerdings tritt dieser Effekt nicht in allen Stählen auf und gilt bspw. nicht für 9-12 %-ige martensitisch/ferritische Stähle oder Maraging-Güten. Für diese Stähle wird berichtet, dass Co die Ausscheidung und Vergrößerung von W- und Mo-haltigen Verbindungen fördert, da es die Löslichkeit beider Elemente in der martensitischen Matrix senkt [309, 446]. *Cui et al.* berichten ein ähnliches Verhalten für einen aushärtbaren Stahl auf Basis des Systems Fe-10Cr-6W, führten dieses jedoch auf die austenitstabilisierende Wirkung von Co zurück [447]. Diese bewirke, dass die Bildung von δ -Ferrit im Stahl unterdrückt und dadurch ein höherer Mo- und W-Anteil im Austenit gelöst wird, wodurch mehr Atome zum Wachstum der Laves-Phase zur Verfügung stehen [309, 447]. In Bezug auf den Stahl 1.4957 trifft diese Beobachtung nicht zu, da hier (bedingt durch den hohen Legierungsgehalt von Cr und Ni) im betrachteten Temperaturbereich (600-800 °C) eine stabile austenitische Matrix vorliegt und daher eine ferritische Umwandlung die Phasenbildung nicht beeinflussen kann. Die austenitische Matrix bedingt jedoch, dass Diffusionsvorgänge generell langsamer stattfinden als in einer kfz-Matrix, weswegen sie zwangsläufig auch dem Wachstum von Ausscheidungen entgegenwirkt.

In Anbetracht der Wirkungsweisen von Co in anderen Stahlgüten, lässt sich für austenitische Stähle die Hypothese aufstellen, dass Co aus mehreren Gründen eine Teilchenfeinung generiert: Einerseits wirkt es durch seine diffusionshemmende Wirkung auf die Atome im Mischkristall der Nukleation und dem Wachstum von Teilchen entgegen und führt so dazu, dass sich die Ausscheidung von Phasen generell zu längeren Zeiten verschiebt. Gleichzeitig bewirkt es, dass (wenn die zur Keimbildung benötigte Zeit erreicht ist) tendenziell W- und Mo-haltige Verbindungen gebildet werden, da Co die Löslichkeit für diese Elemente im kfz-Gitter senkt. Dies würde auch die Ausscheidung der Laves-Phase Fe_2W erklären, wobei diese auch aufgrund der hdp-Struktur die energetisch günstigere Phase darstellt. Wurde der für das Wachstum des Keims benötigte kritische Durchmesser überschritten (s. Abschnitt 2.4.4), dann scheiden sich Mo-W-haltige Laves-Phasen aufgrund der generell geringen Diffusivität von W und Mo im kfz-Gitter langsamer aus, wobei die Diffusivität zusätzlich durch die diffusionshemmende Wirkung von Co reduziert wird. In der Konsequenz stellen sich zwangsläufig feinere Teilchen ein, die über die Zeit langsamer wachsen/vergrößern und eine geringere Tendenz zur Umwandlung in andere Phasen (bspw. in die σ -Phase) besitzen, da auch diese mit Diffusionsprozessen verbunden sind. Vor diesem Hintergrund lassen sich für das Auslagerungsverhalten der Stähle bei einer Temperatur von 820 °C folgende Erkenntnisse und Hypothesen festhalten:

- In beiden Stählen bewirkt eine Auslagerung bei 820 °C für 4 h die Ausscheidung von Cr-reichen Karbiden $M_{23}C_6$ sowie von intermetallischen Phasen wie Laves (Fe_2W , $W_2(Fe, Si)$, Si_2Mo , Cr_2Si) und χ ($Fe_{18}Cr_6Mo_5$).
- Eine Verlängerung der Auslagerungszeit von 4 h auf 72 h führt im Stahl 1.4957 zu einer erhöhten Anzahl an feinen Ausscheidungen, ohne dass sich deren chemische Zusammensetzung ändert. Im Stahl 5Mo-2W vergrößern hingegen Ausscheidungen stärker über die Zeit und die Laves-Phase wandelt in eine monokline σ -Phase um, was den thermodynamischen Berechnungen widerspricht.

- Co hemmt Diffusionsvorgänge in kfz-Matrices und verlangsamt so die Ausscheidungskinetik in FeCrNiCo-Stählen. Dies bewirkt im Stahl 1.4957 eine verzögerte Bildung von Ausscheidungen, die zudem kleiner sind und weniger zur Vergrößerung/Umwandlung neigen.

Gefüge nach der Auslagerung bei 700-750 °C

Eine Auslagerung bei niedrigeren Temperaturen (700-750 °C) sollte gemäß der thermodynamischen Berechnungen nur eine leichte Änderung der chemischen Zusammensetzung zur Folge haben. Wie die berechneten Phasenmengendiagramme in Abbildung 77 b und d zeigen, wird für beide Stähle lediglich die Steigerung des Volumenanteils der Laves-Phase vorhergesagt. Karbide bzw. Karbonitride, wie $M_{23}C_6$ und MX, bleiben in ihren Gehalten konstant und ändern sich nicht.

Auch für diesen Fall besteht eine Diskrepanz zwischen dem Gefüge und den thermodynamischen Berechnungen. Zwar zeigt das gemessene Röntgendiffraktogramm, dass im Stahl 1.4957 nach einer Auslagerung bei 700 °C für 24 h dieselben karbidischen und intermetallischen Verbindungen (Fe_2W , $W_2(Fe, Si)$, Si_2Mo , χ) vorliegen (vgl. Abbildung 94), allerdings lassen sich auch Reflexe der μ -Phase Fe_7W_6 erkennen, welche aus den Berechnungen nicht hervorging. Wie im Abschnitt 2.4.2 erläutert, gehört die μ -Phase zu den bekannteren intermetallischen Verbindungen in austenitischen Stählen und kann unter Anwesenheit von Co auch in der Zusammensetzung $(Fe, Co)_7(Mo, W)_6$ auftreten [202, 211]. Sie ist daher auch häufig in Kobaltbasissuperlegierungen zu finden [212, 448, 449]. In der Regel tritt sie im Gefüge irregulär verteilt auf und besitzt eine plattenförmige Widmannstätten-Morphologie [26, 185], die sich auch in den erzeugten REM-Aufnahmen andeutet (vgl. Abbildungen 92 c und 93 a).

Mit steigender Auslagerungszeit kommen zu kleineren globularen Ausscheidungen (s. Abbildung 92) nadelförmige hinzu, die jedoch mittels REM erst über den BSE-Kontrast sichtbar gemacht werden können (s. Abbildung 93 b). Demnach handelt es sich dabei um Phasen mit einer erhöhten Konzentration von LE mit größerer Ordnungszahl, wie z.B. Mo oder W, was für die Präsenz der W-haltigen μ -Phase Fe_7W_6 oder der mittels XRD identifizierten Laves-Phasen $W_2(Fe, Si)$ und Fe_2W spricht (s. Abbildung 94). Sie werden auch nach einer Langzeitauslagerung bei 750 °C für 1000 h mittels XRD indiziert, so dass davon auszugehen ist, dass sie die Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht darstellen (s. Abbildung 99). Dazu lässt sich mittels XRD eine weitere μ -Phase Co_7Mo_6 identifizieren, so dass insgesamt zwei Laves- und μ -Phasen in diesem Zustand vorliegen.

Im Stahl 5Mo-2W zeigt sich eine ähnliche Tendenz bezüglich der Phasenbildung. Auch hier werden bei einer Auslagerung bei 750 °C dieselben Phasen gebildet wie bei 820 °C ($Cr_{23}C_6$, Laves (Cr_2Si , Si_2Mo), χ und σ). Jedoch fällt auf, dass die Ausscheidungen bei gleicher Auslagerungsdauer (24 h) deutlich feiner sind (vgl. Abbildung 92 e,g). Dies lässt sich damit begründen, dass bei geringerer Temperatur Diffusionsvorgänge verzögert stattfinden und dementsprechend Teilchen langsamer wachsen [64]. Aus ihrer fein-nadeligen Morphologie (s. Abbildung 93 c) lässt sich ableiten, dass es sich dabei um feine Ausscheidungen der Phasen χ und/oder σ handelt, wobei die Form auch gut mit der von *Yang et al.* beschriebenen Struktur von Laves-Phasen korreliert [439]. Es könnte sich aber auch um die Phasen Cr_2Si und/oder Si_2Mo , χ oder σ handeln.

Infolge der Erhöhung der Auslagerungszeit von 24 h auf 100 h wachsen die Ausscheidungen (s.

Abbildung 147 (Punkt 2^{*})). Die σ -Phase bildet dabei gröbere Nadeln und Platten aus, wodurch sie sich eindeutig identifizieren lässt (vgl. Abbildung 93 c-d). Zugleich bleiben nadelförmige Ausscheidungen der vermeintlichen Laves-Phase bestehen. Sie sind selbst nach einer Auslagerungszeit von 100 h feiner als die nach einer Auslagerung bei 820 °C für 72 h (vgl. Abbildung 92 f). Gegenüber den Ausscheidungen im Stahl 1.4957 sind sie jedoch bei gleicher Auslagerungsbehandlung deutlich größer (vgl. Abbildung 93 b-d), was allerdings vor dem Hintergrund der Wirkung von Co auf die Ausscheidungskinetik auch nachvollziehbar ist.

Die Unterschiede in der Ausscheidungsgröße verdeutlichen sich in den Gefügeständen nach einer Langzeitauslagerung bei 750 °C für 1000 h. Wie in Abbildung 96 zu sehen, nehmen die vormals fein-nadeligen Strukturen im Stahl 5Mo-2W über die Zeit deutlich an Größe zu. Die σ -Phase bildet dabei etwa 2-8 μm große Platten aus, wohingegen die fein-nadelförmigen Ausscheidungen im Stahl 1.4957 ihre geringe Größe ($< 1 \mu\text{m}$) beibehalten. Auffällig im Stahl 5Mo-2W ist, dass neben den groben σ -Ausscheidungen in der Matrix weiterhin kleinere globulare Teilchen dispers verteilt sind, welche zum Teil an σ -Platten nukleieren. Sie erscheinen im BSE-Kontrast heller als die σ -Platten (s. Abbildung 96 d) was dafür spricht, dass es sich um die mittels XRD identifizierte Laves-Phase $\text{W}_2(\text{Fe}, \text{Si})$ handelt. Ihre globulare Form korreliert zudem gut mit der in [300] beschriebenen Morphologie der Laves-Phase $\text{Fe}_2(\text{Mo}, \text{Nb})$. Gemäß der XRD-Untersuchungen wäre aber prinzipiell auch die Existenz von GCP-Phasen mit kubischer A15-Struktur wie Mo_3Si und Cr_3Si [66, 450, 451] oder der komplexeren Phase W_5Si_3 denkbar (s. Abbildung 100), wobei diese gemäß [185, 196, 211] nicht zu den gängigen intermetallischen Phasen in warmfesten Stählen gehören. Sie erscheinen daher eher unwahrscheinlich, weswegen von der Präsenz einer W-Mo-haltigen Laves-Phase auszugehen ist. Die Tatsache, dass diese mit σ koexistiert spricht dafür, dass die Umwandlung der Laves- in die Sigma-Phase auch nach 1000 h noch nicht abgeschlossen ist. Denkbar wäre jedoch auch, dass beide Phasen nach 1000 h ihre Gleichgewichtszusammensetzung eingestellt haben und sie deshalb im thermodynamischen Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Dieser Zustand wird schematisch in Abbildung 147 (Punkt 2^o) dargestellt.

Unabhängig von der Bildung von Ausscheidungen in der Matrix, muss der Vollständigkeit halber erwähnt werden, dass auch Festkörperumwandlungen an bereits gebildeten Ausscheidungen stattfinden. So lässt sich anhand der gemessenen EDX-Elementverteilungsbilder in Abbildung 98 eine partielle Umwandlung an der Grenzfläche MX/γ beobachten, die gemäß [196, 238, 436, 452, 453] die Umwandlung von $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$ in die Ni-Si-reiche G-Phase indiziert. Theoretisch wäre aber auch eine Umwandlung in die Z-Phase (NbCrN) denkbar [196]. Da diese lokalen Phasenumwandlungen jedoch für die globalen Werkstoffeigenschaften eher eine untergeordnete Rolle spielen, stand die umfassende Charakterisierung dieser Bereiche nicht im Fokus dieser Arbeit.

Somit lassen sich hinsichtlich der Mikrostrukturentwicklung beider Stähle während des Auslagerns bei 700 °C bzw. 750 °C folgende Schlussfolgerungen zusammenfassen:

- Im Stahl 1.4957 hat ein Absenken der Auslagerungstemperatur (T_A) von 820 °C auf 700 °C bei einer Auslagerungszeit (t_A) bis zu 100 h keinen signifikanten Einfluss auf die Bildungssequenz und die chemische Zusammensetzung der Ausscheidungen. Bei $T_A = 750 \text{ °C}$ und sehr langen Zeiten (1000 h) wird die Bildung der μ -Phasen Fe_7W_6 und Co_7Mo_6 beobachtet.
- Im Stahl 5Mo-2W begünstigt ein Absenken von T_A von 820 °C auf 750 °C die Bildung feinerer

globularer und nadelförmiger Ausscheidungen (σ , Laves), die jedoch über die Zeit stärker vergrößern als im Stahl 1.4957. Nach $t_A = 1000$ h ($T_A = 750$ °C) liegen etwa 2-8 μm große σ -Platten neben kleineren globularen Ausscheidungen von Laves-Phase in der Matrix vor.

6.2.2 Einfluss der Mikrostruktur auf mechanisch-tribologische Eigenschaften bei erhöhter Temperatur

Härte, Festigkeit und Kriechbeständigkeit

Zur Evaluierung der mechanischen Eigenschaften der Stähle, erfolgten im Rahmen dieser Arbeit ex-situ Härtemessungen sowie quasi-statische Zugversuche und Zeitstandversuche in Abhängigkeit des Auslagerungszustandes bei erhöhter Temperatur (600 °C bis 800 °C). Dabei zeigten die Ergebnisse deutliche Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften beider Stähle in Abhängigkeit ihres Gefügestands.

Im Hinblick auf die **Härte** zeigte sich anhand des Härte-Auslagerungs-Verhaltens (s. Abschnitt 5.2.2), dass der Stahl 5Mo-2W im Zustand nach einer konventionellen Auslagerungsbehandlung bei 820 °C für 4 h ein Härtemaximum von 284 ± 5 HV10 erreicht, während der Stahl 1.4957 bei gleicher Auslagerungsbehandlung eine maximale Härte von 265 ± 5 HV10 erzielt (vgl. Tabelle 37 und 38). Durch Verringerung der Auslagerungstemperatur auf 700-750 °C stellt sich in beiden Stählen ein Härtezuwachs ein, der jedoch im Stahl 5Mo-2W mit einer maximalen Härte von 318 ± 3 HV10 (750 °C/24 h) deutlich größer ausfällt. So liegt die maximale Härte des Stahls 1.4957 lediglich bei 285 ± 9 HV10 (700 °C/24 h) und damit etwa 30 HV10 unterhalb der des Stahls 5Mo-2W (vgl. Abbildung 90 und 91). Dieser Härteunterschied bleibt auch mit steigender Auslagerungszeit bestehen. Wie aus Tabelle 37 und 38 zu entnehmen, fällt nach einer Langzeitauslagerung bei 750 °C für 1000 h (nach vorheriger Kurzzeitauslagerung bei 820 °C für 4 h) die Härte des Stahls 1.4957 auf 247 ± 6 HV10 ab, während die des Stahls 5Mo-2W mit 282 ± 7 HV10 weiterhin auf einem etwa 30 HV10 höheren Niveau verbleibt.

Der Grund für dieses Verhalten liegt in der beschleunigten Ausscheidungskinetik der Laves- und σ -Phase im Stahl 5Mo-2W. Diese bewirkt, dass Teilchen bereits bei kürzeren Zeiten einen kritischen Durchmesser erreichen, bei dem sie die Versetzungsbewegung effektiv behindern. Üblicherweise liegen die optimalen Durchmesser zur maximalen Härte- und Festigkeitssteigerung im nm-Bereich (10-100 nm) [454] und können daher meist nur mittels TEM zuverlässig ermittelt werden. Der Laves-Phase wird jedoch selbst bei einer Größe von 100 nm noch eine festigkeitssteigernde Wirkung zugeschrieben [455], wobei nach [209, 299] auch bei Teilchendurchmessern zwischen 300-500 nm noch nicht zwingend der Orowan-Mechanismus einsetzen muss. Da im Stahl 1.4957 Ausscheidungsvorgänge verzögert einsetzen und Teilchen generell kleiner sind als im Stahl 5Mo-2W, ist anzunehmen, dass im Ersteren Versetzungen weniger in ihrer Bewegung behindert werden und dementsprechend der Härteanstieg dort geringer ausfällt. Da Co zudem als Mischkristallverfestiger in der FeNiCr-Matrix keinen merklichen Einfluss hat (s. Abschnitt 5.2.4) und zudem der Gehalt an W und Mo geringer ist als im Stahl 5Mo-2W, wird auch durch eine MKV kein Härtezuwachs generiert. Im Vergleich dazu, wirkt sich im Stahl 5Mo-2W (neben dem höheren Anteil an extrem harten MX-Ausscheidungen) auch die Bildung der σ -Phase positiv auf die Härte aus. Sie weist eine sehr hohe Härte von etwa 940 HV

(68 HRC) [30] auf und erklärt das höhere Härteniveau des Stahls 5Mo-2W nach einer Auslagerung bei 700 °C bzw. 750 °C. Dass nach einer Auslagerungszeit von 24 h das Härtemaximum erreicht wird, indiziert, dass nach dieser Zeit die Teilchen der Phasen Laves und σ ihren optimalen Radius erreicht haben und deshalb der härtesteigernde Effekt am größten ausfällt. Gleiches gilt auch für den Stahl 1.4957 im Zustand PH700, wobei hier die Härtesteigerung nicht durch die σ -Phase, sondern durch die μ -Phase Fe_7W_6 ausgelöst wird, da sie ebenfalls das Härteniveau zu höheren Werten verschiebt [456].

Im Hinblick auf die **Festigkeit** bei erhöhter Temperatur ging aus den Ergebnissen hervor, dass diese stark vom vorliegenden Gefügestand der Stähle abhängt und nicht zwangsläufig mit der Härte korreliert (s. Abschnitt 5.2.3). Wie aus den Abbildungen 101 und 102 zu entnehmen, bewirkt eine Auslagerung bei Temperaturen von 700 °C/750 °C bzw. 820 °C in beiden Stählen einen Festigkeitsanstieg, wobei dieser im Stahl 5Mo-2W größer ausfällt als im Stahl 1.4957. So erzielt der Stahl 5Mo-2W bis 700 °C Zugfestigkeiten von 560 ± 10 MPa (bei $R_{p0,2} = 389 \pm 3$ MPa), während die des Stahl 1.4957 maximal 476 ± 23 MPa (bei $R_{p0,2} = 321 \pm 16$ MPa) betragen (vgl. Tabellen 39 und 40). In beiden Stählen geht eine höhere Festigkeit zu Lasten der Duktilität, was sich an den kaum vorhandenen Bruchdehnungen ableiten lässt. Liegt die Bruchdehnung im Zustand nach dem Lösungsglühen noch bei 8-13%, so reduziert sie sich nach dem Auslagern auf Werte zwischen 1-7 % (vgl. Tabellen 39 und 40).

Die Einbußen in der Duktilität lassen sich mit der Belegung von Korngrenzen entlang von Karbiden erklären, die (wie bereits beschrieben) die Kohäsionsenergie der Körner schwächen und daher interkristallines Risswachstum begünstigen [384]. Da nach dem Lösungsglühen beide Stähle den geringsten Karbidanteil aufweisen (vgl. Abbildung 107 und 108), fällt die Schwächung der Korngrenzen in diesem Zustand entsprechend geringer aus. Darüber hinaus besteht bei erhöhter Temperatur und geringeren Korngrenzbelegungen eine höhere Möglichkeit für Korngrenzgleitprozesse, da Korngrenzen weniger durch Karbide behindert („gepinnt“) werden [218]. Allerdings kann aufgrund des höheren Lösungszustands der Matrix auch eine in-situ Aushärtung während des Versuchs nicht ausgeschlossen werden, die sich ebenfalls positiv auf die Bruchdehnung auswirken sollte.

Wie bereits beschrieben, kommt es im Zuge der Auslagerungsbehandlung zur Bildung von Karbiden und intermetallischen Phasen. Während Karbide bevorzugt in den Seigerungsbereichen entlang von Korngrenzen ausgeschieden werden, bilden sich intermetallische Phasen überwiegend in der Matrix und sind dispers verteilt. Wesentlich für die Festigkeit bei erhöhter Temperatur ist dabei die Ausbildung von Karbidnetzwerken entlang von Korngrenzen, da sie die Bindungsenergie zwischen Korngrenze und Matrix beeinflussen. Die Festigkeit wird dabei vor allem durch die Bildung von M_{23}C_6 -Karbiden bestimmt, da sie sich bevorzugt entlang von Korngrenzen ausscheiden und somit den Rissfortschritt entlang von Korngrenzen fördern [185]. Dies erklärt die geringere Festigkeit des Stahls 1.4957, da er gegenüber dem Stahl 5Mo-2W ein deutlich ausgeprägteres Karbidnetzwerk aufweist. Somit wachsen Risse unabhängig des Auslagerungszustands und der Prüftemperatur, wie in Abbildung 107 zu sehen, immer interkristallin bzw. entlang des eutektischen Karbidnetzwerks.

Im Stahl 5Mo-2W stellt sich demgegenüber ein anderes Rissfortpflanzungsverhalten ein. Zwar erfolgt auch hier die Rissinitiierung primär in der Nähe von nicht-aufgelösten eutektischen Karbiden, allerdings stoppen interkristalline Risse im ausgelagerten Zustand in korngrenznahen Bereichen in

der Matrix oder an Korntripelpunkten (s. Abbildung 108). Dabei lässt sich bei näherer Betrachtung erkennen, dass das Stoppen des Risses beim Auftreffen auf Teilchencluster (Laves-Phase) in der austenitischen Matrix stattfindet (s. Abbildung 110). Dieses Verhalten lässt sich auf zwei wesentliche Faktoren zurückführen: Einerseits ist die Matrix an dieser Stelle durch die Teilchen stark verfestigt und weist daher lokal eine höhere Härte als in teilchenfreien Bereichen auf. Aus diesem Grund umgeht der Riss entsprechend des Wegs des geringsten Widerstands diesen Bereich, trifft jedoch im Anschluss auf weitere Teilchencluster bzw. verfestigte Bereiche, die letztlich den Rissfortschritt zum Erliegen bringen. Andererseits bewirkt der Einbau von MK-verfestigenden Elementen in Teilchen, wie bspw. Mo und W in der Laves-Phase, dass umgebende Bereiche an diesen Elementen verarmen und deshalb in unmittelbarer Nähe der Teilchen eine geringere MKV vorliegt [185]. Dadurch stellt sich ein „Mischkristall-Verarmungs-Effekt“ ein, der bewirkt, dass Spannungen während einer äußeren mechanischen Belastung von „weicheeren“ Bereichen kompensiert und nicht durch interkristallines Risswachstum entlang von Korngrenzen abgebaut werden müssen [185]. Auch dieser Effekt wirkt dem Rissfortschritt entgegen und erhöht den Widerstand gegen plastische Verformung, was auch im Falle von Karbidausscheidungen beobachtet wurde [185]. In [457] wird aber auch berichtet, dass die Grenzflächenenergie zwischen Karbid und Matrix eine entscheidende Größe für den Rissfortschritt spielt [457]. So wird für ein vergleichbares Legierungssystem (Fe-22Cr-25Ni-1.5Mo-0.25Nb-0.17N) beschrieben, dass der Einbau von Mo in $M_{23}C_6$ und der damit verbundenen Gittervergrößerung zu einer Verringerung der spezifischen Grenzflächenenergie von Matrix und Karbid führt, wodurch sich eine höhere Grenzflächenfestigkeit einstellt [457]. Auch dieser Fall könnte sich positiv auf die Festigkeit auswirken, da Korngrenzkarbide ($M_{23}C_6$) eine stärkere Bindung zur Matrix aufweisen und dadurch ein höherer Energieeintrag aufgebracht werden muss, um eine Delamination von Matrix und Karbid zu initiieren.

Neben dem Widerstand von Teilchen gegen den Rissfortschritt, ist jedoch die größte Auffälligkeit, dass der Stahl 5Mo-2W die höchste Festigkeit im Zustand PH820 + 750 °C/1000 h erreicht (s. Abbildung 108). Dies ist insofern überraschend, als dass in diesem Zustand neben fein-globularen Teilchen der Laves-Phase, auch die groben plattenförmigen σ -Ausscheidungen vorliegen, die erwartungsgemäß die Festigkeit herabsetzen sollten [213, 216, 429]. Bei näherer Betrachtung erscheint dieses Verhalten jedoch plausibel und kann auf drei wesentliche Eigenschaften der σ -Phase in diesem Zustand zurückgeführt werden:

- Disperse Verteilung in der Matrix
- Plattenförmige Morphologie
- Ausbleibende Ausscheidung entlang von Korngrenzen

Wie bereits beschrieben, resultiert die disperse Verteilung der σ -Ausscheidungen primär aus der Auflösung der Laves-Phase in der Matrix, kann aber auch durch die Ausscheidung von $M_{23}C_6$ -Karbiden entlang von Korngrenzen gefördert werden. Da diese sich bevorzugt in den Seigerungsbereichen von Cr und Mo und somit in korngrenznahen Bereichen ausscheiden [185], entziehen sie der σ -Phase die zum Wachstum benötigten Elemente Fe, Cr und Mo. Dadurch „verschieben“ sie die Ausscheidung der σ -Phase von korngrenznahen Bereich in Richtung Matrix, wo sie sich plattenförmig ausbildet (vgl. Abbildung 96 c). Die Morphologie der Platten hat wiederum gegenüber den typischen σ -Nadeln

den Vorteil, dass sie unter Zugbelastung weniger interne Spannungspitzen induziert und dadurch das Risswachstum weniger stark begünstigen [21, 429]. Die ausbleibende Bildung von σ -Platten entlang von Korngrenzen sowie der durch die günstige Ausscheidungsmorphologie bewirkte geringere Eigenspannungszustand erklärt die höhere Festigkeit des Stahls 5Mo-2W im Zustand PH820 + 750 °C/1000 h. Diese beiden Aspekten stellen allerdings nicht die einzige Einflussgröße dar. Darüber hinaus muss die Stützwirkung der Matrix berücksichtigt werden, die durch die Ausscheidung der fein-dispers verteilten Teilchen der Laves-Phasen weiterhin gegeben ist. Auch sie sorgt dafür, dass interne Spannungen, die bspw. an den Enden der σ -Platten induziert werden, nicht durch Rissbildung, sondern innerhalb der Matrix kompensiert werden. Gleiches gilt auch für die Morphologie der MX-Ausscheidungen, die im Gegensatz zu den MX im Stahl 1.4957, nicht lamellar, sondern globular-blockig ist, was sich ebenfalls positiv auf den internen Spannungszustand auswirkt. Folglich lässt sich die beobachtete Festigkeitssteigerung des Stahls 5Mo-2W nach einer Langzeitauslagerung nicht allein auf einen bestimmten Gefügebestandteil zurückführen. Sie ergibt sich aus der Wirkung aller vorliegenden Phasen, die unabhängig voneinander der Initiierung und dem Wachstum von interkristallinen Rissen entgegenwirken.

Dennoch muss an dieser Stelle festgehalten werden, dass sich die Ausscheidung und Vergrößerung der σ -Phase entgegen der allgemeinen Kenntnislage nicht zwingend negativ auf die Festigkeit auswirken muss. Sie kann sogar eine Festigkeitssteigerung generieren, sofern die oben beschriebenen Kriterien erfüllt sind. Diese Erkenntnis korreliert gut mit der in [458] beschriebenen Wirkung der σ -Phase in der Stahlgüte AISI 316. Dort wurde ebenfalls von einer Verbesserung der Kriechfestigkeit infolge der σ -Phasenbildung berichtet, wobei auch diese nur erfolgte, sofern die σ -Phase im Austenitkorn und nicht entlang von Korngrenzen nukleierte [458, 459]. Basierend auf dieser Erkenntnis, entwickelte die Fa. Salzgitter Mannesmann Stainless Tubes GmbH/Salgitter Mannesmann Research GmbH in den letzten Jahren ein Legierungskonzept mit dem expliziten Ziel einer „Sigma-Phasen-Verfestigung“, welches sie unter dem Namen „Power Austenite MoW“ kommerzialisierete [226, 459–461]. Das Legierungskonzept berücksichtigt die Elemente Fe, Cr, Ni, Mo, Nb, B, C+N mit Cr-/Ni-Gehalten zwischen 25-33 Ma.-% Cr und 22-38 Ma.-% Ni bei einem C+N-Gehalt von 0,02-0,15 Ma.-% C und 0,01-0,2 Ma.-% N [226, 459–461]. Die Mikrostruktur besteht aus sehr kleinen Nb(C,N)-Karbonitriden und feinen σ -Platten, die zusammen dispers-verteilt in der austenitischen Matrix eingebettet sind. Dazu kommen feine $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen entlang von Korngrenzen, die das Korngrenzgleiten behindern und so zur Erhöhung der Kriechfestigkeit beitragen [226, 459–461]. Der wesentliche Unterschied zwischen dem Legierungskonzept „Power Austenite MoW“ und dem Stahl 5Mo-2W ist neben dem Verformungszustands (Schmiedegüte vs. Stahlguss), dass in Ersterem die Festigkeit und Kriechbeständigkeit durch die Phasen Nb(C,N), σ und $M_{23}C_6$ generiert wird, wohingegen im Stahl 5Mo-2W (bedingt durch die Zugabe von W) auch feine Laves-Phasen-Teilchen zur Matrixfestigkeit beitragen. Der Stahl 5Mo-2W nutzt also sowohl das Konzept der „Laves-Phasen-Verfestigung“, als auch das der „Sigma-Phasen-Verfestigung“ und kombiniert beide Ansätze, was in dieser Form gegenwärtig in der Literatur nicht beschrieben wird. Demzufolge ist es verständlich, warum der Stahl 5Mo-2W auch mit steigender Prüftemperatur (bis 700 °C) seine guten Festigkeitseigenschaften beibehält und deutlich höhere Festigkeiten als der Stahl 1.4957 erzielt. Allerdings geht der Zugewinn an Festigkeit, wie bereits beschrieben, mit Einbußen in der Duktilität einher. Wie in Abbildung 101 zu sehen, werden in diesem Zustand die geringsten Bruchdehnungen gemessen, während im Zustand nach einem Auslagern

bei 820 °C für 4 h (ohne Langzeitauslagerung, PH820) die höchsten Bruchdehnungen erzielt werden. Unabhängig davon, dass Stahlgusswerkstoffe aufgrund der Ausbildung von Karbideutektika generell geringere Bruchdehnungen als umgeformte Stähle erreichen [189], indiziert die höhere Bruchdehnung im Zustand PH820 einen geringeren Grad an Eigenspannungen, was vor dem Hintergrund der nicht-vorhandenen σ -Platten auch plausibel erscheint. Auch dass im Zustand nach einem Auslagern bei 750 °C für 24 h die geringste Festigkeit (bis 700 °C) erreicht wird, ist insofern verständlich, als dass in diesem Zustand überwiegend feine Laves- und/oder σ -Phasennadeln vorliegen (vgl. Abbildung 93 c und 96 c), die aufgrund ihrer Morphologie unter mechanischer Belastung die Anzahl an internen Spannungsspitzen erhöht und so das Risswachstum begünstigen.

Erst mit Überschreiten der Prüftemperatur 700 °C nähern sich alle genannten Zustände des Stahls 5Mo-2W in ihrer maximalen Festigkeit und Bruchdehnung an, so dass sich bei einer Prüftemperatur von 800 °C im Stahl 5Mo-2W vergleichbare Zugfestigkeiten (360-400 MPa) und Bruchdehnungen (13-16 %) einstellen (s. Tabelle 40). Gleiches gilt auch für den Stahl 1.4957, wobei dieser (bedingt durch das eutektische Karbidnetzwerk) auch bei einer Prüftemperatur von 800 °C weiterhin geringere Bruchdehnungen gegenüber dem Stahl 5Mo-2W erreicht (7-13 %, vgl. Tabelle 39). Das Karbidnetzwerk ist jedoch nicht der einzige Grund für das beschleunigte Versagen der Werkstoffe bei dieser Temperatur. Es wird auch durch die thermische Entfestigung bzw. die stärkere thermisch-aktivierte Versetzungsbewegung innerhalb der Matrix verstärkt [64, 188]. Da sich mit steigender Temperatur die Versetzungsmobilität erhöht, können während einer mechanischen Belastung aufgestaute Versetzungen wieder ausgelöscht und/oder umgeordnet werden, was eine Verringerung des Eigenspannungszustands bewirkt [64, 188]. Durch diese dynamischen Erholungsprozesse „erweicht“ die Matrix, wodurch ihre Stützwirkung auf Korngrenzkarbide abnimmt. Sie müssen nun den Großteil der Spannungen tragen, neigen jedoch bedingt durch ihre hohe Härte unter mechanischer Belastung zum Spröbruch. Aus diesem Grund verschiebt sich in beiden Stählen das Festigkeitsniveau zu geringeren Werten (s. Abbildung 111 und 112), wobei dieser Effekt im Stahl 1.4957 aufgrund des gröberen Karbidnetzwerks stärker ausfällt als im Stahl 5Mo-2W. Die Bruchfläche des Stahls 1.4957 zeigt deshalb auch überwiegend Anzeichen eines Spaltbruchs, während sich im Stahl 5Mo-2W vermehrt Anzeichen eines duktilen Bruchs erkennen lassen (vgl. Abbildung 113 und 114). Sie können damit erklärt werden, dass die Matrix durch die Ausscheidung der Laves-Phase weiterhin eine Stützwirkung für MX- und Korngrenzkarbide sicherstellt und deshalb dem rein interkristallinen Risswachstum entgegenwirkt. Ein weiterer Grund für die höhere Bruchdehnung des Stahls 5Mo-2W könnten jedoch auch dynamische Rekristallisationsprozesse sein, die bei mechanischer Belastung oberhalb der Rekristallisationstemperatur ($T_R \approx 0,6 \cdot T_{liq}$ [27]) nicht ausgeschlossen werden können. Unter Berücksichtigung der mittels Thermo-Calc[®] berechneten Liquidustemperatur von 1320 °C bis 1330 °C (s. Tabelle 28) beträgt T_R für beide Stähle etwa 630 °C. Sie liegt damit unterhalb der Prüftemperatur von 800 °C, so dass dynamische Rekristallisations- und Erholungsprozesse durchaus möglich sind [64]. Sie könnten auch in gewisser Weise zur Festigkeitssteigerung beitragen, da in rekristallisierten versetzungsfreien Körnern neue Versetzungen infolge der Zugbelastung gebildet werden, die sich wiederum aufstauen und so der thermischen Entfestigung entgegenwirken (sofern sie nicht wieder durch Erholungsprozesse ausgelöscht werden). Gleichzeitig behindern die ausgeschiedenen Teilchen in der Matrix das Kornwachstum [41] und bewirken so gleichzeitig eine Kornfeinung, die sich gemäß der Hall-Petch-Beziehung ebenfalls positiv auf die Festigkeit auswirken kann [462]. Allerdings ist es

fraglich, ob die in den Stählen vorliegende Versetzungsdichte ausreicht, um dynamische Erholungs- und Rekristallisationsprozessen zu induzieren, da diese in der Regel erst infolge einer hohen Kaltverfestigung einsetzen [27]. Es ist also eher davon auszugehen, dass die höhere Bruchdehnung des Stahls 5Mo-2W primär durch das weniger ausgeprägte Karbidnetzwerk und der höheren Teilchendichte und weniger durch eine Kornfeinung generiert wird.

Die Erkenntnisse zu den Festigkeitseigenschaften korrelieren auch mit den Ergebnissen der Zeitstandversuche zur Ermittlung der **Kriechbeständigkeit**. So ging aus den ermittelten Kriechkurven hervor (s. Abbildung 115), dass bei einer Last von 103 MPa der Stahl 5Mo-2W mit 123 ± 21 h eine höhere Zeitstandfestigkeit gegenüber dem Stahl 1.4957 aufweist (90 ± 12 h, s. Tabelle 41). Ferner lag die maximale Kriechdehnung im Stahl 5Mo-2W mit $11,6 \pm 1,6$ % um etwa den Faktor 3 höher, als im Stahl 1.4957 ($4,1 \pm 0,2$ %).

Dieses Verhalten lässt sich mit dem weniger ausgeprägten Karbidnetzwerk und der höheren Teilchenanzahl im Stahl 5Mo-2W erklären. Beide behindern die Versetzungsbewegung und wirken Kriechvorgängen entgegen [188]. Die Geschwindigkeit des Kriechvorgangs wird primär durch das Kletten von Stufenversetzungen bestimmt, weil erst dadurch Versetzungen ausgelöscht werden und Erholungsprozesse eintreten können [188]. In einer Kriechkurve lassen sich daher (je nach Kriechgeschwindigkeit) Bereiche von kletter- oder erholungskontrolliertem Kriechen identifizieren [188].

Bezogen auf die Stähle 1.4957 und 5Mo-2W geht aus den Kriechkurven in Abbildung 115 hervor, dass der erste Bereich (Primärbereich) nach 5-10 h überschritten wird und nach etwa 10 h der Sekundärbereich (stationäres Kriechen) beginnt. Die hohe Dehnrate im Primärbereich resultiert aus der Bildung von Versetzungen, die nicht in derselben Zeit durch Erholung abgebaut werden können [188]. Mit steigender Versetzungsdichte bildet sich ein Versetzungsnetzwerk aus, das die Versetzungsbewegung stärker behindert und eine Verfestigung einsetzt [188]. In der Kriechkurve stellt sich infolgedessen ein Übergangsbereich ein, in dem die Verfestigung überwiegt und die Kriechrate abnimmt. Im Anschluss folgt der Sekundär- bzw. stationäre Bereich, in dem ein dynamisches Gleichgewicht zwischen von außen induzierten und intern ausgelöschten Versetzungen herrscht und die Versetzungsdichte über die Zeit konstant bleibt [188]. Allerdings geht die Induzierung von Versetzungen auch mit inneren Werkstoffschädigungen einher, die dazu führen, dass ab einem bestimmten Punkt eine beschleunigte Verformung einsetzt, die das Versagen des Werkstoffs einleitet [188]. Um Aussagen bezüglich des Verfestigungsvermögens eines Werkstoffs zu treffen, ist daher weniger der tertiäre, sondern eher der stationäre Kriechbereich von Interesse.

Aus Abbildung 115 geht hervor, dass sich der Zeitraum des Sekundärbereichs zwischen den Stählen deutlich unterscheidet. Während der Stahl 5Mo-2W den Sekundärbereich nach 40 h verlässt, ist dies im Stahl 1.4957 erst nach etwa 90 h der Fall (s. Abbildung 115 a). Daraus folgt, dass der Stahl 1.4957 eine höhere Kriechfestigkeit als der Stahl 5Mo-2W aufweist. Ein Grund für dieses Verhalten ist die geringere SFE der austenitischen Matrix des Stahls 1.4957 (s. Abschnitt 5.2.4), welche sich generell positiv auf die Kriechfestigkeit auswirkt [188]. Dass sie im Stahl 1.4957 einen großen Einfluss auf die Kriechfestigkeit haben muss, lässt sich auch daraus ableiten, dass im Stahl 1.4957 ein vergleichsweise geringer Teilchenanteil vorliegt. Dementsprechend muss die Matrix einen höheren Beitrag zur Kriechfestigkeit leisten, als dies im Stahl 5Mo-2W der Fall ist. Auf den Einfluss der SFE auf das

Verfestigungsvermögen der Matrix wird im Abschnitt 6.2.3 vertiefter eingegangen. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass eine hohe Kriechfestigkeit weniger durch eine höhere Anzahl von Teilchen größeren Durchmessers, sondern eher die Kombination einer geringeren Teilchendichte (bestehend aus Teilchen mit kleinerem Durchmesser) und einer niedrigeren SFE der Matrix erzielt wird. Dies erscheint auch plausibel, da größere Teilchen eher von Versetzungen gemäß des Orowan-Mechanismus umgangen als geschnitten werden und deshalb Erholungsprozesse mit zunehmender Teilchengröße wahrscheinlicher werden. Es ist also die Kombination beider Verfestigungsmechanismen (niedrige SFE und Ausscheidungshärtung der Matrix), die die Kriechfestigkeit der Matrix bestimmt.

Die Kriechkurven verdeutlichen jedoch auch, dass eine höhere Kriechfestigkeit nicht zwangsläufig mit einer höheren Zeitstandfestigkeit korreliert. Wie in Abbildung 115 a zu sehen, weist der Stahl 5Mo-2W mit geringerer Kriechfestigkeit eine höhere Zeitstandfestigkeit und Kriechdehnung auf, während der Stahl 1.4957 trotz höherer Kriechfestigkeit bereits kurz nach Verlassen des Sekundärbereichs und mit einer deutlich geringeren Kriechdehnung versagt. Dieses Verhalten lässt sich einerseits mit der höheren Teilchendichte im Stahl 5Mo-2W begründen. Sie bewirkt, dass Versetzungen eine geringere Möglichkeit für Kletterbewegungen aufweisen bzw. diese durch Teilchen behindert werden. Dass die eingebrachten Versetzungen offenbar keine derartigen inneren Werkstoffschädigungen auslösen, die zum schnellen Bruch führen (z.B. Hohlraumbildung an der Teilchen/Matrix-Grenzfläche), lässt sich mit der günstigen Morphologie der Ausscheidungen im Stahl 5Mo-2W in diesem Zustand erklären. Zwar induzieren auch Karbide und intermetallische Phasen Versetzungen, jedoch bewirken ihre globulare bzw. fein-lamellare Morphologie weniger Spannungsspitzen als beispielsweise nadelförmige, so dass insgesamt ein moderater Eigenspannungszustand vorherrscht. Er verzögert die Initiierung und das Wachstum von Rissen, was letztlich diesen zu längeren Zeiten verschiebt. Da im Stahl 1.4957 das Gegenteil der Fall ist, erscheint neben der Anzahl und Form der Teilchen in der Matrix, auch die Grenzflächenfestigkeit eine entscheidende Rolle zu spielen. So ist bekannt, dass mit dem Übergang von Sekundär- in den Tertiärbereich, bzw. mit steigender Versetzungsdichte, Versetzungen vermehrt in Richtung Korngrenze gleiten, wo sie sich aufstauen und eine lokale Spannungskonzentration bewirken [188]. Im Gegensatz zum Stahl 5Mo-2W, sind im Stahl 1.4957 die Korngrenzen durch das grobe und durchgängige Karbidnetzwerk stark geschwächt. Dies führt dazu, dass bereits geringere Spannungen ausreichen, um das Risswachstum über weite Strecken zu ermöglichen. Es ist also nicht verwunderlich, dass im Stahl 1.4957 bereits bei geringen Kriechdehnungen und vergleichsweise kurzen Zeiten der Spröbruch einsetzt und die Zeitstandfestigkeit gegenüber dem Stahl 5Mo-2W geringer ist.

Fraglich ist allerdings, warum sich das Zeitstandverhalten der Stähle nach einer Langzeitauslagerung bei 750 °C für 1000 h derart ändert. Wie aus Abbildung 115 b zu entnehmen, verringert sich die Kriech- und Zeitstandfestigkeit in beiden Stählen in diesem Zustand signifikant. Gemäß Tabelle 41, versagen beide Stähle in diesem Zustand trotz der Auflösung des groben Karbidnetzwerkes bereits nach 53 ± 1 h (1.4957) bzw. 52 ± 9 h (5Mo-2W) und liegen in ihrer Kriech- und Zeitstandfestigkeit auf einem vergleichbaren Niveau. Gleichzeitig fällt auf, dass beide Stähle an Duktilität gewinnen und sich höhere Kriechdehnungen einstellen. Der Stahl 5Mo-2W erreicht dabei weiterhin mit $17 \pm 3,0$ % höhere Kriechdehnungen als der Stahl 1.4957 mit $12,5 \pm 0,4$ %.

Dieses Verhalten lässt sich für beide Stähle vor allem mit der Präsenz größerer Teilchen erklären, die

vermehrt gemäß des Orowan-Mechanismus umgangen werden. Im Stahl 5Mo-2W bezieht sich dies vor allem auf die Vergrößerung der σ -Phase. Im Stahl 1.4957 wird dieser Effekt durch die Ausscheidung von μ -Phasen begünstigt, die aufgrund ihrer nadeligen Morphologie ebenfalls die Versetzungsdichte erhöhen und so Erholungsprozesse begünstigen. Dass beide Stähle trotz der Ausscheidung von Teilchen hohe Kriechdehnungen erreichen, liegt daran, dass sich durch die Langzeitauslagerung das grobe Cr-Karbidnetzwerk nahezu vollständig auflöst hat (s. Abbildung 116 c). Dadurch sind die Korngrenzen weniger geschwächt und im Tertiärbereich initiierte Risse verlaufen nicht primär entlang von Korngrenzen, sondern auch vermehrt transkristallin. Dabei werden sie durch Teilchen in der Matrix in ihrem Wachstum behindert (s. Abbildung 119 a+b). Dass im Stahl 5Mo-2W vergleichbare Dehnwerte wie im Zustand PH820 erzielt werden, erscheint vor dem Hintergrund der Präsenz der größeren σ -Platten zunächst ungewöhnlich, korreliert jedoch mit den Ergebnissen der Zugversuche, wonach die σ -Phase offensichtlich keinen negativen Einfluss auf die Verformungsfähigkeit des Stahls hat (s. Abbildung 101 f, 800 °C). Dieser Effekt wird auch von *Wang et al.* berichtet, welche im Rahmen ihrer Studie das Verhalten einer Ni-Fe-Basislegierung mit plattenförmigen σ -Ausscheidungen in der Matrix untersuchten [358]. Sie beschreiben, dass die σ -Phase zwar eine Rissinitiierung an der γ/σ -Grenzfläche begünstigt, diese jedoch die Festigkeit nur geringfügig beeinflusst [358]. So zeigten auch sie, dass sich durch die Ausscheidung der σ -Phase zwar die Zeit bis zum Bruch drastisch verringerte, die Duktilität jedoch unbeeinflusst blieb [358]. Sie begründeten dieses Verhalten damit, dass die σ -Phase der Matrix MK-verfestigende Elemente, wie Cr und Mo, entzieht und dadurch lokal die Matrixhärte reduziert, was sich positiv auf die Duktilität auswirkt [358]. Dies scheint auch in diesem Fall zuzutreffen, was sich unter anderem indirekt anhand der Oxidschicht des Stahls 5Mo-2W ableiten lässt. Diese ist im Vergleich zu der des Stahls 1.4957 deutlich ausgeprägter (vgl. Abbildung 116 und 118), so dass hier von einem deutlich geringeren Cr-Gehalt in der Matrix ausgegangen werden kann. Folglich bestätigt sich die positive Wirkung einer geringeren MKV auf die Duktilität bzw. auf die Kriechdehnung. Allerdings ist in diesem Fall darauf hinzuweisen, dass diese zu Lasten des Matrixchromgehaltes geht und daher höhere Duktilität mit Einbußen in der Hochtemperatur-Oxidationsbeständigkeit verbunden ist.

Somit lassen sich im Hinblick auf die Eigenschaften Härte, Festigkeit und Kriechfestigkeit bei erhöhter Temperatur folgende wesentlichen Erkenntnisse festhalten:

- Der Stahl 5Mo-2W besitzt im ausgelagerten Zustand mit 284 ± 5 HV10 (PH820), 318 ± 3 HV10 (PH750) und 282 ± 7 HV10 (PH820 + 750 °C/1000 h) eine 20-40 HV10 höhere Härte als der Stahl 1.4957 im gleichen Auslagerungszustand (bei RT). Die Härtesteigerung im Stahl 5Mo-2W mit abnehmender Auslagerungstemperatur resultiert primär aus der Ausscheidung feiner σ -Nadeln.
- Der Stahl 5Mo-2W weist bis 700 °C höhere Zugfestigkeiten als der Stahl 1.4957 auf. Die maximale Festigkeit wird im Zustand PH820 + 750 °C/1000 h erzielt ($R_m = 552 \pm 16$ MPa; $R_{p0,2} = 337 \pm 5$ MPa) und liegt etwa 120 MPa oberhalb des Stahls 1.4957 ($R_m = 435 \pm 10$ MPa; $R_{p0,2} = 296 \pm 10$ MPa). Eine gute Kombination aus hoher Festigkeit und Bruchdehnung stellt sich in beiden Stählen im Zustand PH820 ein.

- Bei Temperaturen oberhalb von 700 °C kommt es in beiden Stählen infolge der thermischen Entfestigung der Matrix und des Brechens von Korngrenzkarbiden zum Festigkeitsverlust. Dadurch stellen sich in beiden Stähle unabhängig des Auslagerungszustands vergleichbare Festigkeiten ein ($R_m \approx 400$ MPa; $R_{p0,2} \approx 250$ MPa), wobei der Stahl 5Mo-2W weiterhin eine höhere Bruchdehnung aufweist.
- Eine Kriechfestigkeit korreliert nicht mit einer höheren Zeitstandfestigkeit. Die Kriechfestigkeit wird durch die Kombination von Teilchendichte/-größe und Matrixeigenschaften (SFE, MKV) bestimmt, während die Zeitstandfestigkeit wesentlich vom vorliegenden Karbidnetzwerk abhängt.
- σ -Platten können sich positiv auf die Festigkeit und Duktilität auswirken, erhöhen aber unter statischer Belastung den internen Spannungszustand und bewirken deshalb eine signifikante Verringerung der Kriech- und Zeitstandfestigkeit.

Widerstand gegen abrasiven Verschleiß

Der Widerstand gegen abrasiven Verschleiß der Stähle wurde auf Basis von 2-Körper-Verschleißtests bei einer Prüftemperatur von 600 °C evaluiert (s. Abschnitt 5.2.3). Als Gegenkörper fungierte eine angeraute Al_2O_3 -Kugel, die mit einer Normalkraft von $F_N = 10$ N über einen Weg von 2 mm für 2000 Lastzyklen auf der Probenoberfläche (ohne Schmierung) oszillierte. Aus den Ergebnissen ging hervor, dass der Stahl 5Mo-2W in den Zuständen mit maximaler Härte (PH820, PH750) ein deutlich geringeres Verschleißvolumen aufweist als der Stahl 1.4957 in vergleichbaren Zuständen (PH820, PH700). Die Proben des Stahls 1.4957 zeigten eine deutliche Kraterbildung und es ließen sich mechanisch-generierte Tribo-Mischschichten, bestehend aus Karbiden und Matrix erkennen (engl. Mechanically Mixed Layers, MML) identifizieren (vgl. Abbildung 120, 122 und 124). Im Stahl 5Mo-2W war die Bildung von Kratern weniger ausgeprägt und MML waren feiner als im Stahl 1.4957 (vgl. Abbildungen 121, 122 und 125).

Die Unterschiede im Verschleißverhalten lassen sich auf die Verfestigungseigenschaften der Matrix und auf die Ausprägung des eutektischen Karbidnetzwerks zurückführen. Wie aus den Längsschliffaufnahmen der Verschleißspur im LG-Zustand hervorgeht (s. Abbildung 124 a), bilden sich im Stahl 1.4957 grobe MML (engl. Mechanically Mixed Layer, MML) bestehend aus verfestigten Matrixschichten und eutektischen Karbiden, die unter zyklischer abrasiver Belastung eher von der Oberfläche gelöst werden. Mit der Ausscheidung von Karbiden unter intermetallischen Phasen erhöht sich das Verfestigungspotenzial der Matrix und die Bildung von MML verstärkt sich (s. Abbildung 124 d). Darüber hinaus fördert das im Stahl 1.4957 gröbere eutektische Netzwerk den Einbau von $M_{23}C_6$ -Karbiden in MML, da sie eine geringe Anbindung zur Matrix besitzen und deshalb eher durch Mikrospanen aus der Oberfläche herausgelöst werden [463]. Verbleiben sie infolgedessen auf der Oberfläche, so werden sie durch die Beaufschlagung einer Normalkraft durch die Al_2O_3 -Kugel bei gleichzeitiger Oszillation einer Hertz'schen Flächenpressung ausgesetzt, die bewirkt, dass herausgelöste Karbidpartikel wieder in die weichere Matrix hineingepresst werden. Dadurch stellt sich ein stark verfestigter Matrix/Karbid-Komposit ein, der aufgrund seiner hohen Härte bei weiterer mechanischer Belastung die Fließgrenze verringert und so die Rissinitiierung bzw. die Fragmentierung begünstigt [365]. Auftretende Erholungsprozesse bewirken in diesem Fall keine Abnahme des Materialabtrags, da ein „Erweichen“ der

Matrix durch den kontinuierlichen Einbau von Hartpartikeln verhindert wird. Die Matrix erfährt also eine stetige Härtesteigerung, die das spröde Brechen von verfestigten Triboschichten begünstigt und letztlich die Kraterbildung im Stahl 1.4957 erklärt (s. Abbildung 124 d,f). Im Stahl 5Mo-2W ist dieser Vorgang hingegen weniger kritisch. Hier ist das Karbidnetzwerk weniger ausgeprägt und harte MX-Ausscheidungen liegen dispers verteilt in der Matrix vor. Darüber hinaus weist die Matrix bedingt durch ihre hohe Teilchendichte eine höhere Härte auf und leistet eine bessere Stützwirkung für eutektische Karbide. Dadurch bilden sich feinere MML mit stärkerer Anbindung zur darunterliegenden Matrix, die weniger zu Mikrobrechen neigen (s. Abbildung 125 d,f). Zugleich bewirken dispers verteilte MX, dass Risse nach ihrer Initiierung nicht den energetisch günstigeren Weg entlang von Korngrenzen gehen, sondern durch die stark verfestigte Matrix hindurch propagieren müssen. Wie in Abbildung 126 zu sehen, bewirkt die Kombination aus guter Stützwirkung der Matrix und harten dispers-verteilten MX mit globular-blockiger Morphologie, dass Risse beim Auftreffen auf MX diese „umgehen“ und dadurch den energetisch ungünstigeren Weg nehmen müssen, der jedoch mit einem höheren Energieaufwand verbunden ist. Dadurch verringert sich die Spannungskonzentration vor der Risspitze und das Risswachstum kommt zum Erliegen, bevor größere Fragmente von der Oberfläche gelöst werden können. Es muss jedoch der Vollständigkeit halber erwähnt werden, dass sich auch im Stahl 5Mo-2W stark verfestigte Bereiche bilden, die analog zu den groben Karbid/Matrix-MML des Stahls 1.4957 zum spröden Versagen neigen (s. Abbildung 125 d). Die hohe Teilchendichte kann also auch eine derartige Verfestigung hervorrufen, dass MML durch Mikrobrechen von der Oberfläche gelöst werden. Jedoch konzentriert sich dies nur im Zentrum der Belastung inmitten der Verschleißspur, weswegen das abgetragene Verschleißvolumen insgesamt geringer ist als im Stahl 1.4957.

Durch eine Langzeitauslagerung bei 750 °C für 1000 h kehrt sich das Verschleißverhalten der Stähle um, so dass der Stahl 5Mo-2W ein schlechteres Verschleißverhalten gegenüber dem Stahl 1.4957 zeigt (s. Abbildung 122). Dies lässt sich damit begründen, dass sich in Letzterem, bedingt durch das nahezu vollständig aufgelöste Karbidnetzwerk und des höheren Teilchenanteils in der Matrix (s. Abbildung 107 j,k,l), feinere MML mit einer geringeren Anfälligkeit für Mikrobrechen bilden (vgl. Abbildung 121 und 120). Im Gegensatz dazu liegen im Stahl 5Mo-2W grobe σ -Platten vor, die verschleißfördernd wirken. *Sun et al* untersuchten beispielsweise das Gleitverschleißverhalten einer Stahlgusslegierung auf Basis des Systems Fe-0,4C-25Cr-XNi in Abhängigkeit des Ni-Gehaltes und zeigten, dass die Ausscheidung der σ -Phase zwar eine Verbesserung der Härte, jedoch eine Verringerung der Duktilität bewirkt und so die Verschleißbeständigkeit herabsetzt [464]. Dies lag jedoch vor allem darin begründet, dass sich die σ -Phase primär entlang von Korngrenzen ausgeschieden hat, wodurch diese zwangsläufig geschwächt wurden [464]. In diesem Fall ist davon auszugehen, dass die σ -Phase den Verschleißwiderstand nicht aufgrund ihrer Lage im Gefüge, sondern durch ihre Morphologie verschlechtert. Größere σ -Platten besitzen eine geringere Anbindung zur Matrix und werden deshalb unter abrasiver Belastung leichter aus der Oberfläche herausgelöst. Aufgrund ihrer hohen Härte wirken sie als Abrasivpartikel, welche durch den kontinuierlichen Prozess des Herauslösen und Wiedereinbaus die Ausbildung stark-verfestigter Matrix/ σ -MML fördern. Dadurch stellen sich tiefere Krater als im Zustand PH820 ein (s. Abbildung 121). Es sei jedoch angemerkt, dass der Stahl 5Mo-2W im Zustand PH820 + 750 °C/1000 h keiner reinen abrasiven Belastung unterlag, da auch Anzeichen einer Adhäsion zu erkennen sind (s. Abbildung 121). Die in Abbildung 123 dargestellten Stahlanhaftungen am Gegenkörper bestätigen diesen Verschleißmechanismus [25, 181]. Durch das veränderte Belastungsprofil unterliegt das ermittelte Ver-

schleißvolumen also einem gewissen Fehler, weswegen ein Vergleich zum Stahl 1.4957 streng genommen nicht zulässig ist. Dennoch können auf Basis der generierten Ergebnisse folgende Schlussfolgerungen bezüglich des Verschleißwiderstands der Stähle bei erhöhter Temperatur (600 °C) festgehalten werden:

- Der Stahl 1.4957 weist in den Zuständen PH820 und PH750 einen geringeren Widerstand gegen abrasiven Verschleiß (bei 600 °C) gegenüber dem Stahl 5Mo-2W auf. Dies geht primär auf das nicht-aufgelöste eutektische Karbidnetzwerk im Stahl 1.4957 zurück. Dieses fördert die Ausbildung von stark-verfestigten Karbid/Matrix-MML, die unter zyklischer abrasiver Belastung zum Mikrobrechen neigen und die Kraterbildung begünstigen.
- Die Kombination aus dispers-verteilten MX-Karbonitriden mit globular-blockiger Morphologie und einer guten Matrixverfestigung durch eine hohe Teilchendichte wirkt dem Risswachstum und der Ausbildung stark verfestigter Karbid/Matrix-MML entgegen. Dies ist der wesentliche Grund für den höheren Verschleißwiderstand des Stahls 5Mo-2W.
- Die Vergrößerung der σ -Phase begünstigt im Stahl 5Mo-2W die Ausbildung von stark-verfestigten Matrix/IP-MML, die eine höhere Neigung zum Mikrobrechen zeigen.

6.2.3 Einfluss von Legierungselementen auf metallphysikalische Parameter der Matrix

Neben den bisher beschriebenen globalen Werkstoffeigenschaften der Stähle 1.4957 und 5Mo-2W, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch grundlegende Wirkmechanismen von Legierungselementen auf bestimmte metallphysikalische Parameter der austenitischen Matrix untersucht. Dabei galt es im Wesentlichen den Einfluss der Elemente Kobalt, Wolfram und Silizium auf die Stapelfehlerenergie (SFE) und die Mischkristallverfestigung (MKV) der kfz-Matrix zu analysieren und diese Parameter in einen Zusammenhang zum globalen Verschleißhalten zu bringen.

Stapelfehlerenergie

Die Bestimmung der SFE erfolgte sowohl theoretisch auf Basis des thermodynamischen Ansatzes nach *Olson und Cohen* [267] mit Hilfe der CALPHAD-Methode (s. Abschnitt 4.5.1), als auch experimentell über den von *Reed und Schramm* formulierten Ansatz [465] über die röntgenographische Messung von kristallographischen Parametern des kfz-Kristalls (s. Abschnitt 4.4.3). Um Aussagen zur Wirkung von einzelnen LE auf die SFE treffen zu können, gilt es zunächst die Plausibilität der über diese Ansätze generierten SFE-Beträge zu prüfen. Zu diesem Zweck sollen zunächst die Methoden zur Bestimmung der SFE getrennt von der Wirkung von LE auf die SFE diskutiert werden.

Methoden zur Bestimmung der Stapelfehlerenergie

Aus den Ergebnissen zeigte sich eine Diskrepanz zwischen der berechneten (SFE_{TD}) und der experimentell gemessenen SFE (SFE_{XRD}). Wie im Abschnitt 5.2.4 beschrieben, prognostizierten die theoretischen Berechnungen für die Matrixlegierungen des Stahls 5Mo-2W bei 40 °C mit $30 \frac{mJ}{m^2}$ (5Mo-0W-0Si) und $31 \frac{mJ}{m^2}$ (5Mo-2W-0Si) eine geringere SFE gegenüber denen des Stahls 1.4957 ($86 \frac{mJ}{m^2}$ (1.4957-1Si); $52 \frac{mJ}{m^2}$ (1.4957-0Si)). Die gemessenen SFE suggerieren hingegen eine umgekehrte Tendenz. Demnach weist die Matrix des Stahls 1.4957 mit $36 \pm 2 \frac{mJ}{m^2}$ (1.4957-1Si) und $31 \pm 3 \frac{mJ}{m^2}$

(1.4957-0Si) eine um 7 bis 14 $\frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ geringere SFE gegenüber der des Stahls 5Mo-2W auf (s. Tabelle 46). Um nun die Plausibilität dieser Werte zu prüfen, sollen an dieser Stelle bereits existierende SFE-Werte aus der Literatur sowie Gefügeanalysen herangezogen werden. Aus beiden Ansätzen lassen sich Indikatoren ableiten, die für die Korrektheit der experimentell ermittelten SFE-Beträge sprechen: Als wesentlicher Indikator ist zunächst das gemessene SFE-Niveau aller Legierungen von 28-48 $\frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ (bei 40 °C) zu nennen. Dieses stimmt sehr gut mit gemessenen SFE des ternären Systems Fe-(20-23)Cr-(21-25)Ni überein [466–468]. Ein weiterer Indikator stellt die beobachtete Zwillingsbildung in den lösungsgeglühten Pulverkörnern dar. Nach [252, 266, 469–471] treten Zwillinge in Legierungen mit einer mittleren SFE im Bereich von $18\frac{\text{mJ}}{\text{m}^2} < \text{SFE} < 45\frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ auf, was genau dem gemessenen SFE-Niveau der Legierungen entspricht. Zudem wird in [250] ein Zusammenhang zwischen der SFE und dem Auftreten von Zwillingen beschrieben, der sich anhand von Gefügebildungen (s. Abbildung 130) bestätigt. So fällt auf, dass die Legierungen 1.4957-1Si und 1.4957-0Si mit einer niedrigeren SFE subjektiv betrachtet eine höhere Anzahl an Zwillingen aufweisen als die Legierungen 5Mo-0W-0Si und 5Mo-2W-0Si mit einer höheren SFE (s. Abbildung 130). Diese Beobachtung korreliert sehr gut mit dem in [250] formulierten Zusammenhang, wonach die Häufigkeit von thermischen Zwillingen mit abnehmender SFE zunimmt. Dass es sich um thermische Zwillinge handelt, lässt sich über verschiedene Charakteristika ableiten. Zum einen liegen sie im abgeschreckten Zustand nach dem Lösungsglühen vor, ohne dass eine plastische Verformung des Materials stattgefunden hat. Solche Zwillinge werden in der Literatur auch als Rekristallisations-Zwillinge bezeichnet [74], da sie aus Stapelfehlern resultieren, die sich während der Kornneubildung oder aus „Wachstumsfehlern“ während des Kornwachstums einstellen [250, 472, 473]. Zum anderen spricht ihre visuelle Erscheinung für thermisch-induzierte Zwillinge. Verformungszwillinge sind in der Regel sehr dünn und laufen an den Enden spitz zu [74]. Die Zwillinge in den hier betrachteten Legierungen weisen jedoch eine gradlinige (streifenförmige) Struktur auf und die Zwillingsgrenzen wirken unterschiedlich hell (s. Abbildung 130). Diese Erscheinung ist typisch für thermische bzw. Rekristallisations-Zwillinge [74, 250] und wurde auch von *Moallemi et al.* beobachtet. Die Autoren untersuchten im Rahmen ihrer Arbeit unter anderem den Einfluss der SFE auf das Verformungsverhalten des superaustenitischen Stahls 1.4563 (Fe-26Cr-30Ni-3Mo-0.6Cu) und beobachteten ebenfalls die Präsenz von thermischen Zwillingen im abgeschreckten Zustand nach einem Lösungsglühen [269]. Die sich infolge der darauffolgenden plastischen Deformation gebildeten mechanisch-induzierten Zwillinge waren hingegen deutlich kleiner und ließen sich nur partiell im Austenitkorn beobachten [269]. Es bleibt also festzuhalten, dass die gemessenen SFE nicht nur aufgrund ihrer Größenordnung den Realzustand besser als die berechneten SFE widerspiegeln. Über die Häufigkeit von thermischen Zwillingen in den lösungsgeglühten Pulverkörnern ist auch ein qualitativer Nachweis möglich, der in diesem Fall die abnehmende SFE der Legierungen in der Reihenfolge 5Mo-0W-1Si > 5Mo-2W-0Si > 1.4957-1Si > 1.4957-0Si bestätigt. Unabhängig von dieser Beobachtung, kann die Überschätzung der berechneten SFE auch auf die Fehleranfälligkeit des angewendeten Berechnungsansatzes zurückgeführt werden. So berichten *Olsson* und *Walter*, dass bei der Berechnung der SFE über den thermodynamischen Ansatz nach *Olson und Cohen* zwei wesentliche methodische Fehlergrößen bestehen [270, 474]: Eine ist der Grenzflächenenergie-Term bzw. die angenommene Grenzflächenenergie (GFE) [270, 474]. Sie wurde in dieser Arbeit in Anlehnung an den austenitischen Stahl AISI 310 (X2CrNiMn25-21-2) zu $39\frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ definiert. Die zurückgerechneten GFE (σ_{GF}^* , s. Tabelle 46) kennzeichnen jedoch, dass im Falle der

Legierungen des Stahls 1.4957 eher von einer niedrigeren GFE und für die Legierungen Stahls 5Mo-2W von einer höheren GFE auszugehen ist. Die Annahme einer legierungsunabhängigen GFE ist also bei Betrachtung unterschiedlicher Basissysteme (Fe-Cr-Ni vs. Fe-Cr-Ni-Co) fehlerbehaftet und sollte daher möglichst vermieden werden. In diesem Kontext fanden in den letzten Jahren Bestrebungen zur Berechnung der GFE über ab-initio-Modelle statt. So wird beispielsweise in [260] die Berechnung von pseudo-GFE für Fe-Cr-Ni-Systeme beschrieben, welche gut mit Literaturdaten übereinstimmen. Es ist also anzunehmen, dass es über diesen Ansatz zukünftig möglich sein wird, realitätsnahe und legierungsspezifische GFE zu berechnen. Im Falle einer Abschätzung bleibt die GFE jedoch stets eine risikobehaftete Größe. Sie stellt allerdings nicht die einzige Unsicherheit dar. Eine weitere potenzielle Fehlerquelle ist zudem die Berechnung der Gibbs-Energie bzw. die Gibbs-Energie-Differenz zwischen der kfz- und der hdp-Phase. Ihre Berechnung über die CALPHAD-Methode basiert auf thermodynamischen Daten, die wiederum in einer Datenbank hinterlegt sind. Die thermodynamischen Parameter unterliegen jedoch auch einer gewissen Unsicherheit und werden darüber hinaus im Zuge neuerer Erkenntnisse stetig aktualisiert. In diesem Kontext beschreiben vorangegangene Studien, dass die hdp-Phase in der verwendeten Thermo-Calc[®]-Datenbank TCFE7.1 unzureichend beschrieben ist und sich deshalb Fehler bei der Berechnung der Gibbs-Energie-Differenz ergeben [270, 271, 474]. Hierbei wird auch von einem fehlerhaften Einfluss von LE auf die Stabilisierung der kfz- und der hdp-Phase gesprochen, der vor allem die Elemente Si und N betrifft [270, 271]. So wurde gezeigt, dass bereits minimale Gehalte dieser Elemente ausreichen, um einen signifikanten Anstieg der SFE zu bewirken, der in seiner Größenordnung unrealistisch ist [270, 271]. Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen diese Studien, da auch hier die berechnete SFE der Si-haltigen Legierungsvariante 1.4957-1Si (0,9 Ma.-% Si) mit $74 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ eine Größenordnung aufweist, die sowohl der aktuellen Literaturlage, als auch den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit widerspricht (s. Tabelle 47). Folglich besteht bei Berechnung der SFE über den thermodynamischen Ansatz nach *Olson und Cohen* unter Verwendung der CALPHAD-Methode nicht nur die Gefahr einer unter- bzw. überschätzten Grenzflächenenergie. Es müssen auch Unsicherheiten bezüglich der thermodynamischen Parameter in der verwendeten Datenbank beachtet werden.

Einfluss von Legierungselementen auf die Stapelfehlerenergie

Im Anschluss an die Plausibilitätsprüfung der generierten SFE-Beträge, soll nun der Einfluss von LE (und speziell der Elemente Co, W und Si) auf Basis der experimentell gemessenen SFE im Kontext zur aktuellen Literaturlage diskutiert werden.

Wie bereits beschrieben, weisen die Legierungen basierend auf dem System Fe-Cr-Ni-Co mit $36 \pm 2 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ (1.4957-1Si) bzw. $31 \pm 3 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ (1.4957-0Si) eine um 7 bis $14 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ geringere SFE auf, als die des Fe-Cr-Ni-Systems 5Mo-0W-0Si ($45 \pm 3 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$) und 5Mo-2W-1Si ($43 \pm 2 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$). Zur Erklärung der Diskrepanz in den SFE-Niveaus gilt es den Einfluss der einzelnen LE auf die SFE in Betracht zu ziehen. Dass die Legierungen des Stahls 1.4957 grundsätzlich eine geringere SFE als die Legierungen des Stahls 5Mo-2W aufweisen, lässt sich dabei mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Wirkung des Elementes **Kobalt** zurückführen, das mit etwa 25 Ma.-% das Hauptlegierungselement in diesen Systemen darstellt. Der Einfluss von Co auf die SFE von FeCrNi-Systemen wurde in der Vergangenheit in verschiedenen Studien untersucht [257, 471, 475]. Dabei wurde stets eine SFE-reduzierende Wirkung

von Co postuliert [188, 257, 471, 475], die sich mit steigendem Ni-Gehalt verstärkt [471]. Dieses Verhalten wird von *Lu et al.* damit begründet, dass Co grundsätzlich das hdp-Gitter stabilisiert und somit immer zur Verringerung der SFE neigt [471]. Diese These wird durch die von *Hughes et al.* und *Yuan et al.* durchgeführten Untersuchungen an einer Ni-Basislegierungen gestützt, in denen ebenfalls von einer Abnahme der SFE mit steigendem Co-Gehalt berichtet wird [476, 477]. Dass Co in den Legierungen des Stahls 1.4957 die SFE reduziert, lässt sich auch aus dem Vergleich der gemessenen SFE und den SFE-Werten aus der Literatur ableiten. So wird für eine Legierung basierend auf dem quaternären System Fe-Cr-Ni-Mo mit einem zur Matrix des Stahls 1.4957 vergleichbarem Gehalt der Elemente Cr, Ni und Mo (Fe-18.8Cr-16.2Ni-1.6Mo) eine SFE von $46 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ [478] berichtet, die 10-15 $\frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ oberhalb der SFE der Legierungen 1.4957-1Si und 1.4957-0Si liegt. Daraus lässt sich schließen, dass ein Legieren mit ca. 25 Ma.-% Co eine Reduzierung der SFE um 10-15 $\frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ bewirkt. Jedoch sei erwähnt, dass eine direkte Rückführung der geringeren SFE auf die Wirkung eines einzelnen Elementes streng genommen nicht zulässig ist, da die SFE als Systemgröße in einem komplexen Multikomponenten-System von allen LE beeinflusst wird. Neben Co können prinzipiell auch die Elemente Mo, Mn und W trotz ihrer geringeren Anteile (1,7 Ma.-% Mo; 0,8 Ma.-% Mn; 1,5 Ma.-% W) zur Reduzierung der SFE beitragen [252, 270, 465, 479, 480]. Allerdings wird in der Literatur auch von einem gegenteiligen Effekt berichtet, so dass sie theoretisch auch der SFE-Verringerung durch Co entgegenwirken können [252]. Gleiches gilt für das Element Cr, dessen Effekt auf die SFE in der Literatur ebenfalls kontrovers diskutiert wird [252]. *Vitos et al.* gehen beispielsweise in FeCrNi-Systemen mit einem Ni-Gehalt zwischen 14 Ma.-% und 16 Ma.-% Ni von einer abnehmenden Wirkung von Cr aus [481], während in [257, 263, 482] von einer SFE-Erhöhung berichtet wird. Ferner kann auch ein wechselnder Effekt in Abhängigkeit des Ni-Gehaltes eintreten, der in älteren Studien von *Rhodes et al.* beschrieben wird [263]. Sie fassten den Effekt von Cr anhand von Literaturdaten für das System Fe-Cr-Ni mit verschiedenen Cr-/Ni-Gehalten zusammen und stellten heraus, dass bei einem Ni-Gehalt von 20 Ma.-% zunächst eine Abnahme der SFE mit steigendem Cr-Gehalt stattfindet, bevor sich ab ca. 17,5 Ma.-% Cr die SFE wieder erhöht [263]. Die SFE durchläuft also mit steigendem Cr-Gehalt ein Minimum, welches auch von *Ferreira und Müllner* beobachtet wurde [252, 483]. Einzig für das Element Nickel herrscht in der Forschung Einigkeit darüber, dass es in FeCrNi-Stählen die SFE erhöht [252, 254, 265, 471, 484], so dass Ni in jedem Fall der SFE-Verringerung durch Co entgegenwirkt. Wenngleich auf Basis der Ergebnisse nicht vollständig geklärt werden kann, inwiefern die Elemente Cr, Mo, Mn und W die SFE in den Legierungen 1.4957 beeinflussen, so kann dennoch davon ausgegangen werden, dass Co aufgrund seines überproportional hohen Legierungsgehaltes den Haupteinfluss auf die SFE ausübt und deshalb wesentlich für die geringere SFE gegenüber den Legierungen des Stahls 5Mo-2W verantwortlich ist.

Neben der SFE-reduzierenden Wirkung von Co, können auf Basis der gemessenen SFE der Legierungen 1.4957-1Si und 1.4957-0Si auch Aussagen zur Wirkung des Elementes **Silizium** getroffen werden. Wie aus Tabelle 47 zu entnehmen, erhöht sich die SFE durch die Zugabe von 0,8 Ma.-% Si von $31 \pm 3 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ auf $36 \pm 2 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$, wonach es offensichtlich eine SFE-steigernde Wirkung besitzt. Ob diese Allgemeingültigkeit besitzt und auch auf andere Legierungssysteme übertragen werden kann ist jedoch fraglich, da der Einfluss von Si auf die SFE in Abhängigkeit des Legierungssystem stark variieren kann. Er stellt gegenwärtig eine Kontroverse in der Forschung dar und scheint bis dato nicht

vollends geklärt. Während in mehreren Studien zu FeMn- und FeCrNi-Stählen von einer Abnahme der SFE durch Si berichtet wird [262, 263, 268, 465, 482, 485–490], postulieren andere, analog zu den Ergebnissen dieser Arbeit, eine SFE-steigernde Wirkung von Si [99, 270, 282]. Diese erscheint unter metallphysikalischen Gesichtspunkten auch nachvollziehbar und lässt sich wie von *Walter* postuliert wie folgt erklären [270]: Die SFE ist eine metallphysikalische Größe, die grundsätzlich von Wechselwirkungen von Atomen der LE abhängt. Die Wechselwirkung bestimmt wiederum den Charakter der metallischen Bindung bzw. die Elektronendichte, also die Anzahl der Elektronen des d-Orbitals (sogenannte freie Elektronen, n_e) im kfz-Mischkristall. Die SFE hängt von der Überlappung der freien Elektronen ab und sinkt mit steigender Hybridisierung von s- und d-Elektronen [491]. Wird Eisen mit Elementen legiert, die eine geringere Anzahl von d-Elektronen besitzen, so reduziert sich die Anzahl effektiver freier Elektronen und es wird die kovalente interatomare Bindung unterstützt [99, 491]. Andersherum stärkt eine steigende Anzahl freier Elektronen die metallische interatomare Bindung [99, 491] und sollte eine Erhöhung der SFE bewirken. Elemente wie Cr, Mn und Mo verringern die Konzentration freier Elektronen und verbessern die kovalente interatomare Bindung [99, 270, 282], weshalb Cr in FeCrNi-Stählen mit 14-16 Ma.-% Ni eine SFE-reduzierende Wirkung zugesprochen wird [492]. Elemente wie Ni, Cu und Al, die die Anzahl an freien Elektronen erhöhen, stärken hingegen die metallische interatomare Bindung [99] und bewirken demnach eine Erhöhung der SFE. Gleiches gilt auch für das Element Si, das mit vier Elektronen in der äußersten besetzten Schale doppelt so viele wie Eisen aufweist und die Anzahl freier Elektronen stärker erhöht als Eisen [99, 491]. Si stärkt also ebenfalls die interatomare metallische Bindung und sollte folglich die SFE anheben. In Anbetracht der Tatsache, dass dieser Effekt nicht in allen Legierungssystemen beobachtet werden kann, ist jedoch davon auszugehen, dass die Wirkung von Si komplexer ist, als es der beschriebene Zusammenhang zwischen dem Zustand der metallischen Bindung und der SFE suggeriert. So wird bspw. in FeMn-Stählen auch von einem nicht-monotonen Effekt von Si berichtet, wonach es sowohl eine Ab-, als auch Zunahme der SFE bewirken kann [493]. Interessanterweise lässt sich ein ähnlicher Effekt auch in den Ergebnissen dieser Arbeit beobachten. Er stellt sich jedoch weniger durch den Si-Gehalt, sondern vielmehr aus der SFE-Steigung mit zunehmender Temperatur ein. Wie in Abbildung 131 b zu sehen, nimmt die SFE in allen Systemen mit steigender Temperatur aufgrund der Stabilisierung des Austenits und der thermischen Expansion des kfz-Gitters linear zu [468, 494, 495]. Es fällt jedoch auf, dass sich die Steigung der SFE-Geraden der Legierungen 1.4957-1Si und 1.4957-0Si schneiden, wodurch beide bei einer Temperatur von 600 °C ein vergleichbares SFE-Niveau aufweisen (s. Abbildung 131 b). Dies impliziert, dass der Einfluss von Si auf die SFE auch von der Temperatur abhängt und sich die SFE-steigernde Wirkung erst bei niedrigen Temperaturen einstellt. In anderen Worten formuliert kehrt sich der SFE-steigernde Effekt mit zunehmender Temperatur um, so dass Si bei hoher Temperatur eher SFE-reduzierend anstatt SFE-erhöhend wirkt. Ein vergleichbarer Effekt wird auch für FeMn-Stähle berichtet, wobei in diesen Systemen auch die unterschiedliche Wirkung von Mn auf die Stabilisierung des kfz- und krz-Gitters zu beachten ist [496]. Bezogen auf die Legierung 1.4957-1Si ist anzunehmen, dass die geringe Steigung der SFE aus der ferritstabilisierenden Wirkung von Si resultiert. Sie wirkt der Stabilisierung des Austenits mit steigender Temperatur entgegen, was bspw. in metastabilen FeCrNi-Stählen zur Folge hat, dass die Bildung von Stapelfehlern und/oder die Umwandlung von Austenit in α' -Martensit begünstigt wird [489]. Unabhängig von der Änderung des Si-Einflusses bleibt festzuhalten, dass die Zugabe von

0,8 Ma.-% Si in dem betrachteten Legierungssystem 1.4957 nahe RT eine Erhöhung der SFE bei Temperaturen bewirkt, so dass bei niedrigen Temperaturen der Effekt der gesteigerten Konzentration freier Elektronen dem der ferritstabilisierenden Wirkung überwiegt.

Im Gegensatz zu Si und Co, scheint das Element **Wolfram** keinen Einfluss auf die SFE auszuüben. Wie in Tabelle 47 ersichtlich, weist die Legierung 5Mo-2W-0Si trotz der Zugabe von 0,8 Ma.-% W mit $43 \pm 2 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ im Rahmen der Standardabweichung eine identische SFE zur W-freien Variante 5Mo-0W-0Si auf ($45 \pm 3 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$). Demnach besteht kein offensichtlicher Zusammenhang zwischen einer W-Zugabe und einer Änderung der SFE. Ob dies mit anderen Legierungssystemen korreliert, kann jedoch auf Basis der aktuellen Datenlage nicht bestätigt werden, da der Effekt von W auf die SFE in der Literatur kaum beschrieben wird. Da es jedoch ähnlich zu Cr und Mo eine geringere Anzahl an äußeren Elektronen aufweist, ist anzunehmen, dass es eher die SFE reduziert anstatt sie zu erhöhen [492].

Mischkristallverfestigung

Zur Untersuchung des Einflusses der Elemente Co, Si und W auf die Mischkristallverfestigung (MKV) der Matrix erfolgten in-situ Mikrohärtmessungen der Matrix bei RT und erhöhter Temperatur bis 800 °C. Dabei zeigte sich, dass die Matrixlegierungen des Stahls 1.4957 trotz ihres hohen Co-Gehaltes von ca. 25 Ma.-% gegenüber den Co-freien Legierungen des Stahls 5Mo-2W keine höhere Härte aufwiesen (s. Abschnitt 5.2.4). Ihre Härte lag im gesamten Temperaturbereich auf einem vergleichbaren Niveau, wobei die Si-haltige Matrixvariante 1.4957-1Si zwischen 600 °C und 800 °C eine ca. 5 HV10 höhere Härte als die Si-freie Variante 1.4957-0Si aufwies (s. Abbildung 132). Den größten Effekt hatte die Zugabe von W. So zeigte die W-haltige Variante 5Mo-2W-0Si gegenüber allen anderen Legierungen eine ca. 5-15 HV10 höhere Härte im gesamten Temperaturbereich (RT-800 °C, s. Abbildung 48).

Auf Basis der Härtemessungen lässt sich schlussfolgern, dass W von allen genannten Elementen die MKV am effektivsten erhöht, wohingegen Si eine leichte und Co gar keine mischkristallverfestigende Wirkung ausübt. Die Reihenfolge der Elementeinflüsse erscheint vor dem Hintergrund der Wirkmechanismen der MKV auch plausibel und kann im Wesentlichen auf die unterschiedlichen Atomradien der Elemente zurückgeführt werden. Wolfram, wie auch Molybdän, gehören zu den stärksten MK-verfestigenden Elementen in Fe-Basislegierungen [198, 497], was darin begründet liegt, dass beide gegenüber anderen im Fe-Wirtsgitter gelösten Elementen wie Ni und Cr ($a_{\text{Fe}} = 124 \text{ pm}$; $a_{\text{Ni, Cr}} = 125 \text{ pm}$ [498]) einen größeren Atomradius besitzen ($a_{\text{W}} = 137 \text{ pm}$; $a_{\text{Mo}} = 136 \text{ pm}$) [498]. Ihr Einbau in den kfz-Mischkristall ist mit einer vergleichsweise großen Änderung des Gitterparameters verbunden, wodurch parestatische Wechselwirkungen zwischen Versetzungen und hydrostatischen Spannungsfeldern innerhalb des Mischkristalls begünstigt werden. Diese sind wiederum der Grund dafür, dass ein höherer Energiebetrag nötig ist, um eine Bewegung von Versetzungen zu induzieren (s. Abschnitt 2.4.4). Dieser Mechanismus generiert eine höhere Härte und ist zugleich die Erklärung dafür, dass die W-haltige Variante 5Mo-2W-0Si mit der höchsten Mo- und W-Konzentration ($c_{\text{Mo} + \text{W}} = 5,2 \text{ Ma.-%}$) gegenüber den Legierungen des Stahls 1.4957 ($c_{\text{Mo} + \text{W}} = 3,2 \text{ Ma.-%}$) im gesamten Temperaturbereich auf einem höheren Härteniveau liegen.

Dass auch Silizium eine leichte Erhöhung der MKV bewirkt, korreliert ebenfalls mit Erkenntnissen

aus der Literatur [499]. Sie lässt sich damit erklären, dass Si durch seinen im Vergleich zu Fe kleineren Atomradius ($a_{\text{Si}} = 117 \text{ pm}$ [498]) auch eine Gitterverzerrung induziert und somit ebenfalls parelastische Wechselwirkungen fördert. Die MKV erhöht sich also nicht zwingend nur durch die Einlagerung eines Elementes mit größeren Atomradius im Wirtsgitter, sondern auch für den umgekehrten Fall. Anders ist es beim Element Co. Dieses besitzt mit 125 pm einen vergleichbaren Atomradius zu den Matrixelementen Fe, Ni und Cr und bewirkt somit nur eine marginale Änderung des Gitterparameters. Dementsprechend hat selbst der Einbau eines hohen Gehaltes von etwa 25 Ma.-% Co keinen Einfluss auf die MKV der Matrix und bewirkt weder bei RT, noch bei erhöhter Temperatur einen Anstieg der Mikrohärtete.

Einfluss der Stapelfehlerenergie und der Mischkristallverfestigung auf den Verschleißwiderstand bei erhöhter Temperatur

Aufbauend auf den Erkenntnissen zum Einfluss von LE auf die SFE und MKV, soll nachfolgend der Einfluss der genannten Eigenschaften auf das globale Verschleißverhalten der Matrices diskutiert werden. Die Grundlage dafür stellen die im Abschnitt 5.2.4 beschriebenen Ergebnisse der 2-Körper-Tribo-tests bei 600 °C dar. Aus ihnen ging hervor, dass die Matrixlegierungen des Stahls 1.4957 gegenüber denen des Stahls 5Mo-2W einem deutlich höherem Verschleiß unterliegen. Während in den Verschleißspuren der Matrixvarianten des Stahls 5Mo-2W überwiegend die Bildung von Furchen beobachtet werden konnte (s. Abbildung 134), wiesen die Verschleißspuren der Legierungen des Stahls 1.4957 eine ausgeprägte Kraterbildung auf (s. Abbildung 134) und es ließ sich eine Fragmentierung von Triboschichten beobachten (s. Abbildung 135 d). Dadurch lag das Verschleißvolumen (ΔVV) der Legierungen des Stahls 1.4957 um den Faktor 3-5 höher als in den Legierungen des Stahls 5Mo-2W (s. Abbildung 133 und Tabelle 49).

Sowohl die Kraterbildung (s. Abbildung 134) der Matrixvarianten des Stahls 1.4957, als auch das Wachsen von Rissen über weite Strecken unterhalb der tribo-generierten Verschleißspuren (s. Abbildung 135 d) erscheinen vor dem Hintergrund der niedrigeren Härte der Legierungen ungewöhnlich. Da eine niedrigere Härte erwartungsgemäß mit einer höheren Duktilität einhergehen sollte, war eher von einem duktilen Furchungverschleiß auszugehen. Das spröde Bruchverhalten deutet hingegen eher auf die Verschleißmechanismen Mikrospanen und/oder Mikrobrechen hin (s. Abbildung 135 d). Diese indizieren wiederum eine deutlich höhere Oberflächenhärte, die aus einer starken Verfestigung während der tribologischen Beanspruchung resultieren muss. Da in den Legierungen des Stahls 5Mo-2W die Kraterbildung ausblieb und keine Anzeichen von sprödem Bruchverhalten vorlagen, lässt sich schlussfolgern, dass die Legierungen des Stahls 1.4957 ein deutlich höheres Verfestigungspotenzial als die des Stahls 5Mo-2W aufweisen.

Bei erster Betrachtung erscheint das höhere Verfestigungspotenzial der Legierungen des Stahls 1.4957 vor dem Hintergrund der bei 40 °C gemessenen niedrigeren SFE nachvollziehbar, da eine geringere SFE mit einer höheren Stapelfehlerdichte einhergeht und dementsprechend auch zur einer höheren Verfestigung einhergeht (vgl. Abschnitt 2.4.4). Die SFE nahe RT ist jedoch nicht kongruent zur SFE bei erhöhter Temperatur, da sie als temperaturabhängige Größe mit steigender Temperatur zunimmt. Die Tendenz einer niedrigeren SFE bei RT muss also nicht zwingend der Steigerung der SFE in Abhängigkeit der Temperaturen entsprechen. Dass jedoch von einer geringeren SFE der Legierungen des Stahls

1.4957 bei erhöhter Temperatur ausgegangen werden kann, geht aus den berechneten SFE-Verläufe in Abbildung 131 b hervor. Wie dort zu sehen, nimmt zwar die SFE in allen Legierungen mit steigender Temperatur linear zu, jedoch bleibt die Tendenz einer geringeren SFE der Matrixvarianten des Stahls 1.4957 auch bei erhöhter Temperatur bestehen. Demnach sollten bei der hier betrachteten Prüftemperatur von 600 °C die Legierungen 1.4957-1Si und 1.4957-0Si mit 131 bzw. 130 $\frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ immer noch eine 20-24 $\frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ geringere SFE gegenüber den Legierungen 5Mo-0W-0Si (154 $\frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$) und 5Mo-2W-0Si (151 $\frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$, s. Tabelle 47) aufweisen. Dementsprechend ist auch die Korrelation zwischen einer niedrigeren SFE und einer stärkeren Verfestigung eines Werkstoffs während der plastischen Verformung auch bei erhöhter Temperatur gegeben. Allerdings kann vor dem Hintergrund des deutlich höheren SFE-Niveaus bei 600 °C die Verfestigung nicht mehr auf die im Grundlagenteil erläuterten Deformationsmechanismen, wie der Bildung von Zwillingen und Stapelfehlern, zurückgeführt werden. Wie im Abschnitt 2.4.4 beschrieben, findet das Aufspalten von „vollständigen“ Versetzungen in Shockley-Partialversetzungen infolge einer plastischen Deformation nur in kfz-Metallen mit geringerer SFE statt, wohingegen bei höheren SFE ($> 45 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$) der Mechanismus des Versetzungsgleitens wirkt [251, 252]. In Anbetracht dieser Tatsache erscheint das Verschleißverhalten der Matrixlegierungen des Stahls 1.4957 noch widersprüchlicher, da sowohl die niedrigere Mikrohärtigkeit, als auch der Deformationsmechanismus des Versetzungsgleitens prinzipiell eine höhere Duktilität des Werkstoffs vermuten ließen. An dieser Stelle können also zwei Konflikte bezüglich des Einfluss der Eigenschaften Härte, SFE und dem Deformationsmechanismus auf den globalen Verschleißwiderstand festgehalten werden:

- Die Matrixvarianten des Stahls 1.4957 zeigen bei niedrigerer Härte und gleichem Deformationsmechanismus (Versetzungsgleiten, da $\text{SFE} \gg 45 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ bei $T = 600 \text{ °C}$) gegenüber den Legierungen des Stahls 5Mo-2W eine stärkere Verfestigung.
- Die verfestigten Triboschichten der Matrixvarianten des Stahls 1.4957 neigen zur Fragmentierung, was einen größeren Materialabtrag zur Folge hat. Ein höheres Verfestigungsvermögen korreliert demnach nicht direkt mit einem höheren Verschleißwiderstand des Werkstoffs.

Vor diesem Hintergrund gilt es nun die Frage zu klären, was der Grund für das unterschiedliche Verschleißverhalten der beiden Legierungssysteme ist. Dafür soll zunächst die Systemgröße „Verschleiß“ und speziell die sich daraus ergebende Eigenschaft des „Verschleißwiderstand“ eines Werkstoffs während einer abrasiven Belastung bei erhöhter Temperatur betrachtet werden. *Walter* untersuchte den Widerstand verschiedener einphasiger metallischer kfz-Werkstoffe gegen abrasiven Warmverschleiß und stellte fest, dass ein hoher Verschleißwiderstand aus einer hohen Verformungsenergie des Werkstoffs während des abrasiven Furchens resultiert [270]. Eine hohe Verformungsenergie wird durch die Kombination aus hoher Verfestigungs- und Verformungsfähigkeit erreicht und versteht sich als das Produkt aus Festigkeit, Verformbarkeit und Verfestigungsfähigkeit [270]. *Walter* geht davon aus, dass eine Steigerung dieser Faktoren den Widerstand eines Werkstoffs gegen abrasives Furchen erhöht und sich dadurch seine globale Verschleißbeständigkeit verbessert [270]. Das Verschleißverhalten der Matrixlegierungen des Stahls 1.4957 unterstreicht dieses Erkenntnis dahingehend, dass es zeigt, dass die Steigerung allein von einem der genannten Faktoren per se nicht zwingend eine höhere Verschleißbeständigkeit bewirkt. Es zeigt jedoch auch, dass ein höheres Verfestigungsvermögen zu Lasten der lokalen Verformbarkeit des Werkstoffs gehen kann. Die lokale Duktilität bzw. die lokale Fließgrenze

eines Werkstoffs wird also direkt vom Verfestigungsvermögen bestimmt. Eine gleichzeitige Steigerung beider Faktoren ist nicht möglich. Aus diesem Grund muss die Aussage von *Walter* spezifiziert werden: Ein hohes Verfestigungsvermögen (bedingt durch eine niedrigere SFE) bewirkt nicht grundsätzlich eine Verschleißminimierung. Es kann wie im Falle des Stahls 1.4957 den Verschleiß sogar begünstigen, anstatt ihn zu hemmen. Für einen maximalen Verschleißwiderstand ist vor allem der Grad an lokaler Verfestigung entscheidend, da dieser den Verlust an lokaler Verformbarkeit und letztlich den Übergang des globalen Verschleißverhaltens von duktil zu spröde bestimmt. Das Verfestigungsvermögen ist also auch als limitierender Faktor anzusehen, da es ab einem bestimmten Grad seine Wirkung umkehrt und verschleißfördernd wirkt. Somit gilt:

SFE \downarrow \rightarrow Verfestigungsvermögen \uparrow \rightarrow Verformbarkeit \downarrow \implies Warmverschleißwiderstand \downarrow

An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass dieser Zusammenhang nicht auf alle Materialsysteme zutrifft, da das Verfestigungsvermögen eines Werkstoffs von den ablaufenden Verfestigungsmechanismen bestimmt wird. Es muss also nicht immer mit einem Duktilitätsverlust verbunden sein. Kobaltbasislegierungen besitzen z.B. auch bei erhöhter Temperatur ein gleichzeitig hohes Verfestigungs- und Verformungsvermögen [500]. Ihre Eigenschaften widersprechen dem formulierten Zusammenhang, was in Anbetracht ihrer sehr geringen SFE allerdings auch plausibel ist [501, 502]. Die SFE von Kobaltbasislegierungen ist auch bei erhöhter Temperatur so gering, dass die Möglichkeit zur verschleiß-induzierten Gitterumwandlung von kfz \rightarrow hdp (bzw. zur Bildung von Zwillingen und Stapelfehlern) weiterhin gegeben ist [500, 502]. Aus diesem Grund bilden sich in diesen Legierungen plastisch-verformte Zonen während einer tribo-mechanischen Belastung aus, in der eine dichte Substruktur aus Stapelfehlern und Zwillingen vorliegt [500, 503]. Die hohe Defektdichte in diesen Substrukturen hat eine hohe Verfestigung zur Folge, ohne dass sich ein versprödender Effekt einstellt [500, 503]. Folglich trifft der oben formulierte Zusammenhang nur auf Werkstoffe zu, die infolge einer Deformation über Versetzungsgleiten verfestigen, ohne dass es zur Bildung von Zwillingen (bzw. Stapelfehlern) kommt.

Die Frage ist nun, wodurch die Matrixlegierungen des Stahls 1.4957 ihr höheres Verfestigungspotenzial bei gleichem Verformungsmechanismus gegenüber den Legierungen des Stahls 5Mo-2W generieren. In metastabilen FeCrNi-Stählen ist eine Verfestigung infolge einer Deformation ein charakteristisches Anzeichen für eine verformungsinduzierte Umwandlung von Austenit in α' -Martensit, die allerdings in Anbetracht des hohen SFE-Niveaus in diesem Fall sicher ausgeschlossen werden kann [504]. Die starke Verfestigung lässt sich also nur über den aus dem Bereich der Kaltverformung bekannten Mechanismus der Kaltverfestigung bzw. der Versetzungshärtung erklären [41, 188]. Diese erscheint jedoch bei erster Betrachtung unwahrscheinlich, da verformungsinduzierte Spannungen bei einer homologen Temperatur von 0,3 bis 0,4 (T/T_{liq}) [27] im Rahmen von Erholungsprozessen wieder abgebaut werden sollten. Folglich müsste auch der Verfestigungseffekt über die Zeit abnehmen [188]. Dass dies bei den Legierungen des Stahls 1.4957 offenbar nicht der Fall ist, lässt sich bei Betrachtung des Belastungsprofils der Proben beim 2-Körper-Tribotest und dem Einfluss von LE wie folgt erklären:

Wie bereits beschrieben, geht die Beaufschlagung einer Normalkraft von 10 N bei gleichzeitiger Oszillation durch den Gegenkörper (Al_2O_3 -Kugel) mit einer Hertz'schen Flächenpressung auf der

Probenoberfläche einher [270]. Sie bewirkt, dass innerhalb des Werkstoffs stetig Gleitbänder aktiviert werden, aus denen Versetzungen entstehen, die sich entweder planar oder wellig (bevorzugt entlang der Hauptgleitebene des kfz-Gitters (111)) in Richtung Kern oder in Richtung des Randbereiches der Verschleißspur bewegen. Treffen die Versetzungen auf Hindernisse, wie z.B. Korn- oder Phasengrenzen, dann stauen sie sich vor diesen Bereichen auf und es kommt zur lokalen Spannungskonzentration [505]. Übersteigt diese die Festigkeit der Grenzfläche, so bildet sich ein Anriss [505], der die makroskopische Schädigung des Werkstoffs einleitet. Entscheidend für den Verschleißbeginn ist also der lokale Spannungszustand bzw. die Versetzungsdichte vor inneren Grenzflächen. Dieser lässt sich in erster Näherung anhand der Korngröße ableiten, da die Anzahl an aufgestauten Versetzungen ρ proportional zur Korngröße (KG) ist ($\rho \propto \text{KG}$) [505]. In groben Körnern stauen sich mehr Versetzungen auf als in kleineren, weswegen grobkörnige Materialien eher zur Rissbildung neigen [505]. Risse propagieren hier zudem über weitere Strecken, was der Grund dafür ist, dass mit zunehmender Korngröße auch die Anfälligkeit für spröden Spaltbruch steigt [505]. Da die Legierungen des Stahls 1.4957 vor dem Verschleißtest mit $686 \pm 119 \mu\text{m}$ (1.4957-1Si) und $511 \pm 10 \mu\text{m}$ (1.4957-0Si) gegenüber den Legierungen des Stahls 5Mo-2W ein größeres Korn aufweisen ($405 \pm 123 \mu\text{m}$, 5Mo-0W-0Si ; $480 \pm 135 \mu\text{m}$, 5Mo-2W-0Si; s. Tabelle 44) erscheint es zunächst nachvollziehbar, dass die Matrixvarianten 1.4957-1Si und 1.4957-0Si eher zur Rissbildung neigen. Jedoch erklärt sie nicht das schlechtere Verschleißverhalten der Legierung 1.4957-0Si gegenüber der Legierung 5Mo-2W-0Si, die mit $511 \pm 103 \mu\text{m}$ und $480 \pm 135 \mu\text{m}$ im Rahmen der Standardabweichung eine vergleichbare Korngröße aufweisen. Es muss also offenbar ein Legierungseffekt vorliegen, der die Unterschiede im Materialabtrag erklärt. In diesem Kontext sei erneut auf die Wirkung des Elementes Co im Zusammenhang mit der SFE eingegangen. Wie bereits beschrieben, verringert Co die SFE und begünstigt somit die Bildung von Zwillingen (bzw. Stapelfehlern) mit abnehmender Temperatur. Wenngleich bei der hier betrachteten Prüftemperatur von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ und dem hohen SFE-Niveau die Bildung von Zwillingen sicher ausgeschlossen werden kann, so erscheint die Annahme plausibel, dass bei einer geringeren SFE auch bei erhöhter Temperatur die mechanisch-induzierte Defektbildung begünstigt ist und sich deshalb im Stahl 1.4957 eher Versetzungen bilden, als in den Legierungen des Stahls 5Mo-2W mit höherer SFE. In diesem Fall muss zwangsläufig auch die zur Rissinitiierung kritische Spannungskonzentration im Stahl 1.4957 eher erreicht werden und die Rissbildung früher einsetzen. Diese Theorie setzt jedoch voraus, dass sowohl die Mobilität von Versetzungen, als auch die Festigkeit der Grenzflächen in beiden Werkstoffen gleich ist, was in Anbetracht der unterschiedlichen Basissysteme jedoch angezweifelt werden darf. Vielmehr ist davon auszugehen, dass nicht nur die Anzahl von Versetzungen, sondern auch LE die Versetzungsmobilität und folglich das Verschleißverhalten der Legierungen beeinflussen. Diese Hypothese wird durch die Ergebnisse von *Xu et al.* unterstützt, die im Rahmen ihrer Arbeit den Einfluss von Stapelfehlern auf die dynamische Dehnungsalterung (engl. dynamic strain aging, DSA) in einer Ni-Co-Superlegierung untersuchten [506]. Die DSA, auch bekannt als Portevin-Le Chaterlier-Effekt (PLC) [507–511], beschreibt ein diskontinuierliches Fließen des Werkstoffs, welches durch die Wechselwirkung von Atomen und Versetzungen ausgelöst wird [506–511]. Der PLC-Effekt kennzeichnet dabei einen wechselnden Prozess von Anhaften (engl. Pinning) und Lösen (engl. Unpinning) zwischen den im MK gelösten Atomen und mobilen Versetzungen. Das Pinnen von Versetzungen resultiert aus der Segregation von Atomen (Suzuki-Seigerung, s. Abschnitt 2.4.4) im Bereich der Versetzungen und kann (bis es zum Lösen der Versetzungen kommt) einen Anstieg der

Fließspannung bewirken [506]. *Xu et al.* bestätigen in ihrer Studie die Ergebnisse von *Koizumi et al.* [512], wonach Atome der LE Mo, Cr und Co während der Verformung zur Seigerung entlang von Versetzungen neigen [506, 512]. Sie zeigen also eine Tendenz zur Suzuki-Seigerung, die in den von *Xu et al.* untersuchten Legierungen zur Folge hatte, dass sich die Versetzungsbewegung bei erhöhter Temperatur (450-500 °C) verzögerte und DSA-Effekte gefördert wurden [506]. Zugleich bewirkte die Seigerung von Atomen an Stapelfehler-Bändern eine signifikante Verringerung der SFE, was zu einer hohen Stapelfehlerdichte führte [512].

Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse, lässt sich das höhere Verfestigungsvermögen und zugleich der geringere Verschleißwiderstand der Legierungen des Stahls 1.4957 erklären. Grund dafür ist der Einfluss von Co auf die Bildung und die Mobilität von Versetzungen im Mischkristall. Durch seine SFE-reduzierende Wirkung führt es nicht nur indirekt dazu, dass eine höhere Anzahl von Defekten bzw. Versetzungen gebildet wird. Es bewirkt gleichzeitig, dass Versetzungen durch Suzuki-Seigerungseffekte in ihrer Bewegung behindert werden. Letzteres ist dabei der entscheidende Punkt und erklärt die starke Verfestigung bzw. die hohe Verfestigungsrate (Verfestigung pro Lastzyklus) der Legierungen des Stahls 1.4957. Einerseits führen Suzuki-Seigerungen dazu, dass Erholungsprozesse verzögert werden, da die Wahrscheinlichkeit für das Auslöschung von Versetzungen abnimmt. Zum anderen ist davon auszugehen, dass sich langsam bewegende Versetzungen nicht nur vor Hindernissen mit hoher Energie (z.B. Korngrenzen), sondern auch an Versetzungslinien oder an Kreuzungspunkten von beweglichen Versetzungen (Waldversetzungen) aufstauen [248]. Dies hat wiederum zur Folge, dass aufgestaute Versetzungen selbst als Hindernis wirken und dadurch Versetzungsquellen (Frank-Read-Quellen) [248] darstellen, aus denen neue Versetzungen entstehen. Da neben diesen intern gebildeten Versetzungen auch weiterhin infolge der tribologischen Beanspruchung von außen neue Versetzungen induziert werden, steigt die Anzahl an Versetzungen stetig an und die Bildung weiterer Versetzungsquellen wird gefördert. Die Kombination aus kontinuierlicher Erhöhung der Versetzungsdichte und geringer Versetzungsmobilität bewirkt letztlich eine kontinuierliche Erhöhung des internen Spannungszustands und hat eine signifikante Verfestigung des Werkstoffs zur Folge, die so schnell erfolgt, dass die zur Rissinitiierung kritische Spannungskonzentration bereits erreicht ist, bevor eine Spannungskompensation durch Auslöschung von Versetzungen (dynamische Erholung) stattfinden kann. Diese These wird dadurch gestützt, dass keine Anzeichen für plastisches Fließen des Werkstoffs beobachtet werden konnten. Darüber hinaus erhöht Co die Rekristallisationstemperatur [443] und bewirkt dadurch, dass dynamische Erholungs- und Rekristallisationsprozesse generell verzögert stattfinden. Es ist also anzunehmen, dass die Verfestigung bereits nach kurzen Zyklenzahlen so hoch ist, dass an Grenzflächen bzw. Versetzungsknotenpunkten ein Anriss entsteht, der bei weiterer Spannungseinbringung so lange wächst, bis stark verfestigte Bereiche im Zuge der Oszillation des Gegenkörpers aus der Probenoberfläche durch Mikrospanen oder -brechen herausgelöst werden. Sie wirken wiederum als zusätzliche Abrasivpartikel und fördern die Bildung neuer Versetzungen, was den Verfestigungsprozess beschleunigt. Der kontinuierliche Prozess aus lokaler Verfestigung und Herauslösen neuer Abrasivpartikel führt letztlich zur beobachteten Kraterbildung und erklärt das Verschleißverhalten der Matrixlegierungen des Stahls 1.4957. Dass dabei die Si-haltige Legierungsvariante 1.4957-1Si den höchsten Verschleiß aller Legierungen zeigt, erscheint in Anbetracht der Wirkung von Si auf die SFE und Versetzungsbewegung auch nachvollziehbar. Wie bereits erläutert, reduziert Si analog zu Co bei hoher Temperatur die SFE und begünstigt dadurch die Bildung von

Defekten bzw. Versetzungen. Zugleich wird für Si berichtet, dass es das Quergleiten von Versetzungen während einer plastischen Verformung behindern kann [484]. Es beeinflusst daher nicht nur durch seine MK-verfestigenden Wirkung die MKV der Matrix, sondern bestimmt analog zu Co auch dessen Verfestigungsvermögen während einer plastischen Verformung. Die Präsenz beider Elemente muss also in der Konsequenz eine höhere Verfestigung und in diesem Fall auch einen höheren Verschleiß zur Folge haben.

Die aufgestellte Theorie erklärt nicht nur das Verschleißverhalten der Legierungen des Stahls 1.4957. Aus ihr lässt sich auch eine Begründung für den geringen Verschleiß der Matrixvarianten des Stahls 5Mo-2W ableiten. Bedingt durch die höhere SFE werden im Gegensatz zu den Legierungen des Stahls 1.4957 weniger Versetzungen gebildet, die durch das Fehlen von Co zugleich eine höhere Mobilität besitzen. Dadurch besteht eine höhere Wahrscheinlichkeit, dass sich Versetzungen während der plastischen Verformung auslösen bzw. dynamische Erholungsprozesse eher stattfinden, so dass eine kontinuierlich zunehmende lokale Verfestigung der Oberfläche kompensiert wird. Die geringere Verfestigung erhöht die lokale Duktilität der tribobelasteten Gefügebereiche, was den duktilen Charakter des Furchungverschleißes der Legierungen erklärt. Eine höhere Duktilität allein begründet jedoch nicht den sehr geringen Materialabtrag der Legierungen, da nach [270] auch eine höhere thermische Entfestigung mit einem höheren Materialabtrag verbunden sein sollte. Es muss also weiterhin ein Verfestigungsmechanismus wirken, der dafür sorgt, dass trotz dynamischen Erholungsprozessen, eine gewisse Aufhärtung erhalten bleibt.

Eine hypothetische Erklärung für dieses Verhalten wäre eine durch die Bildung der dichten Subkornzonen ausgelöste lokale Feinkornhärtung, die sich infolge einer dynamischen Rekristallisation während der plastischen Verformung einstellt. Wie im Abschnitt 6.2.2 erläutert, ist eine dynamische Erholung zumeist mit einer dynamischen Rekristallisation verbunden [64], die durch die höhere Anzahl an Korngrenzen entsprechend der Hall-Petch-Beziehung eine Festigkeitssteigerung bewirken kann [505]. Das eine Rekristallisation in den Legierungen des Stahls 5Mo-2W stattgefunden hat, deutet sich in den Längsschliffaufnahmen der Legierung 5Mo-0W-0Si in Abbildung 135 f an (s. Pfeilmarkierung). Wie dort zu sehen, haben sich in der plastisch-verformten Zone unterhalb der Verschleißspur Gefügebereiche ausgebildet, welche die Präsenz von deutlich kleineren Körnern (Subkornzonen) indiziert. Sie korrelieren in ihrer Erscheinung mit denen von *Walter et al.* untersuchten plastisch-verformten Zonen des austenitischen Stahls X5CrNi18-10 [513], in denen die Autoren mit Hilfe von EBSD-Untersuchungen eine dynamische Rekristallisation während der Warmverschleißbeanspruchung bei Temperaturen oberhalb von 500 °C nachwiesen [270]. Die dichten Subkornstrukturen erhöhen nicht nur die lokale Fließspannung, sondern verringern auch das Risiko für Mikrobrechen, da Risse nicht mehr über weite Strecken propagieren können [505]. Darüber hinaus wirkt der Effekt der Feinkornhärtung in diesem Fall dauerhaft, da durch den Gegenkörper kontinuierlich neue Versetzungen induziert werden, die die dynamischen Erholungs- und Rekristallisationsprozesse „speisen“. Demnach ist also das Zusammenspiel aus dynamischer Erholung und Rekristallisation bei gleichzeitiger Feinkornhärtung dafür verantwortlich, dass sich ein annäherndes Gleichgewicht aus thermischer Entfestigung und mechanischer Verfestigung einstellt.

Abschließend gilt es nur noch zu klären, weshalb die W-haltige Variante 5Mo-2W von allen

Legierungen den geringsten Materialabtrag zeigt (s. Abbildung 133). Dieser indiziert, dass die Verfestigung durch die Feinkornhärtung höher als in der W-freien Variante ausfällt und deshalb gegenüber der thermischen Entfestigung überwiegt. Ein möglicher Grund für dieses Verhalten ist die 5-15 HV_{0,5} höhere Mikrohärtigkeit der W-haltigen Variante, die aus der W-induzierten höheren MKV resultiert (s. Abschnitt 6.2.3). Darüber hinaus wäre auch eine feinere Subkornstruktur denkbar, die sich infolge der tribologischen Belastung einstellt. Ein weiterer Effekt, der sich positiv auf die Verfestigung auswirkt, ist der Effekt der Ausscheidungshärtung. Dieser erscheint insofern nicht unrealistisch, als dass Wolfram gemäß des mittels Thermo-Calc[®] berechneten Phasendiagramms in Abbildung 127 die intermetallischen Phasen χ und σ stabilisiert und diese (unter Berücksichtigung lokaler Schwankungen in der W-Konzentration) die bei 600 °C im thermodynamischen Gleichgewicht angestrebten Phasen darstellen. Bei erster Betrachtung erscheint es jedoch fraglich, dass die Diffusionsbedingungen bei der vergleichsweise geringen Temperatur ausreichen, um in dem hier betrachteten Versuchszeitraum (≈ 2 h) eine Ausscheidungshärtung zu generieren. Da aus den Härte-Auslagerungs-Verläufen in Abbildung 91 hervorgeht, dass bei 600 °C selbst nach einer Auslagerungszeit von 100 h kein signifikanter Härtesprung erfolgt, ist anzuzweifeln, dass im Prüfzeitraum eine Ausscheidungshärtung stattgefunden hat. *Sun et al.* berichten jedoch, dass eine Warmumformung die Ausscheidung von Karbiden und intermetallischen Phasen in supraustenitischen Stählen aufgrund der höheren Anzahl an Keimstellen fördert [514]. Demnach kann sich während einer mechanischen Belastung ein dynamisches Auslagerungsverhalten einstellen, das von dem statischen (ohne äußere mechanische Belastung) abweicht. In Anbetracht dessen, dass nicht nur durch Wolfram, sondern auch durch eine Warmumformung eine dynamische Auslagerung von intermetallischen Phasen begünstigt wird, erscheint eine in-situ Ausscheidungshärtung also realistisch. Sie würde auch einen stärkeren Effekt der Feinkornhärtung erklären, da Teilchen als Hindernisse für Versetzungen während einer dynamischen Rekristallisation auch unmittelbar zur Kornfeinung beitragen.

Zur Wirkung der Elemente Co, Si und W auf die Matrixeigenschaften Stapelfehlerenergie (SFE) und Mischkristallverfestigung (MKV) und deren Zusammenhang zum Verschleißverhalten der Legierungen der Stähle 1.4957 und 5Mo-2W lassen sich also folgende Erkenntnisse und Hypothesen festhalten:

- Die Matrixvarianten des Stahls 1.4957 besitzen mit $36 \pm 2 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ (1.4957-1Si) bzw. $31 \pm 3 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ (1.4957-0Si) eine geringere SFE als die des Stahls 5Mo-2W ($45 \pm 3 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$, 5Mo-0W-0Si; $43 \pm 2 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$, 5Mo-2W-0Si). Co reduziert die SFE, während W keinen messbaren Einfluss ausübt. Für Si deutet sich ein nicht-monotoner Effekt in Abhängigkeit der Temperatur an.
- Als MK-verfestigendes Element hat W die stärkste, Si eine leichte und Co keine messbare Wirkung. Der Mechanismus der MKV ist im gesamten Temperaturbereich von RT bis 800 °C wirksam.
- Co und Si haben durch ihre SFE-reduzierende Wirkung einen positiven Einfluss auf das Verfestigungsvermögen des Stahls 1.4957, bewirken jedoch gleichzeitig eine Verringerung der Versetzungsmobilität bei erhöhter Temperatur. Die sich dadurch ergebende hohe Verfestigungsrate beschleunigt die Initiierung von Mikrorissen, die das frühzeitige Fragmentieren von verfestigten Triboschichten einleiten.

- Der hohe Verschleißwiderstand der Matrix des Stahls 5Mo-2W resultiert aus dem Zusammenspiel einer geringeren Versetzungsdichte (bedingt durch eine höhere SFE), dynamischen Erholungs- und Rekristallisationsprozessen und der Ausbildung von verfestigten Subkornzonen unterhalb der tribobelasteten Oberfläche. Das gute Verhältnis aus lokaler Verfestigung und Verformungsfähigkeit begünstigt das Auftreten von duktilem Furchungverschleiß und bewirkt einen vergleichsweise geringen Materialabtrag.
- Eine niedrigere SFE wirkt sich positiv auf das Verfestigungspotenzial von kfz-Matrices aus, korreliert jedoch nicht zwangsläufig mit einem höheren Widerstand gegen Abrasion von Fe-Basislegierungen bei erhöhter Temperatur.
- Die SFE-Berechnung ist unter Verwendung der CALPHAD-Methode nur bedingt als Entwicklungskriterium für verschleißbeständige superaustenitische Stähle geeignet. Unsicherheiten von thermodynamischen Parametern in der Datenbank (hier: TCFE7.1) und in der Grenzflächenenergie erschweren die Prognose der SFE. Über die röntgenographische Bestimmung kristallographischer Parameter gemäß des Ansatzes nach *Reed und Schramm* können realistische SFE (bei RT) ermittelt werden. Sie können als Basis zur Abschätzung der SFE bei erhöhter Temperatur über den Ansatz nach *Olson und Cohen* genutzt werden.

6.2.4 Werkstofftechnische Bewertung der Legierungsentwicklung und Folgerungen für die Praxis

Auf Basis der Ergebnisse dieser Arbeit kann festgehalten werden, dass die neu entwickelte Legierung 5Mo-2W (Fe-22Cr-25Ni-5Mo-2Nb-2W-0,45(C+N)) vergleichbare und zum Teil bessere mechanische und tribologische Eigenschaften bei erhöhter Temperatur (600 °C bis 800 °C) als der kommerzielle Stahlguss 1.4957 (GX15CrNiCo-21-20-20) aufweist. Aus werkstofftechnischer Sicht stellen die außerordentlich hohe Härte von 318 ± 3 HV10 (PH750) bzw. 284 ± 5 HV10 (PH820), die hohe Warmfestigkeit ($R_m \approx 530-550$ MPa, $R_{p0,2} \approx 385-410$ MPa, bis 700 °C) sowie der geringere Materialabtrag unter abrasiver Belastung wesentliche Verbesserungen gegenüber dem Stahl 1.4957 dar. Die Einstellung einer Sigma- und Laves-Phasen-Verfestigung der Matrix bei gleichzeitig disperser Verteilung von extrem harten MX-Ausscheidungen ermöglicht eine sehr gute Kombination aus hoher Härte, Festigkeit und Verschleißbeständigkeit. Gerade dieses Eigenschaftsprofil macht ihn zu einem vielseitig einsetzbaren Werkstoff und stellt ihn auch als eine potenzielle Alternative zu anderen gängigen hochwarmfesten und hitzebeständigen Stahlgusslegierungen, wie bspw. HK-40 (Fe-25Cr-20Ni-(0,20-0,60)C) oder HP-45 (Fe-25Cr-35Ni-(0,35-0,75)C) [26, 515] dar. Sie werden gegenwärtig als Konstruktionswerkstoff bspw. im Motoren- und Anlagenbau, in der (petro-)chemischen Industrie oder in der Luft- und Raumfahrtindustrie eingesetzt, weswegen der Stahl 5Mo-2W prinzipiell in diesen Bereichen einsetzbar erscheint [26, 246]. Aufgrund seiner hohen Härte und guten Verschleißigenschaften ist er jedoch besonders für Anwendungen geeignet, bei denen ein hoher Widerstand gegen Abrasion bzw. Furchungverschleiß des Bauteils gefordert ist. Wenngleich er Schwächen in Bezug auf die Kriechfestigkeit gegenüber dem Stahl 1.4957 zeigt, so verschiebt er durch seine um ca. den Faktor 1,4 höhere Zeitstandfestigkeit ein Versagen des Werkstoffs zu deutlich längeren Zeiten, was sich je nach Anforderungsprofil des Bauteils ebenfalls positiv auf dessen Lebensdauer auswirken kann.

Bei einem langzeitigen Einsatz bei erhöhter Temperatur ($> 750\text{ °C}$) ist allerdings aufgrund der verstärkten Ausscheidung der σ -Phase mit einer Abnahme der Hochtemperatur-Oxidationsbeständigkeit zu rechnen, weshalb stark oxidierende Atmosphären möglicherweise die mechanischen Eigenschaften herabsetzen können. Gleiches gilt für schwefelhaltige Atmosphären, die durch ihre aggressive Wirkung ebenfalls einen stärkeren Materialabtrag durch Oxidation begünstigen. Eine genaue Aussage bezüglich der Hochtemperatur-Oxidationsbeständigkeit beider Werkstoffe kann jedoch auf Basis der Ergebnisse nicht getroffen werden, da sie nicht im Fokus dieser Arbeit lag. Aus dem Feldversuch lässt sich allerdings ableiten, dass im Falle eines Einsatzes im unteren Temperaturniveau (600 °C) auch bei langzeitiger thermischer Belastung eine ausreichende Beständigkeit gegen Hochtemperatur-Oxidation gegeben ist, da eine längere Lebensdauer ohne Einbußen in der Verschleißbeständigkeit erzielt werden konnte. Der Stahl 5Mo-2W erlaubt also nicht nur eine Minimierung von aufwändigen Instandhaltungsmaßnahmen, sondern ermöglicht auch die Einsparung von Energie, Material und Rohstoffen während der Produktion. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass der Stahl 5Mo-2W auch bei einer Herstellung als Verbundguss seine hohe Härte beibehält, so dass auch die Oberflächeneigenschaften von Stahlgüten mit geringerem Legierungsanteil verbessert werden können. So ist davon auszugehen, dass der Stahl 5Mo-2W im unteren bis mittleren Temperaturbereich (600 °C bis 700 °C) durch seine sehr guten mechanischen und tribologischen Eigenschaften bei gleichzeitig ausreichender Oxidationsbeständigkeit eine Lebensdauerverlängerung gegenüber gegenwärtig eingesetzten Stählen erzielen kann. Eine gute Kombination aus Härte, Festigkeit und Verschleißbeständigkeit wird im Zustand nach konventioneller Auslagerung bei 820 °C für 4 h erzielt (PH820). Sollten höhere Anforderungen an die Härte gestellt werden, so lässt sich diese durch Auslagern bei 750 °C für 24 h (PH750) um $30\text{--}35\text{ HV}_{10}$ auf maximal $318 \pm 3\text{ HV}_{10}$ steigern. Hierbei gilt es allerdings zu beachten, dass die höhere Härte mit einer abnehmenden Festigkeit einhergeht, was im Falle einer starken abrasiven Belastung nach längeren Zeiten (bei 750 °C) zu einer Verschlechterung des Verschleißwiderstands führen kann. Aus diesem Grund sollte die Auslagerungsbehandlung zur Einstellung der mechanischen Eigenschaften immer im Kontext des Belastungsprofils und der Umgebungsbedingungen (wie bspw. der Atmosphäre und des Tribosystems) des Bauteils definiert werden.

6.3 Gesamtbewertung der Werkstoffkonzepte unter dem Aspekt der Ressourceneffizienz

Ziel dieser Arbeit war es, durch eine gezielte Werkstoffoptimierung den Einsatz natürlicher Ressourcen wie Energie und Rohstoffe in hochlegierten Stählen für Nieder- und Hochtemperaturanwendungen zu minimieren und so einen Beitrag zur nachhaltigen Ressourcennutzung zu leisten. Die neu entwickelten Stähle GX30 und 5Mo-2W ermöglichen durch ihre verbesserten Materialeigenschaften eine Verlängerung der Lebensdauer von Werkzeugen oder Bauteilen und bieten daher grundsätzlich die Möglichkeit eines geringeren zu leistenden Energie- und Materialeinsatzes bei der Werkstoffherstellung. Darüber hinaus bietet der Stahl 5Mo-2W durch den vergleichsweise geringen Wolframgehalt und den vollständigen Verzicht von Kobalt die Möglichkeit, $0,5\text{--}1\text{ Ma.-% W}$ und $19\text{--}21\text{ Ma.-% Co}$ (bezogen auf den Stahl 1.4957) an versorgungskritischen Elemente einzusparen, wodurch er einen direkten Beitrag zur Schonung endlicher Rohstoffressourcen leistet. Entsprechend des geringen bzw. vergleichbaren Kriti-

kalitätsfaktors gegenüber den Stählen GX40 und 1.4957 (s. Abschnitt 3.3) besteht für sie zudem ein geringeres potenzielles Versorgungsrisiko, wodurch sie auch zur Unabhängigkeit der EU von strategischen Elementen beitragen.

An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass der Beitrag einer Werkstoffentwicklung zur nachhaltigen Schonung von natürlichen Ressourcen nicht eindimensional auf Basis des Anteils strategischer bzw. versorgungskritischer Elemente eines Landes in einer Legierung getroffen werden kann. Zwar lässt sich das Versorgungsrisiko eines Werkstoffs für ein bestimmtes Land oder eine Region durch Änderung der Legierungskomposition reduzieren, jedoch geht diese nicht zwangsläufig mit einem geringeren Ressourcenverbrauch einher, da die Substitution von kritischen Elementen zumeist auf Kosten eines steigenden Anteils anderer Elemente geht. So enthalten beide Neuentwicklungen (GX30 und 5Mo-2W) weiterhin kritische Elemente wie W, Nb [58, 516, 517] oder Mo, für das ebenfalls ein hohes Versorgungsrisiko (für den Produktionsstandort Deutschland) vorhergesagt wird [60]. Im Sinne eines nachhaltigen Ressourcenverbrauchs ist allerdings nicht allein der Rohstoffeinsatz ausschlaggebend. Vielmehr muss im Kontext einer Nachhaltigkeitsbewertung die Energiebilanz der gesamten Wertschöpfungskette inklusive der Herstellung, des Einsatzes und der Entsorgung bzw. Rezyklierung der Legierung im Rahmen einer Kreislaufwirtschaft betrachtet werden [42]. Eine ganzheitlichere Bewertungsmethode stellt die Ermittlung von Umweltauswirkungen anhand von CO₂-Emissionswerten bei der Legierungsherstellung dar. Diese lassen sich auf Basis sogenannter CO₂-Äquivalente einzelner Elemente quantifizieren, welche in Materialdatenbanken wie bspw. Ecoinvent [518] hinterlegt sind. Das CO₂-Äquivalent definiert sich als ein CO₂-bezogenes Treibhausgaspotenzial und beschreibt die bei der Primärproduktion (Reduktion des Roherzes) von 1 kg Material freiwerdende Menge CO₂ [519]. Sie können also als ein elementspezifischer CO₂-Fußabdruck verstanden werden. Die Materialdatenbank CES Selector fasst diese für wesentliche Elemente des Periodensystems zusammen [518–520]. Tabelle 52 zeigt die daraus entnommenen CO₂-Fußabdrücke für die hier betrachteten Elemente. Auf Basis der elementspezifischen CO₂-Fußabdrücke kann also (analog zum Kritikalitätsfaktor) ein Emissionsparameter (EP) gemäß Gleichung 6.6 eingeführt werden:

$$EP_{CO_2,i} = \sum CO_2-FP_j \cdot c_j \quad (6.6)$$

Der CO₂-Emissionsparameter einer Legierung i ($EP_{CO_2,i}$) ergibt sich demnach aus der Summe der Einzelprodukte des CO₂-Fußabdrucks (engl. CO₂-footprint, CO₂-FP) und der Konzentration eines Elementes (in Ma.-%) in einer Legierung j (c_j). Daraus ergeben sich unter Berücksichtigung der in Tabelle 52 aufgeführten CO₂-FP-Mittelwerte der Elemente und der globalen Zusammensetzung (s. Tabelle 10) für die Referenzstähle GX20, GX40 und 1.4957 sowie für die neu entwickelten Legierungen GX30 und 5Mo-2W $EP_{CO_2,i}$ -Faktoren von $505 \frac{kg_{CO_2}}{kg}$ (GX20), $520 \frac{kg_{CO_2}}{kg}$ (GX40, GX30), $1096 \frac{kg_{CO_2}}{kg}$ (1.4957) und $1186 \frac{kg_{CO_2}}{kg}$ (5Mo-2W). Gemäß dieser Werte wird bei der Produktion des Stahls GX20 die geringste und bei dem Stahl 5Mo-2W die höchste CO₂-Menge emittiert. Bei den Stählen GX30 und GX40 fällt hingegen ein vergleichbarer Anteil an. Der Umstand, dass bei der Produktion des Stahls 5Mo-2W 90 kg mehr CO₂ pro kg Material emittiert werden als im Stahl 1.4957, lässt sich mit dessen höheren Nb-Gehalt erklären. Wie aus Tabelle 52 zu entnehmen, ist die Primärproduktion von Nb mit einem mittleren CO₂-Fußabdruck von $123 \frac{kg_{CO_2}}{kg}$ deutlich CO₂-intensiver als bspw. die von Co mit $8,31 \frac{kg_{CO_2}}{kg}$, weswegen selbst eine minimale Erhöhung des Nb-Gehaltes einen starken Einfluss

auf den Emissionsparameter hat.

Aus den $EP_{CO_2,i}$ -Faktoren ließe sich also schlussfolgern, dass der neu entwickelte Stahl 5Mo-2W zwar eine Schonung von kritischen Rohstoffen erlaubt, seine Produktion aber mit höheren CO_2 -Emission verbunden ist und deshalb sein Einsatz unter ökologischen Gesichtspunkten eher kontraproduktiv wäre. An dieser Stelle muss berücksichtigt werden, dass auch der Emissionsparameter nur die Summe der bei der Primärproduktion anfallenden Emissionen darstellt. Er gibt also nur einen Teil der CO_2 -Bilanz eines Produkts wider. Die zur Instandsetzung anfallenden Energiebeträge und die damit einhergehenden Emissionen werden hierbei gänzlich vernachlässigt, spielen aber auch eine wichtige Rolle bei der Bewertung der Energiebilanz eines Produkts [50]. Auch dass für die Stahlherstellung nicht ausschließlich primär hergestellte Rohstoffe, sondern ein beträchtlicher Anteil an recycelbaren Sekundärrohstoffen (Schrott) eingesetzt wird [144], wirkt sich positiv auf die CO_2 -Bilanz von Fe-Basislegierungen aus und muss bei der Bilanzierung berücksichtigt werden. Vor diesem Hintergrund erscheinen weniger die bei der Primärproduktion anfallenden Emissionen, sondern eher die aus der Lebensdauerverlängerung resultierenden Emissionseinsparungen das entscheidendere Kriterium für die Bewertung einer Legierung im Hinblick auf ihren Beitrag zur Ressourcenschonung zu sein. Die Prognose der Lebensdauer von Bauteilen ist allerdings äußerst komplex und hängt als Systemgröße von vielen Faktoren ab, was einfache Abschätzung der Lebensdauer auf Basis von Literaturdaten nur sehr schwer möglich macht. Es erscheint dennoch grundsätzlich plausibel, dass eine Lebensdauerverlängerung und der damit verbundene größere technische Nutzen eines Produkts mit einer positiveren Energiebilanz (und folglich auch mit geringeren CO_2 -Emissionen) einhergeht, da gemäß Gleichung 2.1 bei gleichem oder größerem technischen Nutzen ein geringerer Ressourcenaufwand aufzubringen ist. Es ist also davon auszugehen, dass der Einsatz der neu entwickelten Legierungen mit einer Minimierung des Energiebedarfs bei der Werkstoffproduktion und folglich mit geringeren CO_2 -Emissionen einhergeht.

Der Aspekt der Umweltauswirkungen stellt einen Blickwinkel der Nachhaltigkeitsbewertung einer Legierung dar. Ein anderer ergibt sich aus der Betrachtung des Potenzials für zukünftige technische Anwendungen. In diesem Kontext weisen beide Neuentwicklungen (und speziell der Stahl 5Mo-2W) weitere wichtige Vorteile gegenüber den bisher vorhandenen Legierungen auf, die ebenfalls genannt werden sollen. Da der Stahl 5Mo-2W auch im Verbund mit einer Legierung mit geringerem Legierungsanteil seine sehr guten Eigenschaften beibehält, erlaubt er prinzipiell eine Steigerung der Materialeffizienz bisheriger Produkte, da weniger Material produziert werden muss, um eine Eigenschaftsverbesserung zu erzielen [50]. Auch dadurch können Rohstoffe geschont und Energie bei der Produktion eingespart werden, was sich im Umkehrschluss wieder positiv auf die CO_2 -Bilanz auswirkt [50]. Darüber hinaus erlaubt er durch seinen vollständigen Verzicht des Elementes Kobalt, dass dieses im größeren Umfang für die Weiterentwicklung zukünftiger Schlüsseltechnologien (z.B. Batterien für die Elektromobilität [521, 522]) zur Verfügung steht. Vor diesem Hintergrund lässt sich festhalten, dass die im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelten Legierungen nicht nur aufgrund ihrer verbesserten Materialeigenschaften und der Einsparung versorgungskritischer Rohstoffe eine sehr gute Alternative zu gegenwärtig existierenden Stählen darstellen. Durch die Steigerung der Materialeffizienz von Bauteilen und der Schonung versorgungskritischer Elemente fördern sie den technologischen Fortschritt und leisten so auch indirekt einen Beitrag zur Minimierung von klimaschädlichen CO_2 -Emissionen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Das übergeordnete Ziel der vorliegenden Arbeit war die Weiterentwicklung von hochlegierten Stählen unter Berücksichtigung einer Steigerung der Ressourceneffizienz. So galt es neue Werkstoffkonzepte zu entwickeln, die einerseits durch ihre optimierte Legierungszusammensetzung und andererseits durch ihre verbesserten Werkstoffeigenschaften zu einem effizienteren und nachhaltigeren Verbrauch endlicher Ressourcen beitragen. Zu diesem Zweck wurde im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe thermodynamischer Berechnungen auf Basis der CALPHAD-Methode ein neues Werkstoffkonzept für einen nichtrostenden martensitischen und einen hochwarmfesten austenitischen Stahlguss erarbeitet, welche beide den gestellten Anforderungen gerecht werden. Sie konnten im industriellen Maßstab hergestellt und zu Demonstratorbauteilen verarbeitet werden, die zur Evaluation der Betriebseigenschaften im Rahmen eines Feldversuchs für sechs Monate unter Realbedingungen getestet wurden. Aufgrund der unterschiedlichen Zielsetzungen werden die zu den beiden Stahlewicklungen erarbeiteten Ergebnisse nachfolgend getrennt zusammengefasst.

7.1 Nichtrostende martensitische Stähle

Ziel dieses Teilaspektes der Arbeit war die Verbesserung der Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit von nichtrostendem martensitischen Stahlguss vor dem Hintergrund einer potenziellen Anwendung in der Lebensmittelindustrie ($T < 300\text{ °C}$). Die zentrale Herausforderung bestand in der Einstellung eines martensitischen Gefüges, welches bei einer ausreichenden Härte eine Steigerung der Zähigkeit, Dauerschwingfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit gegenüber den kommerziellen Stählen GX20CrN14 und GX40CrMoN16-1 gewährleistet. Dafür wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Legierung auf Basis des Systems Fe-Cr-Mo-Ni-(C+N) sowie eine neuartige zweistufige Austenitisierungsbehandlung (ZSA) erarbeitet. Die ZSA diente dazu, der in hoch CrMo-haltigen Stahlguss mit steigender Austenitisierungstemperatur zunehmenden Gefahr von δ -Ferrit durch eine in-situ Umwandlung $\delta \rightarrow \gamma$ während der Austenitisierung entgegenwirken. Für die Definition geeigneter Austenitisierungstemperaturen wurde ein bekannter Ansatz zur Berechnung von lokalen Phasengleichgewichten und Eigenschaftsverteilungsschaubildern (engl. Property Distribution Maps, PDM) angewendet und weiterentwickelt. Diesbezüglich sollte auch geklärt werden, inwiefern diese Methodik zur Vorhersage von Schlüsseleigenschaften (Härtbarkeit, Zähigkeit und Korrosionsbeständigkeit) für die Gruppe der nichtrostenden martensitischen Stähle geeignet ist.

Bewertung der Legierungsentwicklung unter dem Aspekt der Ressourceneffizienz

Auf Basis der technologischen Eigenschaften des entwickelten Legierungskonzepts GX30CrMoNiN14-3-1 (GX30) lassen sich unter dem Aspekt der Ressourceneffizienz folgende wesentlichen Erkenntnisse festhalten:

- Der entwickelte Stahl bietet in Kombination mit der ZSA neben einer ausreichenden Härte, eine signifikante Verbesserung der Schlagzähigkeit und Dauerschwingfestigkeit bei gleichzeitig höherer Beständigkeit gegen Lochkorrosion (in chloridhaltiger Umgebung) gegenüber den kommerziellen Stählen GX20CrN14 und GX40CrMoN16-1.
- Das verbesserte Eigenschaftsprofil des Stahls GX30 gewährleistet einen höheren Verschleißwiderstand unter zyklischer mechanisch tribo-korrosiver Belastung und ermöglicht eine Standzeiterhöhung von Schneidwerkzeugen in der Lebensmittelindustrie. Durch die gesteigerte Materialeffizienz können kostenintensive Instandhaltungsmaßnahmen zu längeren Zeiten verschoben und Ressourcen geschont werden.

Einfluss von Mikroseigerungen auf die globalen und lokalen Werkstoffeigenschaften

Die sehr guten mechanischen und chemischen Eigenschaften des Stahls GX30 lassen sich auf die Abwesenheit von eutektischen Korngrenzkarbiden und δ -Ferrit sowie auf die Präsenz von Restaustenit (RA) in der martensitischen Matrix zurückführen. Dieser resultiert aus der vollständigen Auflösung von eutektischen CrMo-reichen Karbiden ($M_{23}C_6$, M_6C) während der Austenitisierung, die sich seigerungsbedingt zum Ende der Erstarrung ausscheiden. Ihre Auflösung begünstigt die Bildung von δ -Ferrit bei hoher Austenitisierungstemperatur, der jedoch über die ZSA in-situ in Austenit rückumgewandelt werden kann. Die ZSA ist der entscheidende Faktor für die Gefügeeigenschaften des Stahls GX30 und stellt einen neuartigen Ansatz zur Vermeidung von δ -Ferrit in hoch CrMo-legierten Stählen dar. Sie konnte im Rahmen dieser Arbeit unter Laborbedingungen entwickelt und erfolgreich in die industrielle Anwendung überführt werden. Zum Einfluss der ZSA auf die Mikrostruktur und die Eigenschaften des Stahls GX30 sind folgende Erkenntnisse festzuhalten:

- Eine karbid- und ferritfreie martensitische Matrix lässt sich durch eine Austenitisierung bei $T_{AUS_1} = 1200 \text{ °C}$ für 30 min mit einer nachgelagerten Ofenabkühlung auf eine zweite Austenitisierungsstufe bei $T_{AUS_2} = 1100 \text{ °C}$ für 1 h einstellen. So konnten $7 \pm 1 \text{ Vol.-%}$ δ -Ferrit nahezu vollständig in-situ in Austenit rückumgewandelt werden. Das Härten sollte mit einer Abkühlgeschwindigkeit bzw. $t_{8/5}$ -Zeit $\leq 82 \text{ s}$ stattfinden. Langsamere Abkühlungsraten erhöhen das Risiko für eine unerwünschte Wiederausscheidung von Korngrenzkarbiden in der Abkühlphase, welche die Festigkeit des Stahls stark herabsetzen.
- Lokale Konzentrationserhöhungen der Elemente Cr und Mo in den Seigerungsbereichen (interdendritischer Raum) wirken sich positiv auf die Beständigkeit gegen Lochkorrosion aus, verschieben jedoch die lokale M_S -Temperatur des Austenits zu tiefen Temperaturen ($M_S < -80 \text{ °C}$). Dies bedingt die Präsenz von thermisch stabilen RA-Inseln im Zustand nach dem Tiefkühlen. Aufgrund dessen sollte zur Sicherstellung einer ausreichend hohen Härte (600-630 HV10) das Anlassen bei Temperaturen $\leq 220 \text{ °C}$ erfolgen.

- RA-Inseln erhöhen die Duktilität und neigen während einer plastischen Verformung partiell zur verformungsinduzierten Umwandlung in Martensit (TRIP-Mechanismus). Dies bewirkt eine signifikante Steigerung der Schlagzähigkeit und wirkt sich positiv auf die Verschleißbeständigkeit des Stahls aus.
- Die vollständige Rückumwandlung $\delta \rightarrow \gamma$ wird durch die Bildung feiner Nanoausscheidungen entlang der Grenzfläche δ/γ verhindert. Ihre Ausscheidung resultiert aus einer lokalen Konzentrationserhöhung der interstitiell gelösten Elemente Kohlenstoff und Stickstoff im Bereich des δ -Ferrit und findet innerhalb der zweiten Austenitisierungsstufe (T_{AUS_2}) statt.

Eignung lokaler Eigenschaftsberechnungen für die Werkstoffentwicklung

Mit der Erstellung von PDM zur Solvustemperatur von Karbiden, zur M_S -Temperatur sowie zur PREN konnte ein vielversprechender Ansatz für die Vorhersage lokaler Werkstoffeigenschaften weiterentwickelt werden. So gelang es die Karbidauflösung, den Beginn der martensitischen Umwandlung sowie die Beständigkeit gegen Lochkorrosion orts- und konzentrationsabhängig mit hoher Präzision valide zu quantifizieren. Dies ermöglichte die Definition werkstoffspezifischer Austenitisierungstemperaturen und letztlich die Entwicklung der ZSA. In diesem Zusammenhang können folgende Schlussfolgerungen festgehalten werden:

- Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen auf Basis der globalen chemischen Zusammensetzung können für hochlegierten Stahlguss nur bedingt zur Abschätzung der Karbidauflösung herangezogen werden. Mikroseigerungen, insbesondere der Legierungselemente Cr und Mo, beeinflussen das lokale Phasenumwandlungsverhalten und erhöhen die lokale Solvustemperatur eutektischer Karbide um 100-150 K .
- Lokale Gleichgewichtsberechnungen erlauben gegenüber globalen eine präzise Vorhersage von Solvus- bzw. Phasenübergangstemperaturen. Die Berechnung von Matrixumwandlungen setzt die Kenntnis der lokalen Konzentration interstitiell gelöster Elemente voraus. Sie lässt sich über Diffusionsrechnungen (z.B. mittels DICTRA[®]) näherungsweise abschätzen.
- Globale Eigenschaften, wie die Härtebarkeit und Korrosionsbeständigkeit, können über PDM zur lokalen M_S -Temperatur und zur PREN unter Annahme des globalen C+N-Gehaltes ermittelt werden. Zur Berechnung der M_S -Temperatur liefert die stickstoffmodifizierte Formel nach *Andrews* für die Praxisanwendung eine ausreichende Übereinstimmung von Experiment und Berechnung.
- PDM bieten die Möglichkeit, bei vergleichsweise geringem experimentellen Aufwand, lokale und globale Eigenschaften präzise vorherzusagen. Dies erlaubt ein gezieltes Legierungs- und Wärmebehandlungsdesign und trägt ebenfalls zur Steigerung der Ressourceneffizienz bei.

Ausblick

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit ergeben sich weitere technologische und wissenschaftliche Fragestellungen, welche im Rahmen zukünftiger Forschungsvorhaben untersucht werden sollten. Dazu

zählen zum einen die legierungstechnische Optimierung des Stahls GX30 im Hinblick auf seine Härte. Wenngleich das Härteniveau des Stahls prinzipiell den in dieser Arbeit gestellten Anforderungen gerecht wird, so könnte es für höher verschleißbeanspruchte Werkzeuge unter Umständen nicht ausreichen, um einen adäquaten Verschleißwiderstand des Stahls zu gewährleisten. Aus diesem Grund sollte eine legierungstechnische Minimierung von Mikroseigerungen über die Verringerung des Seigerungsgrads forciert werden, die sich mit Hilfe von Erstarrungssimulationen gemäß des Scheil-Modells in Thermo-Calc[®] abbilden lässt. Als Entwicklungskriterium könnte dabei die M_S -Temperatur-Differenz entsprechend der stickstoffmodifizierten Formeln nach *Andrews* dienen. Dadurch könnte die Legierung derart modifiziert werden, dass die M_S -Temperatur-Differenz zwischen dem zuerst und zuletzt erstarrten Keim möglichst gering ist und dadurch ein nahezu „homogener“ Austenit ohne Karbidausscheidungen nach der Erstarrung angestrebt wird. Dieses Ziel lässt sich voraussichtlich durch eine leichte Absenkung des Kohlenstoffgehaltes erreichen, wobei dies die Gefahr einer unzureichenden Aufhärtung birgt. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Absenkung des Chromgehaltes von 14 Ma.-% auf 12-13 Ma.-% bei gleichbleibenden Gehalten der Elemente C, N, Ni und Mo. Hierbei ist anzunehmen, dass bei ausreichender Korrosionsbeständigkeit das homogene Austenitgebiet groß genug ist, um eine δ -Ferritbildung zu vermeiden. In diesem Fall, sollte bereits über eine konventionell einfache Austenitisierung die Einstellung eines vollmartensitischen Gefüges gegeben sein. Einbußen in der Schlagzähigkeit, die sich durch die nicht-vorhandenen RA-Inseln ergeben, könnten gegebenenfalls über eine Kornfeinung kompensiert werden. Sie lässt sich durch minimale Zugaben von MX-Bildnern, wie zum Beispiel Titan oder Niob, erzielen, wobei unter dem Gesichtspunkt der Ressourcenkritikalität die Verwendung von Titan vorzuziehen ist (s. Abbildung 2)

Aus wissenschaftlicher Perspektive stellen neben der werkstofftechnischen Optimierung des Stahls GX30, der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Kinetik der δ/γ -Umwandlung zwischen den isothermen Haltestufen der ZSA sowie die beobachtete Bildung von Nanoausscheidungen als Folge der Rückumwandlung von δ -Ferrit in Austenit wissenschaftliche Fragestellungen dar, welche im Rahmen nachfolgender Arbeiten erforscht werden sollten. Im Kontext der Bildung von Nanoausscheidungen gilt es dabei die aufgestellte Bildungstheorie über die gezielte Untersuchung dieser Teilchen mit Hilfe hochauflösender Charakterisierungstechniken wie zum Beispiel über Kikuchi-Beugungsexperimente (engl. Electron Backscatter Diffraction, EBSD) und/oder über Atomsonden-Untersuchungen zu validieren. Im Hinblick auf den Ansatz zur Berechnung lokaler Eigenschaften ist ferner die Verknüpfung zwischen Diffusions- und Gleichgewichtsberechnungen zu forcieren, so dass zukünftig auch lokale Umwandlungsprozesse der Matrix in Form von PDM dargestellt werden können.

7.2 Hochwarmfeste austenitische Stähle

In diesem Teilbereich der Arbeit lag das Ziel in der Verbesserung der mechanischen und tribologischen Eigenschaften von hochwarmfesten austenitischen Stahlguss, wobei hier verstärkt die Schonung von versorgungskritischen Rohstoffen fokussiert wurde. So galt es eine Legierung zu entwickeln, die gegenüber dem hoch kobalthaltigen Stahlguss 1.4957 (GX15CrNiCo21-20-20) eine mindestens vergleichbare Härte, Festigkeit, Kriech- und Verschleißbeständigkeit erreicht und gleichzeitig eine Einsparung der Elemente Kobalt und Wolfram erlaubt. Dafür erfolgte im Rahmen dieser Arbeit die Entwicklung eines neuen Werkstoffkonzeptes (5Mo-2W) auf Basis des Systems Fe-Cr-Ni-Mo-Nb-W-(C+N), das vergleichend zum Stahl 1.4957 im Hinblick auf die Mikrostruktur und die mechanisch-tribologischen Eigenschaften bei erhöhter Temperatur (600 °C bis 800 °C) charakterisiert wurde. Darüber hinaus erfolgten grundlegende Untersuchungen zum Einfluss der Elemente Kobalt, Wolfram und Silizium auf metallphysikalische Eigenschaften der austenitischen Matrix, wie die Stapelfehlerenergie (SFE) und der Mischkristallverfestigung (MKV), die in einen Zusammenhang mit dem globalen Verschleißwiderstand bei erhöhter Temperatur (600 °C) gebracht wurden.

Bewertung der Legierungsentwicklung unter dem Aspekt der Ressourceneffizienz

Unter dem Aspekt der Ressourceneffizienz sind auf Basis der ermittelten technologischen Eigenschaften des neu entwickelten Stahls 5Mo-2W folgende Erkenntnisse festzuhalten:

- Der neu entwickelte Stahl 5Mo-2W weist gegenüber dem kommerziellen Stahl 1.4957 vergleichbare bis bessere mechanische und tribologische Eigenschaften (Härte, Festigkeit und Verschleißbeständigkeit) bei Temperaturen zwischen 600 °C und 800 °C auf. Diese bleiben auch in einem Verbund mit einer Stahlgüte mit geringerem Legierungsgehalt bestehen. Die Kombination aus verbesserten Werkstoffeigenschaften und geringerem Legierungseinsatz steigert die Material- und Ressourceneffizienz und trägt direkt zur Schonung von Ressourcen bei.
- Durch seinen geringeren Wolframgehalt und den vollständigen Verzicht auf Kobalt bietet der Stahl 5Mo-2W die Möglichkeit, 0,5-1,0 Ma.-% W und 18,5-21,0 Ma.-% Co (bezogen auf den Stahl 1.4957) einzusparen.
- Ein geringer Verbrauch an Kobalt und Wolfram in der Werkstoffverarbeitung/-anwendung erlaubt eine effizientere und nachhaltigere Nutzung dieser Elemente für zukünftige Schlüsseltechnologien (z.B. Batterien für die Elektromobilität) und trägt darüber hinaus zur Unabhängigkeit der EU von strategischen Rohstoffen bei.

Einfluss der Mikrostruktur auf mechanisch-tribologische Eigenschaften

Die sehr guten Werkstoffeigenschaften des Stahls 5Mo-2W lassen sich auf mikrostruktureller Ebene auf die gute Kombination aus dispers-verteilten primären Nb(C,N)-Karbonitriden (MX), einen geringen Anteil eutektischer Korngrenzkarbid (M₂₃C₆, M₆(C, N)) sowie eine aushärtende Matrix zurückführen, welche bei erhöhter Temperatur eine gute Verfestigung gewährleistet. Die Ausscheidungshärtung wird primär durch fein-dispers verteilte Ausscheidungen der intermetallischen Phasen Laves (η), Sigma

(σ) und Chi (χ) generiert, die sich während einer Auslagerung bei Temperaturen zwischen 750-820 °C und Zeiten von 4 h bis 24 h in der Matrix bilden. Zum Einfluss der Wärmebehandlung auf die Mikrostruktur und die mechanischen Eigenschaften des Stahls 5Mo-2W bleibt festzuhalten:

- Eine gute Kombination aus Härte, Festigkeit und Zeitstandfestigkeit wird durch ein Lösungs-glühen (1200 °C/1 h/Wasserabschreckung) und Auslagern bei 820 °C für 4 h erreicht. Durch Absenken der Auslagerungstemperatur auf 750 °C und Verlängerung der Haltezeit auf 24 h kann ein Härtemaximum eingestellt werden, das jedoch zu Lasten der Festigkeit geht.
- Durch die Kombination einer η - und σ -Phasen-Verfestigung der Matrix wird auch nach langer thermischer Belastung (750 °C/1000 h) eine hohe Härte und Festigkeit sichergestellt. Die Ausscheidung der σ -Phase mit plattenförmiger Ausprägung kann zur Steigerung der Festigkeit beitragen, sofern sie in der Matrix und nicht entlang von Korngrenzen stattfindet.
- Der Kriechwiderstand korreliert nicht mit der Zeitstandfestigkeit. Der Kriechwiderstand wird durch die Matrixeigenschaften (Ausscheidungsdichte und -größe, Stapelfehlerenergie, Mischkristallverfestigung) bestimmt, während die Zeitstandfestigkeit von der Grenzflächenfestigkeit der Korngrenzen abhängt. Grobe eutektische Karbidnetzwerke (wie im Stahl 1.4957) bewirken auch bei einem hohen Kriechwiderstand ein frühzeitiges Versagen des Werkstoffs und verringern die Zeitstandfestigkeit signifikant.
- Der Widerstand gegen abrasiven Warmverschleiß korreliert mit der Zeitstandfestigkeit und wird maßgeblich von Karbidnetzwerken bestimmt. Grobe eutektische Karbide fördern unter zyklischer abrasiver Belastung die Ausbildung stark-verfestigter Triboschichten, die bei gleichzeitig hoher Verfestigung der Matrix zum Mikrobrechen neigen. Dies begünstigt die Kraterbildung und hat einen hohen Verschleißabtrag zur Folge.

Einfluss von Legierungselementen auf die Eigenschaften der kfz-Matrix

Die Untersuchungen zu den Matrixeigenschaften befassten sich mit dem Einfluss der Elemente Kobalt, Wolfram und Silizium auf metallphysikalische Parameter wie die Stapelfehlerenergie (SFE) und die Mischkristallverfestigung (MKV) in superaustenitischen Stählen und deren Zusammenhang zum globalen Widerstand gegen abrasiven Verschleiß bei erhöhter Temperatur ($T = 600$ °C). Dafür dienten C+N-freie Matrixlegierungen, die auf Basis der Matrixzusammensetzung der Stähle 1.4957 und 5Mo-2W als separate Si- und/oder W-freie Legierungsvarianten im Labormaßstab hergestellt wurden. Aus den Ergebnissen zu diesem Teilbereich der Arbeit konnten folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Kobalt reduziert die SFE, während Wolfram keinen messbaren Einfluss ausübt. Für Silizium deutet sich ein nicht-monotoner Effekt in Abhängigkeit der Temperatur an.
- Als mischkristallverfestigendes Element hat Wolfram eine starke, Silizium eine leichte und Kobalt keine messbare Wirkung im kfz-Gitter.
- Wolfram und Silizium fördern die Bildung intermetallischer Phasen, während Kobalt diffusionskontrollierte Vorgänge in der kfz-Matrix hemmt. Aus diesem Grund bilden sich im FeCrNiCo-

System während einer Auslagerung weniger und feinere Ausscheidungen, die über die Zeit eine geringere Neigung zur Vergrößerung und Umwandlung aufweisen. In Kombination mit einer geringeren SFE wirkt sich dieser Effekt positiv auf den Kriechwiderstand der Matrix aus.

- Kobalt und Silizium reduzieren bei erhöhter Temperatur die SFE sowie die Versetzungsmobilität und steigern so das Verfestigungsvermögen der Matrix von superaustenitischen Stählen während einer plastischen Verformung. Eine sehr hohe lokale Verfestigung verringert das Verformungsvermögen des Werkstoffs, wodurch unter zyklischer abrasiver Belastung der Verschleiß gefördert wird. Demnach korreliert eine niedrige SFE mit einem hohen Verfestigungspotenzial von kfz-Matrices, geht jedoch nicht mit einem höheren globalen Verschleißwiderstand von Fe-Basislegierungen einher.

Ausblick

Auch für diesen Teilbereich der Arbeit lassen sich auf Basis der erarbeiteten Ergebnisse wissenschaftliche Fragestellungen formulieren, deren Beantwortung Teil zukünftiger Forschungsvorhaben sein sollte. Wenngleich die Entwicklung der Mikrostruktur in dieser Arbeit umfassend untersucht wurde, so erscheint die Ausscheidungssequenz in den Stählen 1.4957 und 5Mo-2W noch nicht gänzlich verstanden. Dabei bietet insbesondere die Auflösung bzw. Umwandlung der Laves-Phase in die σ -Phase im Stahl 5Mo-2W ein hohes Forschungspotenzial und sollte unter Verwendung weiterführender Charakterisierungstechniken mit höherer Auflösung, beispielsweise über EBSD oder Transmissionselektronenmikroskopie (engl. Transmission Electron Microscopy, TEM), näher untersucht werden. In diesem Kontext sind auch die gebildeten intermetallischen Phasen hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, Kristallstruktur und mechanischen Eigenschaften weitergehend zu analysieren. Aufgrund ihrer sehr geringen Größe, sollten für diese Untersuchungen neben der energiedispersiven Röntgenspektrometrie weitere Techniken, wie zum Beispiel die energiedispersive Röntgendiffraktometrie (engl. Energy Dispersive X-ray Diffraction, EDXRD) oder die Verfahren Nanoindentation und/oder Nanoritzen in Betracht gezogen werden. Letztere bieten die Möglichkeit, sowohl den Einfluss der SFE und MKV, als auch den von Ausscheidungen auf den lokalen Verschleißwiderstand der Matrix zu ermitteln, woraus sich weitere Rückschlüsse zur Wirkungsweise dieser Einflussgrößen ziehen lassen. Darüber hinaus ist die Validierung der aufgestellten Theorie zum globalen Verschleißverhalten des Stahls 5Mo-2W im Hinblick auf das Auftreten von dynamischen Erholungs- und Rekristallisationsprozessen und der Ausbildung von verfestigten Subkornzonen anzustreben. Dafür bietet sich eine komparative Untersuchung mittels EBSD und Nanoindentation an, über die sich der Einfluss der Kornorientierung und -größe auf die Nanohärte im Bereich unterhalb der tribobelasteten Oberfläche ermitteln lässt.

Als verschleißbeständiger Werkstoff kann der Stahl 5Mo-2W auch als Basis für die Entwicklung neuer Werkstoffkonzepte für superaustenitische Stähle dienen und bietet unter dem Aspekt der Ressourcenkritikalität auch weiterhin Optimierungspotenzial. So ist im nächsten Schritt eine Substitution der Elemente Niob und Wolfram anzustreben, die sich möglicherweise durch die Einbeziehung der Elemente Titan und Bor realisieren lässt. Titan bildet analog zu Niob zusammen mit Kohlenstoff und Stickstoff extrem harte MX-Karbonitride, unterliegt jedoch einem geringeren Versorgungsrisiko (s. Tabelle 1). In Bezug auf die Phasenbildung agiert Titan also äquivalent zu Niob, weist allerdings den Nachteil einer hohen Affinität zu Sauerstoff auf, die die Einstellung eines ausreichenden Titangehaltes

bei offener Erschmelzung erschwert. Dieser Problematik kann über die Herstellung unter Vakuumatmosphäre begegnet werden, wobei diese wiederum mit einem höheren Energieeinsatz verbunden ist. In diesem Fall gilt es abzuwägen, ob eine vollständige oder lediglich eine partielle Substitution von Niob durch Titan unter dem Aspekt der Ressourceneffizienz zielführend ist. Neben Titan erscheint auch die Berücksichtigung des Elementes Bor erstrebenswert. Bor bildet zum einen sehr harte Boride, die zur Verbesserung der Verschleißbeständigkeit beitragen können [185]. Zum anderen unterdrückt es die Ausscheidung und Koagulation von $M_{23}C_6$ -Karbiden entlang von Korngrenzen und kann dadurch die Zeitstandfestigkeit verbessern (s. Abschnitt 2.4.1). Demnach ist anzunehmen, dass Bor auch die Bildung von Karbiden und intermetallischen Phasen, wie zum Beispiel Laves und Sigma, in Richtung Matrix verschiebt und dadurch das vielversprechende Konzept einer kombinierten Laves- und Sigma-Phasen-Verfestigung auch bei geringeren Nb- und W-Gehalten weiterverfolgt werden kann.

Tabellen

Tabelle 1: Aus [20, 62] entnommene Bewertungsfaktoren für das Versorgungsrisiko (SR) und die ökonomische Relevanz (EI) von ausgewählten Rohstoffen bzw. Elementen; *kritische Elemente ($SR \geq 1$ und $EI \geq 2,8$).

	Cr	Ni	Co*	Mo	Nb*	W*	Si*	Mn	V*	Al	Ti	Fe
SR	0,9	0,3	1,6	0,9	3,1	1,8	1,0	0,9	1,6	0,5	0,3	0,8
EI	6,8	4,8	5,7	5,2	4,8	7,3	3,8	6,1	3,7	6,5	4,3	6,2

Tabelle 2: Mittels Thermo-Calc[®] berechnete Phasenzusammensetzungen im Stahl 1.4957 im thermodynamischen Gleichgewicht bei einer Temperatur T_{eq} von 600 °C und 800 °C; Temperaturen in °C, Elementgehalte in At.-%, Anteile in Vol.-%; *Angabe in Ma.-%.

T_{eq}	Phase	C	N	Cr	Ni	Co	Mo	Mn	Si	W	Nb	Fe	Anteil
600	γ	-	-	16,2*	21,6*	21,3*	0,3*	1,4*	1,1*	0,3*	-	37,8*	88,0*
	η	-	-	54,0	-	-	22,4	-	12,4	10,9	-	0,2	6,9
	σ	-	-	54,7	4,5	21,0	1,2	0,2	-	1,4	-	17,0	5,9
	$M_{23}C_6$	20,7	-	66,5	0,4	0,5	8,8	-	-	0,3	-	2,9	3,4
	MX	11,6	38,3	8,7	-	-	-	-	-	-	-	41,4	-
800	γ	-	-	17,0*	30,0*	22,0*	0,8*	1,8*	1,4*	0,4*	-	28,0*	91,0*
	η	-	-	53,2	0,1	0,1	21,9	-	12,7	11,4	-	0,1	4,5
	$M_{23}C_6$	20,7	-	64,6	-	1,1	0,7	-	-	1,1	-	4,2	3,1
	MX	13,5	36,3	12,7	-	-	-	-	-	-	-	37,5	-

Tabelle 3: Zusammenfassung der wesentlichen Legierungselemente inklusive ihrer Funktion im neu entwickelten Legierungskonzept Fe-22Cr-25Ni-5Mo-2W-2Nb-0.45(C+N) bzw. GX40CrNiMoWNB22-25-5-2-2 (5Mo-2W); Elementgehalte in Ma.-%.

Element	Gehalt	Funktion
C	0,15-0,25	Hartphasenbildner (MX, $M_{23}C_6$)
N	0,20-0,25	Hartphasenbildner (MX), Austenitstabilisator (Unterdrückung der σ -Phasenbildung)
Cr	21,0-23,0	Hartphasen-/Laves-Phasenbildner (η , $M_{23}C_6$), Passivschichtbildner (Cr_2O_3)
Ni	24,0-26,0	Austenitstabilisator, (Unterdrückung der σ -Phasenbildung)
Mo	5,0-6,0	Hartphasen-/Laves-Phasenbildner (η), MK-Verfestiger
Nb	2,0-2,5	Hartphasenbildner (MX), Unterdrückung der σ -Phasenbildung, Erhöhung der Verschleißbeständigkeit
W	1,0-2,0	Förderung der Laves-Phasenbildung, MK-Verfestiger
Mn	2,0-2,5	Austenitstabilisator, (Unterdrückung der σ -Phasenbildung)
Si	1,0-2,0	Förderung der Laves-Phasenbildung, Passivschichtbildner (SiO_2)

Tabelle 4: Kritikalitätsfaktoren (K) der neu entwickelten Legierungen GX30 und 5Mo-2W im Vergleich zu den Referenzstählen GX20CrN14 (GX20), GX40CrMoN16-1 (GX40) und GX15CrNiCo21-20-20 (1.4957); die Berechnung erfolgte nach Gleichung 2.6 unter Berücksichtigung der Bewertungsfaktoren (s. Tabelle 1) und des mittleren nominellen Elementgehaltes (s. Tabelle 10).

	Werkstoff				
	GX20	GX40	GX30	1.4957	5Mo-2W
K	14	16	16	67	44

Tabelle 5: Auf Basis der Ist-Zusammensetzung (s. Tabelle 10) mittels der CALPHAD-Methode berechnete Gleichgewichts-Partialdrücke von Stickstoff in Abhängigkeit der Austenitisierungstemperatur (T_{AUS} in °C) aller untersuchten Stähle; Angaben in Pa.

T_{AUS}	Werkstoff				
	GX20	GX40	GX30	1.4957	5Mo-2W
1050	5600	5600	5600	-	-
1100	14500	8600	9000	-	-
1150	19800	12600	13000	-	-
1200	29500	17600	19000	19780	19200

Tabelle 6: Verwendete Parameter für das elektrolytische Polieren.

Parameter	Wert
Elektrolyt	A3
Spannung [V]	35
Flussdichte [Asm^{-2}]	17
Zeit [s]	30
Temperatur [°C]	20

Tabelle 7: Verwendete COD-Referenzkarten zur Strukturmodellierung der röntgenographisch ermittelten Phasen.

Phase	Gitterstruktur	Raumgruppe	COD-Nr.
LaB ₆	kubisch	Pm $\bar{3}$ m	1000057
Ni	kfz	Fm $\bar{3}$ m	1512526
FeCrNi (Austenit)	kfz	Fm $\bar{3}$ m	9008469
Fe (Ferrit/Martensit)	krz	Im $\bar{3}$ m	9008536
M ₂₃ C ₆	kfz	Fm $\bar{3}$ m	2107332
MnCr ₂ O ₄	kubisch	Fd $\bar{3}$ m:2	1533572

Tabelle 8: Zur Validierung des Schemas der SFE-Bestimmung ermittelte Stapelfehlerwahrscheinlichkeit (SFP), mittlere quadratische Deformation ($\langle \epsilon_{50\text{\AA}}^2 \rangle_{111}$), Gitterkonstanten (a_0) und Stapelfehlerenergie (SFE) der Referenzmaterialien Nickel und 1.4429 (X2CrNiMoN17-13-3); *aus Literatur entnommen.

Material	SFP [10 ³]	$\langle \epsilon_{50\text{\AA}}^2 \rangle_{111}$ [10 ⁻⁶]	a_0 [Å]	SFE [mJ/m ²]	SFE* [mJ/m ²]	Quelle
Ni	1,68 ± 0,03	1,86 ± 0,03	3,528 ± 0,001	169 ± 5	160-220	[523]
1.4429	3,96 ± 0,21	9,22 ± 0,28	3,606 ± 0,001	30 ± 2	31 ± 1	[270]

Tabelle 9: Kristallographische Parameter des kfz-Kristalls von kfz-Materialien zur röntgenographischen Bestimmung der Stapelfehlerenergie nach *Reed und Schramm* [256, 327, 524].

Material	K ₁₁₁	ω_0	G ₁₁₁ [1 · 10 ¹¹ $\frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$]	A
Ni	28	1/6	5,80	2,46
FeCrNi	28	1/6	0,65	3,34

Tabelle 10: Chemische Soll- und Ist-Zusammensetzungen aller untersuchten Stähle in Ma.-%; Ist-Werte basieren auf OES-Messungen (*gemessen über Trägergas-Heißextraktion).

Güte	Werkstoff	Kurzbez.		C	Cr	Ni	Mo	Co	Nb	W	Mn	Si	P	S	N	Fe	
Martensit	GX20CrN14	GX20	Soll	0,18 - 0,28	13,5 - 15,5	0,1 - 0,5	0,1 - 0,5	-	-	-	0,0 - 1,0	0 - 1,0	<0,05	<0,03	0,10 - 0,30	Rest	
			Ist	0,24 ± 0,00	14,6 ± 0,1	0,3 ± 0,0	0,3 ± 0,0	-	-	-	0,3 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,02 ± 0,0	0,01 ± 0,0	0,18 ± 0,00*	Rest	
		GX40CrMoN16-1	GX40	Soll	0,20 - 0,50	15,0 - 17,0	<0,40	0,5 - 2,0	-	-	-	0,0 - 1,0	0 - 1,0	<0,05	<0,03	0,10 - 0,30	Rest
				Ist	0,39 ± 0,04	15,1 ± 0,2	0,3 ± 0,0	1,0 ± 0,1	-	-	-	0,6 ± 0,0	0,6 ± 0,0	0,02 ± 0,0	0,01 ± 0,0	0,15 ± 0,01*	Rest
		GX30CrMoNiN14-3-1	GX30	Soll	0,20 - 0,25	14,0 - 14,5	1,0 - 1,2	2,5 - 3,0	-	-	-	0,5 - 0,7	0,2 - 0,5	<0,05	<0,03	0,10 - 0,15	Rest
				Ist	0,27 ± 0,00	14,1 ± 0,0	1,1 ± 0,0	2,5 ± 0,0	-	-	-	0,6 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,02 ± 0,0	0,01 ± 0,0	0,17 ± 0,01*	Rest
Austenit	GX20CrNiCo21-20-20	1.4957	Soll	0,20 - 0,35	20,0 - 22,5	19,0 - 21,0	2,5 - 3,5	18,5 - 21,0	0,75 - 1,25	2,0 - 3,0	1,0 - 2,0	1,3 - 1,8	<0,04	<0,02	0,10 - 0,20	Rest	
			Ist	0,22 ± 0,01	19,8 ± 0,5	19,1 ± 0,0	2,7 ± 0,0	18,8 ± 0,2	0,8 ± 0,2	2,4 ± 0,1	1,2 ± 0,2	1,3 ± 0,1	0,02 ± 0,0	0,01 ± 0,0	0,14 ± 0,00*	Rest	
		5Mo-2W	Soll	0,15 - 0,25	21,0 - 23,0	24,0 - 26,0	5,0 - 6,0	-	2,0 - 2,5	1,0 - 2,0	2,0 - 2,5	1,0 - 2,0	<0,05	<0,03	0,20 - 0,25	Rest	
			Ist	0,21 ± 0,01	21,1 ± 0,3	25,0 ± 0,0	5,5 ± 0,0	0,1 ± 0,0	1,8 ± 0,3	1,8 ± 0,2	1,9 ± 0,2	1,3 ± 0,1	0,02 ± 0,0	0,01 ± 0,0	0,23 ± 0,00*	Rest	

Tabelle 11: Mittels Erstarrungssimulationen nach Scheil berechnete Liquidus- und Solidustemperaturen (T_{liq} , T_{sol}) sowie berechnete Hartphasengehalte nach Scheil und im thermodynamischen Gleichgewicht (700 °C) im Vergleich zu experimentell gemessenen Hartphasengehalten (HP) der nicht-rostenden martensitischen Stähle; die Messung erfolgte mittels quantitativer Bildanalyse (QBA); Temperaturen in °C, Hartphasengehalte in Vol.-%.

Werkstoff	T_{liq}	T_{sol}	M_2N / M_7C_3 / M_6C	$\Sigma\text{HP}_{\text{Scheil}}$	$\Sigma\text{HP}_{\text{TC}, 700}$	$\Sigma\text{HP}_{\text{Scheil}+\text{TC}700}$	$\Sigma\text{HP}_{\text{QBA}}$
GX20	1474	1289	0,2 / - / -	0,2	-	7,3	2 ± 1
GX40	1460	1256	- / 2,2 / -	2,2	9,25	11,45	11 ± 3
GX30	1469	1240	0,4 / 0,3 / 0,2	0,9	8,0	8,9	8 ± 2

Tabelle 12: Mittels EDX-Punktanalysen gemessene chemische Zusammensetzung von Ausscheidungen im Gusszustand; die Zuordnung des Karbidtyps erfolgte auf Basis des berechneten und mittels Thermo-Calc® bei 1050 °C ermittelten Cr/Fe-Verhältnisses unter Berücksichtigung der mittels XRD analysierten Phasen; Elementgehalte in At.-%.

Werkstoff	Typ	C	N	Cr	Mo	Si	Fe	Cr/Fe	Cr/Fe _{TC1050}
GX20	$M_{23}C_6$	26 ± 2	-	33 ± 1	1 ± 0	-	40 ± 1	0,83	0,74
GX40	$M_{23}C_6$	31 ± 2	-	45 ± 1	3 ± 0	-	21 ± 1	2,14	2,94
	M_7C_3	29 ± 1	-	53 ± 1	1 ± 0	-	17 ± 1	3,12	3,37
	M_6C	39 ± 2	-	13 ± 2	30 ± 1	-	18 ± 1	0,72	0,36
GX30	M_7C_3	29 ± 1	-	43 ± 2	2 ± 0	4 ± 2	22 ± 3	1,95	3,10
	$M_{23}C_6$	23 ± 0	-	47 ± 1	1 ± 0	1 ± 0	28 ± 0	1,68	2,49

Tabelle 13: Mittels XRD ermittelte Phasen der Stähle GX20, GX40 und GX30 inklusive der dazugehörigen PDF-Karten; M = Matrix, K = Karbid, N = Nitrid (*potenziell existent).

Phase	Typ	Kristallstruktur (Raumgruppe)	Gitterparameter	Zusammensetzung	PDF-Karte
Ferrit (α)/Martensit (α')	M	krz ($\text{Im}\bar{3}_m$)	$a = 2,866 \text{ \AA}$	Fe	00-006-0696
Austenit (γ)	M	kfz ($\text{Fm}\bar{3}_m$)	$a = 3,598 \text{ \AA}$	(Fe,Ni)	00-047-1417
$M_{23}C_6$	K	kfz ($\text{Fm}\bar{3}_m$)	$a = 10,659 \text{ \AA}$	Cr_{23}C_6	00-035-0783
$M_{23}C_6$	K	kfz ($\text{Fm}\bar{3}_m$)	$a = 10,645 \text{ \AA}$	$\text{Cr}_{21,34}\text{Fe}_{1,66}\text{C}_6$	01-078-1500
M_7C_3	K	orthorhombisch ($Pmcm$)	$a = 7,015 \text{ \AA}; b = 12,153 \text{ \AA}; c = 4,532 \text{ \AA}$	Cr_7C_3	00-036-1482
M_6C	K	kfz ($\text{Fd}\bar{3}_m$)	$a = 11,260 \text{ \AA}$	$\text{Fe}_2\text{Mo}_4\text{C}$	01-089-4884
M_6N	N	kfz ($\text{Fd}\bar{3}_m$)	$a = 11,287 \text{ \AA}$	$\text{Fe}_2\text{Mo}_4\text{N}$	01-077-8337
M_2N	N	hdp ($\text{P}\bar{3}1_m$)	$a = 4,811 \text{ \AA}; c = 4,484 \text{ \AA}$	Cr_2N	00-035-0803
M_2N	N	hdp ($\text{P}\bar{3}1_m$)	$a = 4,800 \text{ \AA}; c = 4,462 \text{ \AA}$	$(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{N}_{1-x}$	00-017-0330
M_2N^*	N	tetragonal ($\text{I}\bar{4}1/amd$)	$a = 4,210 \text{ \AA}; c = 8,060 \text{ \AA}$	Mo_2N	00-024-0768

Tabelle 14: Mittels EDX im AQ-Zustand nach dem Lösungsglühen (1200 °C/0,5 h/Ölabschreckung) gemessene lokale chemische Zusammensetzung der Stähle GX20, GX40 und GX30 im interdendritischen (IR) und dendritischen Raum (DR) sowie der nach Gleichung 2.12 berechnete Seigerungsgrad S ; Elementgehalte in Ma.-%.

Werkstoff	Bereich	Cr	Mo	Ni	Mn	Si
GX20	IR	18,9 ± 0,2	0,4 ± 0,2	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,6 ± 0,1
	DR	13,5 ± 0,2	0,4 ± 0,2	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1
	S	1,4	1,0	1,0	1,3	1,2
GX40	IR	20,9 ± 1,1	1,9 ± 0,4	0,4 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,4 ± 0,1
	DR	14,6 ± 0,3	0,7 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,4 ± 0,1
	S	1,4	2,7	1,0	1,2	1,0
GX30	IR	16,8 ± 0,2	3,7 ± 0,4	0,9 ± 0,2	0,7 ± 0,3	0,4 ± 0,0
	DR	13,5 ± 0,3	1,4 ± 0,2	1,0 ± 0,2	0,6 ± 0,1	0,3 ± 0,1
	S	1,2	2,6	1,1	1,2	1,3

Tabelle 15: Auf Basis der gemessenen Elementkonzentration (s. Tabelle 14) mittels DICTRA[®] berechnete lokale Konzentration der Elemente C und N im interdendritischen (IR) und dendritischen Raum (DR) in den Stählen GX20, GX40 und GX30 nach einer Lösungsglühbehandlung bei 1200 °C für 30 min im Vergleich zur globalen C-/N-Konzentration (aus Tabelle 10) inklusive des Seigerungsgrads S nach Gleichung 2.12 (bezogen auf das Konzentrationsverhältnis IR/DR); Elementgehalte in Ma.-%. (*gemessen mittels OES).

Werkstoff	Element							
		C			N			
	Global*	IR	DR	S	Global*	IR	DR	S
GX20	0,24	0,32	0,22	1,5	0,18	0,34	0,14	2,4
GX40	0,39	0,55	0,35	1,6	0,15	0,31	0,11	2,8
GX30	0,27	0,33	0,26	1,3	0,17	0,28	0,14	2,0

Tabelle 16: Mittels Thermo-Calc[®] und Gleichung 2.23 berechnete globale und lokale M_S -Temperatur der Stähle GX20, GX40 und GX30 in Abhängigkeit der Austenitisierungstemperatur; die Berechnung der lokalen M_S -Temperatur im dendritischen (DR) und interdendritischen Raum (IR) erfolgte unter Berücksichtigung der Umverteilung der Elemente C und N gemäß Tabelle 15; Werte in °C.

Werkstoff	T_{AUS}	$M_{S,g,TC}$	$M_{S,g,TC-Andrews}$	$M_{S,l,Andrews,IR(C+N)}$	$M_{S,l,Andrews,DR(C+N)}$
GX20	1050	360	170	-	-
	1100	310	170	-	-
	1150	280	170	-	-
	1200	240	170	6	195
GX40	1050	280	112	-	-
	1100	240	92	-	-
	1150	190	92	-	-
	1200	140	92	-117	137
GX30	1050	320	124	-	-
	1100	280	124	-	-
	1150	220	124	-	-
	1200	200	124	13	160

Tabelle 17: Mittels Thermo-Calc[®] und Gleichung 4.13 berechnete globale und lokale PREN der Stähle GX20, GX40 und GX30 in Abhängigkeit der Austenitisierungstemperatur; die Berechnung der lokalen PREN im dendritischen (DR) und interdendritischen Raum (IR) erfolgte unter Berücksichtigung der Umverteilung der Elemente C und N gemäß Tabelle 15.

Werkstoff	T_{AUS}	$PREN_{g,TC}$	$PREN_{l,IR(C+N)}$	$PREN_{l,DR(C+N)}$
GX20	1050	18,5	-	-
	1100	18,5	-	-
	1150	18,5	-	-
	1200	18,5	25,3	18,3
GX40	1050	19,2	-	-
	1100	20,8	-	-
	1150	20,8	-	-
	1200	20,8	32,1	18,7
GX30	1050	24,7	-	-
	1100	24,7	-	-
	1150	24,7	-	-
	1200	24,7	33,5	20,4

Tabelle 18: Anteile von Karbiden, δ -Ferrit und Restaustenit (RA) in den Stählen GX20, GX40 und GX30 im Gusszustand (AC), nach dem Härten (AQ) und nach dem Tiefkühlen bei $-80\text{ °C} / 2\text{ h}$ (CT) bzw. $-196\text{ °C} / 2\text{ h}$ (DCT) in Abhängigkeit der Austenitisierungstemperatur; die Quantifizierung des Karbid- und δ -Ferritanteils erfolgte mittels QBA, die des RA-Anteils mittels XRD unter Verwendung der Rietveld-Methode (LPA); $t_{\text{AUS}} = 30\text{ min}$; Anteile in Vol.-%.

Werkstoff	T_{AUS} [°C]	Karbidanteil	δ -Ferrit-Anteil	RA-Anteil		
				AQ	CT	DCT
GX20	AC	2 ± 0	-	-	-	-
	1050	2 ± 0	-	11 ± 1	7 ± 1	7 ± 1
	1100	1 ± 0	-	13 ± 1	9 ± 2	8 ± 1
	1150	-	-	13 ± 1	7 ± 1	3 ± 1
	1200	-	-	15 ± 1	4 ± 1	5 ± 1
GX40	AC	11 ± 3	-	-	-	-
	1050	10 ± 1	-	22 ± 2	5 ± 2	4 ± 1
	1100	6 ± 1	-	26 ± 1	14 ± 1	15 ± 1
	1150	3 ± 1	-	31 ± 1	27 ± 1	16 ± 1
	1200	$<0,5$	$<0,5$	51 ± 2	21 ± 1	17 ± 1
GX30	AC	9 ± 3	-	-	-	-
	1050	8 ± 1	-	14 ± 3	3 ± 1	1 ± 1
	1100	1 ± 0	$<0,5$	56 ± 2	12 ± 2	13 ± 1
	1150	$<0,5$	3 ± 1	38 ± 3	9 ± 1	6 ± 1
	1200	$<0,5$	7 ± 1	15 ± 2	10 ± 1	6 ± 2

Tabelle 19: Mittels QBA gemessene Anteile von δ -Ferrit im Stahl GX30 im gehärteten Zustand (AQ) nach entwickelter zweistufiger Austenitisierung mit unterschiedlichen Austenitisierungstemperaturen ($T_{\text{AUS}_{1,2}}$) und -zeiten ($t_{\text{AUS}_{1,2}}$); Ofenabkühlung von T_{AUS_1} auf T_{AUS_2} mit 10 K/min; das Härten von T_{AUS_2} erfolgte in Öl.

T_{AUS_1} [°C]	t_{AUS_1} [min]	T_{AUS_2} [°C]	t_{AUS_2} [min]	δ -Ferrit-Anteil [Vol.-%]
			10	4 ± 1
1200	10	1100	30	2 ± 0
			60	$1 \pm 0,5$
1200	30	1100	10	7 ± 1
			30	2 ± 1
			60	< 1
1200	60	1100	10	12 ± 3
			30	7 ± 1
			60	3 ± 0

Tabelle 20: Mittels XRD unter Verwendung der Rietveld-Methode (LPA) ermittelte RA-Anteile im Stahl GX30 nach entwickelter zweistufiger Austenitisierung mit optimalen Austenitisierungstemperaturen ($T_{\text{AUS}_{1,2}}$) und -zeiten ($t_{\text{AUS}_{1,2}}$) im gehärteten (AQ) und tiefgefühlten Zustand bei $-80 / 2\text{h}$ (CT) bzw. $-196 \text{ °C} / 2\text{h}$ (DCT); Ofenabkühlung von T_{AUS_1} auf T_{AUS_2} mit 10 K/min; das Härten von T_{AUS_2} erfolgte in Öl; Anteile in Vol.-%.

Werkstoff	T_{AUS_1}	t_{AUS_1}	T_{AUS_2}	t_{AUS_2}	RA-Anteil		
	[°C]	[min]	[°C]	[min]	AQ	CT	DCT
GX30	1200	30	1100	60	25 ± 6	12 ± 2	10 ± 3

Tabelle 21: Mittels Dilatometrie gemessene Umwandlungstemperaturen nach konventionell einfacher ($T_{\text{AUS}} = 1050 \text{ °C}$ für 30 min, KEA) und neu entwickelter zweistufiger Austenitisierung ($1200 \text{ °C}/30 \text{ min}/\text{FC} + 1100 \text{ °C}/60 \text{ min}$, ZSA) im Stahl GX30 in Abhängigkeit der Abkühlgeschwindigkeit bzw. $t_{8/5}$ -Zeit; T_{H} = Härtetemperatur; die Zahlen in Klammern kennzeichnen den Abschreckdruck bei einer industriellen Härtung (in bar).

Austenitisierung	T_{H} [°C]	$t_{10/7}$ -Zeit [s]	$t_{8/5}$ -Zeit [s]	A_{C1} [°C]	A_{C3} [°C]	M_{S} [°C]	M_{F} [°C]
				805 ± 3	924 ± 16		
ZSA	1100	147 (1,2)	196 (1,2)	-	-	214 ± 12	-53 ± 14
	1100	99 (3,5)	98 (3,5)	-	-	203 ± 8	-95 ± 7
	1100	87 (5,8)	82 (5,8)	-	-	163 ± 6	-116 ± 13
KEA	1050	-	309 (1,2)	-	-	191 ± 12	-62 ± 8

Tabelle 22: Härte der Stähle GX20, GX40 und GX30 im Gusszustand (engl. as-cast), nach dem Härten (AQ) und nach dem Tiefkühlen bei $-80\text{ °C} / 2\text{ h}$ (CT) bzw. $-196\text{ °C} / 2\text{ h}$ (DCT) in Abhängigkeit der Austenitisierungstemperatur T_{AUS} ; KEA mit $t_{\text{AUS}} = 30\text{ min}$, Ölabschreckung.

Werkstoff	T_{AUS} [°C]	Härte in HV10			
		as-cast	AQ	CT	DCT
GX20	-	210 ± 10	-	-	-
	1050		622 ± 7	665 ± 6	670 ± 6
	1100		634 ± 6	639 ± 14	618 ± 11
	1150		639 ± 9	627 ± 8	661 ± 6
	1200		612 ± 8	677 ± 10	651 ± 12
GX40	-	422 ± 18	-	-	-
	1050		633 ± 7	688 ± 7	659 ± 9
	1100		542 ± 38	666 ± 11	660 ± 11
	1150		536 ± 33	622 ± 29	627 ± 20
	1200		495 ± 27	604 ± 31	643 ± 6
GX30	-	368 ± 18	-	-	-
	1050		586 ± 13	666 ± 8	653 ± 6
	1100		460 ± 11	631 ± 9	636 ± 10
	1150		470 ± 23	641 ± 13	624 ± 12
	1200		442 ± 22	633 ± 10	626 ± 17

Tabelle 23: Härte des Stahls GX30 nach entwickelter zweistufiger Austenitisierung mit optimalen Austenitisierungstemperaturen ($T_{\text{AUS}_{1,2}}$) und -zeiten ($t_{\text{AUS}_{1,2}}$) im gehärteten (AQ) und tiefgefühlten Zustand bei $-80 / 2\text{h}$ (CT) bzw. $-196\text{ °C} / 2\text{h}$ (DTC); Ofenabkühlung von T_{AUS_1} auf T_{AUS_2} mit 10 K/min ; das Härten von T_{AUS_2} erfolgte in Öl; Anteile in Vol.-%.

Werkstoff	T_{AUS_1} [°C]	t_{AUS_1} [min]	T_{AUS_2} [°C]	t_{AUS_2} [min]	Härte in HV10		
					AQ	CT	DCT
GX30	1200	30	1100	60	553 ± 22	645 ± 23	650 ± 12

Tabelle 24: Härte der Stähle GX20, GX40 und GX30 nach dem Anlassen bei Temperaturen von 180 °C bis 600 °C inklusive der Ansprunghärte (AQ) und Tiefkühlhärte (-80 °C/2h, CT); die Stähle GX20 und GX40 wurden konventionell austenitisiert (1050 °C, 30 min, KEA); der Stahl GX30 wurde zweistufig austenitisiert (1200 °C/30 min/FC + 1100 °C/60 min/Ölabschreckung, ZSA); $t_{An} = 4$ h.

T_{An} [°C]	Werkstoff		
	GX20	GX40	GX30
AQ	622 ± 7	633 ± 7	553 ± 22
CT	665 ± 6	688 ± 7	645 ± 23
180	644 ± 3	659 ± 9	620 ± 12
200	613 ± 8	640 ± 6	614 ± 12
220	616 ± 9	627 ± 8	617 ± 10
240	597 ± 7	630 ± 18	576 ± 8
300	589 ± 7	625 ± 11	548 ± 8
400	630 ± 7	623 ± 6	578 ± 19
480	639 ± 4	668 ± 7	618 ± 17
500	654 ± 6	700 ± 12	633 ± 21
520	600 ± 6	624 ± 2	606 ± 10
580	507 ± 5	515 ± 11	515 ± 11
600	382 ± 3	412 ± 8	418 ± 9

Tabelle 25: Mittels Schlagbiege- und Dauerschwingversuchen gemessene Schlagarbeit und Lastzyklen (N) der Stähle GX20, GX40 und GX30 im gehärtet (+CT) und angelassenen Zustand nach konventionell einfacher (1050 °C/30 min, KEA) und zweistufiger Austenititisierung (1200 °C/30 min/FC + 1100 °C/60 min/Ölabschreckung, ZSA); $t_{An} = 4$ h, ([525]).

Werkstoff	Austenitisierung	T_{An}	W_{Schlag}	N
		[°C]	[J]	
GX20	KEA	220	17 ± 7	1.980.000
GX40	KEA	220	5 ± 3	662.060 ± 39.550
GX30	KEA	220	8 ± 3	k.A.
		180	110 ± 28	k.A.
GX30	ZSA	200	117 ± 23	>2.000.000
		220	105 ± 28	k.A.

Tabelle 26: Anhand von SPK gemessenes Durchbruchpotential (U_D) und Repassivierungspotential (U_R) der Stähle GX20, GX40 und GX30 im gehärtet (+CT) und angelassenen Zustand nach konventionell einfacher (1050 °C/30 min, KEA) und zweistufiger Austenititisierung (1200 °C/30 min/FC + 1100 °C/60 min/Ölabschreckung, ZSA); das Anlassen fand gemäß der konventionellen Anlass-temperatur (T_{An}) bei 220 °C und im SHM bei 500 °C ($t_{An} = 4$ h) statt.

Werkstoff	Austenitisierung	T_{AUS}	T_{An}	U_D	U_R
		[°C]	[°C]	[mV/Kalomel]	[mV/Kalomel]
GX20	KEA	1050	220	45 ± 17	-181 ± 38
	KEA	1050	500	-202 ± 25	-430 ± 2
	KEA	1200	-	98 ± 38	-303 ± 15
GX40	KEA	1050	220	4 ± 26	-307 ± 76
	KEA	1050	500	-204 ± 11	-438 ± 8
	KEA	1200	-	319 ± 63	-286 ± 37
GX30	KEA	1050	220	284 ± 75	-301 ± 7
	ZSA	1200/1100	220	423 ± 17	-244 ± 3
	ZSA	1200/1100	500	156 ± 19	-285 ± 12

Tabelle 27: Härte des Abstreifermessers aus X46Cr13 (1.4034) und des Demonstrator-Separatortrommel aus dem neu entwickelten Stahl GX30 im Zustand nach dem Härten (AQ), nach dem Tiefkühlen (-80 °C/ 2 h, DC) und nach dem Anlassen bei 480 °C/ 4 h (1.4034) bzw. 220 °C/ 4 h (GX30, QT); der Stahl 1.4034 wurde bei 1020 °C/30 min austenitisiert (KEA) und durch Luftabschreckung (Druckluft) gehärtet; der Demonstrator aus dem Stahl GX30 wurde im Vakuumofen gestuft-austenitisiert (1200°C/30 min/FC + 1100°C/1 h) und gasabgeschreckt ($p_N = 5,8$ bar); die Umrechnung von HRC in HV10 erfolgte gemäß DIN EN ISO 18265:2014-02 [526].

Werkstoff	Härte in HRC		
	AQ	CT	QT
X46Cr13 (1.4034)	-	-	51-53 (546 ± 11 HV10)
GX30 (Demonstrator)	56 (610-620 HV10)	59 (670-680 HV10)	56-57 (610-640 HV10)

Tabelle 28: Gemäß der Erstarrungssimulation nach Scheil berechnete Liquidus- und Solidustemperaturen (T_{liq} , T_{sol}) und der Hartphasensummengehalt (HP) der Stähle 1.4957 und 5Mo-2W; Temperaturen in °C, Phasenanteile in Vol.-%.

Werkstoff	T_{liq}	T_{sol}	MX	$M_{23}C_6$	η	M_6C	ΣHP_{Scheil}
1.4957	1330	1186	1,3	1,1	1,2	< 0,01	3,6
5Mo-2W	1320	1224	2,3	< 0,01	2,2	0	4,5

Tabelle 29: Mittels Thermo-Calc[®] berechnete Phasenzusammensetzungen im Stahl 1.4957 im thermodynamischen Gleichgewicht bei einer Temperatur T_{eq} von 600 °C und 800 °C; Temperaturen in °C, Elementgehalte in At.-%, Anteile in Vol.-%; *Angabe in Ma.-%.

T_{eq}	Phase	C	N	Cr	Ni	Co	Mo	Mn	Si	W	Nb	Fe	Anteil
1200	γ	0,14*	0,05*	19,7*	19,4*	19,1*	2,7*	1,2*	1,3*	2,4*	-	34,0*	98,6
	MX	23,0	26,6	15,7	-	-	0,8	-	-	0,19	33,74	-	1,2
	$M_{23}C_6$	20,7	-	56,0	2,6	2,3	2,5	0,3	-	4,2	-	14,4	0,2
600	γ	-	-	16,2*	21,6*	21,3*	0,3*	1,4*	1,1*	0,3*	-	37,8*	88,0
	η	-	-	53,6	-	-	20,9	-	12,8	12,4	-	0,2	6,8
	$M_{23}C_6$	20,7	-	66,5	0,4	0,5	8,4	-	-	-	-	3,2	3,9
	MX	12,0	37,9	9,1	-	-	-	-	-	-	41,0	-	1,0
	M_2N	0,4	32,6	63,3	-	-	1,8	-	-	-	1,7	-	0,4
800	γ	-	-	17,2*	20,8*	20,5*	1,3*	1,3*	1,2*	1,2*	-	36,4*	91,2
	η	-	-	52,4	0,1	-	21,1	-	13,3	12,2	-	0,7	3,9
	$M_{23}C_6$	20,7	-	63,3	-	1,1	7,2	-	-	1,3	-	5,3	3,6
	MX	13,6	36,2	15,3	-	-	-	-	-	-	34,9	-	1,2
	M_2N	-	31,2	62,6	-	-	-	-	-	-	2,1	-	0,2

Tabelle 30: Mittels Thermo-Calc[®] berechnete Phasenzusammensetzungen im Stahl 5Mo-2W im thermodynamischen Gleichgewicht bei einer Temperatur T_{eq} von 600 °C und 800 °C; Temperaturen in °C, Elementgehalte in At.-%, Anteile in Vol.-%; *Angabe in Ma.-%.

T_{eq}	Phase	C	N	Cr	Ni	Co	Mo	Mn	Si	W	Nb	Fe	Anteil
1200	γ	-	-	21,5*	25,6*	-	5,5*	2,0*	1,3*	1,8*	-	42,1*	97,6
	MX	25,5	23,7	13,4	-	-	-	0,9	-	-	44,4	-	2,1
	M_6C	14,3	-	13,4	2,6	-	27,4	-	2,2	7,4	2,5	32,6	0,3
600	γ	-	-	15,2*	31,3*	-	0,4*	2,4*	1,0*	0,1*	-	49,5*	77,8
	η	-	-	55,1	-	-	28,2	-	11,4	5,1	-	0,2	12,4
	$M_{23}C_6$	20,7	-	65,4	0,3	-	9,3	-	-	0,1	-	4,2	3,0
	MX	11,6	38,2	5,1	-	-	-	-	-	-	45,1	-	2,1
	σ	-	-	50,1	5,8	-	1,4	-	-	0,1	-	41,1	4,6
800	γ	-	-	17,8*	29,2*	-	1,5*	2,2*	1,0*	0,4*	-	47,8*	84,7
	η	-	-	54,1	0,1	-	28,0	-	11,8	5,4	-	0,6	10,4
	$M_{23}C_6$	20,7	-	63,3	0,8	-	8,5	-	-	0,5	-	6,1	2,6
	MX	14,8	34,9	7,6	-	-	-	-	-	-	42,6	-	2,2

Tabelle 31: Hartphasengehalt der Stähle 1.4957 und 5Mo-2W in Abhängigkeit der Lösungsglühzeit t_{LG} ; $T_{LG} = 1200$ °C, WQ; Angaben in Vol.-%.

Werkstoff	t_{LG} in h			
	1	2	4	6
1.4957	13 ± 2	10 ± 2	10 ± 2	9 ± 2
5Mo-2W	9 ± 2	7 ± 1	7 ± 2	7 ± 2

Tabelle 32: Härte des Stahls 1.4957 in Abhängigkeit der Lösungsglühzeit t_{LG} und Auslagerungstemperatur T_A ; $t_A = 4$ h; Härtewerte in HV10.

T_A [°C]	t_{LG} in h			
	1	2	4	6
AQ	213 ± 6	210 ± 4	213 ± 10	203 ± 5
700	229 ± 9	223 ± 8	216 ± 6	208 ± 4
750	259 ± 9	240 ± 8	231 ± 10	216 ± 6
800	252 ± 12	236 ± 7	231 ± 8	215 ± 7
850	245 ± 4	247 ± 2	237 ± 3	212 ± 3

Tabelle 33: Härte des Stahls 5Mo-2W in Abhängigkeit der Lösungsglühzeit t_{LG} und Auslagerungstemperatur T_A ; $t_A = 4$ h; Härtewerte in HV10.

T_A [°C]	t_{LG} in h			
	1	2	4	6
AQ	212 ± 8	217 ± 6	222 ± 3	214 ± 9
700	213 ± 3	223 ± 5	221 ± 6	219 ± 4
750	227 ± 3	222 ± 5	227 ± 5	235 ± 6
800	260 ± 4	259 ± 5	245 ± 11	248 ± 5
850	268 ± 7	270 ± 4	263 ± 10	257 ± 2

Tabelle 34: Mittels XRD ermittelte Phasen des Stahls 1.4957 im Zustand nach dem Lösungsglühen (1200 °C/1 h/WQ; LG) und Auslagern (PH700, PH820, PH820 + 750 °C/1000 h/AC; PH) inklusive der dazugehörigen PDF-Karten; K = Karbid, N = Nitrid, IP = Intermetallische Phase (*potenziell existent).

Zustand	Typ	Konstitution	Kristallstruktur (Raumgruppe)	Gitterparameter	Zusammensetzung	PDF-Karte
	K	MX	kfz ($Fm\bar{3}m$)	$a = 4,441 \text{ \AA}$	Nb ₂ (C, N)	01-071-6041
	K	MX	kfz ($Fm\bar{3}m$)	$a = 4,428 \text{ \AA}$	NbC _{0,6}	03-065-9878
	K	M ₆ C	kfz ($Fm\bar{3}m$)	$a = 10,840 \text{ \AA}$	Fe ₃ W ₃ C	01-078-5004
	K	M ₂₃ C ₆	kfz ($Fm\bar{3}m$)	$a = 10,660 \text{ \AA}$	Cr ₂₃ C ₆	00-035-0783
LG	IP*	A ₂ B (η)	TCP ($Pb\bar{a}m$)	$a = 9,283 \text{ \AA}; b = 7,817 \text{ \AA}; c = 4,755 \text{ \AA}$	W ₂ (Fe, Si)	00-031-1409
	IP*	A ₂ B (η)	TCP ($P6222$)	$a = 4,431 \text{ \AA}; c = 6,364 \text{ \AA}$	Cr ₂ Si	03-065-3546
	IP*	A ₂ B (η)	TCP ($P6222$)	$a = 4,596 \text{ \AA}; c = 6,550 \text{ \AA}$	Si ₂ Mo	00-017-0917
	K	MX	kfz ($Fm\bar{3}m$)	$a = 4,441 \text{ \AA}$	Nb ₂ (C, N)	01-071-6041
	K	MX	kfz ($Fm\bar{3}m$)	$a = 4,428 \text{ \AA}$	NbC _{0,6}	03-065-9878
	K	M ₆ C	kfz ($Fm\bar{3}m$)	$a = 10,840 \text{ \AA}$	Fe ₃ W ₃ C	01-078-5004
	K	M ₂₃ C ₆	kfz ($Fm\bar{3}m$)	$a = 10,660 \text{ \AA}$	Cr ₂₁ Fe ₂ C ₆	01-078-1500
	K	M ₂₃ C ₆	kfz ($Fm\bar{3}m$)	$a = 10,620 \text{ \AA}$	Cr ₁₉ Fe ₄ C ₆	01-078-1501
	K*	A ₆ B ₆ C	kfz ($Fm\bar{3}m$)	$a = 10,893 \text{ \AA}$	Ni ₆ Mo ₆ C _{1,06}	01-080-0337
	K*	A ₆ B ₆ C	kfz ($Fm\bar{3}m$)	$a = 10,890 \text{ \AA}$	Co ₆ Mo ₆ C _{1,06}	01-080-0338
PH	N	M ₂ N	hdp ($P\bar{3}1m$)	$a = 4,752 \text{ \AA}; c = 4,429 \text{ \AA}$	Cr ₂ N	01-079-2159
	IP	A ₂ B (η)	TCP ($Pb\bar{a}m$)	$a = 9,283 \text{ \AA}; b = 7,817 \text{ \AA}; c = 4,755 \text{ \AA}$	W ₂ (Fe, Si)	00-031-1409
	IP	A ₂ B (η)	TCP ($P63mmc$)	$a = 4,737 \text{ \AA}; c = 7,719 \text{ \AA}$	Fe ₂ W	03-065-3570
	IP	A ₂ B (η)	TCP ($P6222$)	$a = 4,428 \text{ \AA}; c = 6,369 \text{ \AA}$	Cr ₂ Si	00-035-0781
	IP	A ₂ B (η)	TCP ($P6222$)	$a = 4,601 \text{ \AA}; c = 6,570 \text{ \AA}$	Si ₂ Mo	01-080-4771
	IP	A ₁₈ B ₆ C ₅ (χ)	TCP ($I\bar{4}3m$)	$a = 8,920 \text{ \AA}$	Fe ₁₈ Cr ₆ Mo ₅	01-071-7541
	IP	A ₇ B ₆ (μ)	TCP ($R\bar{3}m$)	$a = 4,761 \text{ \AA}; c = 25,910 \text{ \AA}$	Fe ₇ W ₆	00-042-1209
	IP	A ₇ B ₆ (μ)	TCP ($R\bar{3}m$)	$a = 4,675 \text{ \AA}; c = 25,700 \text{ \AA}$	(Co ₆ , 5Mo ₀ , 5) ₇ Mo ₆	01-081-4779
	IP*	A ₁₈ B ₆ C ₅ (χ)	TCP ($Fm\bar{3}m$)	$a = 10,690 \text{ \AA}$	Cr ₁₆ Fe ₅ Mo ₂ C ₆	01-082-5713

Tabelle 35: Mittels XRD ermittelte Phasen des Stahls 5Mo-2W im Zustand nach dem Lösungsglühen (1200 °C/1 h/WQ; LG) und Auslagern (PH750, PH820, PH820 + 750 °C/1000 h/AC; PH) inklusive der dazugehörigen PDF-Karten; K = Karbid, N = Nitrid, IP = Intermetallische Phase (*potenziell existent).

Zustand	Typ	Konstitution	Kristallstruktur (Raumgruppe)	Gitterparameter	Zusammensetzung	PDF-Karte
	K	MX	kfz ($Fm\bar{3}m$)	a = 4,441 Å	Nb ₂ (C, N)	01-071-6041
	K	MX	kfz ($(Fm\bar{3}m)$)	a = 4,428 Å	NbC _{0,6}	03-065-9878
LG	N	M ₆ N	kfz ($Fd\bar{3}m$)	a = 11,053 Å	Fe ₄ Mo ₂ N	01-081-5610
	K	MX	kfz ($Fm\bar{3}m$)	a = 4,441 Å	Nb ₂ (C, N)	01-071-6041
	K	MX	kfz ($Fm\bar{3}m$)	a = 4,428 Å	NbC _{0,6}	03-065-9878
	K	M ₂₃ C ₆	kfz ($Fm\bar{3}m$)	a = 10,660 Å	Cr ₂₃ C ₆	00-035-0783
	K	A ₆ B ₆ C	kfz ($Fm\bar{3}m$)	a = 10,934 Å	Fe ₆ W ₆ C	01-089-2616
	K	M ₂₃ C ₆	kfz ($Fm\bar{3}m$)	a = 10,709 Å	Cr ₂₁ Mo ₂ C ₆	01-083-4396
	K	M ₇ C ₃	orthorhombisch ($Pmcm$)	a = 7,015 Å; b = 12,153 Å; c = 4,532 Å	Cr ₇ C ₃	00-036-1482
	N	M ₆ N	kfz ($Fd\bar{3}m$)	a = 11,053 Å	Fe ₄ Mo ₂ N	01-081-5610
	N	M ₆ N	kfz ($Fd\bar{3}m$)	a = 11,0457 Å	Fe ₃ Mo ₃ N	00-048-1408
	N	M ₂ N	hdp ($P\bar{3}_1m$)	a = 4,752 Å; c = 4,429 Å	Cr ₂ N	01-079-2159
PH	IP	A ₂ B (η)	TCP ($I4/mmm$)	a = 3,200 Å; c = 7,860 Å	Si ₂ Mo	00-001-1193
	IP*	A ₂ B (η)	TCP ($Pbam$)	a = 9,283 Å; b = 7,817 Å; c = 4,755 Å	W ₂ (Fe, Si)	00-031-1409
	IP	A ₂ B (η)	TCP ($P6422$)	a = 4,428 Å; c = 6,368 Å	Cr ₂ Si	01-072-6184
	IP	A ₇ B ₆ (μ)	TCP ($P4_2/mbc$)	a = 16,596 Å; c = 4,950 Å	CrFe _{3,12} Nb _{2,88} Si ₆	00-051-1355
	IP	A ₁₈ B ₆ C ₅ (χ)	TCP ($I\bar{4}_3m$)	a = 8,920 Å	Fe ₁₈ Cr ₆ Mo ₅	03-065-8992
	IP*	A ₃ B	GCP ($Pm\bar{4}n$)	a = 4,556 Å	Cr ₃ Si	01-070-3011
	IP*	A ₃ B	GCP ($Pm\bar{3}n$)	a = 4,893 Å	Mo ₃ Si	00-051-0764
	IP*	A ₃ B ₅	TCP ($I4/mcm$)	a = 9,610 Å; c = 4,967 Å	W ₅ Si ₃	00-051-0941
	IP*	A ₅ B ₃	TCP ($I4/mcm$)	a = 9,648 Å; c = 4,914 Å	Mo ₅ Si ₃	00-034-0371
	IP	AB (σ)	TCP ($P2$)	a = 8,892 Å; b = 4,609 Å; c = 8,862 Å	(Cr ₁₁ Ni ₃)(Fe ₁₃ Mo ₃)	01-071-7542
	IP*	AB (σ)	TCP ($P4_2/mnm$)	a = 8,796 Å; c = 4,558 Å	FeCr	01-071-7530
	IP	AB (σ)	TCP ($P4_2/mnm$)	a = 8,854 Å; c = 4,597 Å	(Fe _{51,7} Ni _{7,5})(Cr ₃₁ Mo _{7,4} Mn _{1,9})	01-072-8749

Tabelle 36: Mittels EDX gemessene chemische Zusammensetzung der austenitischen Matrix des Stahls 1.4957 und 5Mo-2W im Zustand nach dem Lösungsglühen (1200 °C/1 h/WQ, LG); Elementgehalte in Ma.-%.

Werkstoff	Cr	Ni	Co	Si	Mn	Mo	W	Fe
1.4957	18,3 ± 0,1	17,4 ± 0,7	18,3 ± 0,7	1,0 ± 0,0	0,8 ± 0,1	1,8 ± 0,0	1,6 ± 0,3	Rest
5Mo-2W	22,8 ± 0,4	24,3 ± 0,5	-	1,1 ± 0,0	1,9 ± 0,1	4,3 ± 0,1	1,1 ± 0,2	Rest

Tabelle 37: Härte des Stahls 1.4957 in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur und -zeit (T_A , t_A); das Lösungsglühen fand bei 1200 °C für 1 h statt (WQ), $t_A = 4$ h; Werte in HV10; (*mit vorheriger Kurzzeitauslagerung bei 820 °C für 4 h)

t_A [h]	T_A in °C							
	LG	600	650	700	750	800	820	860
-	225 ± 15	-	-	-	-	-	-	-
0,5	-	-	-	-	-	-	243 ± 7	250 ± 8
1	-	-	-	-	-	-	251 ± 11	247 ± 6
2	-	-	-	-	-	-	254 ± 11	250 ± 9
4	-	215 ± 10	218 ± 5	233 ± 11	266 ± 3	254 ± 6	265 ± 5	256 ± 8
8	-	221 ± 8	218 ± 8	250 ± 7	265 ± 5	267 ± 8	262 ± 4	255 ± 5
12	-	222 ± 5	223 ± 6	265 ± 5	270 ± 4	269 ± 6	257 ± 6	249 ± 4
24	-	224 ± 14	233 ± 5	285 ± 9	269 ± 3	265 ± 6	253 ± 3	241 ± 6
48	-	232 ± 8	281 ± 7	286 ± 7	268 ± 3	244 ± 10	252 ± 6	235 ± 3
72	-	233 ± 7	283 ± 10	282 ± 9	268 ± 2	240 ± 3	253 ± 6	2228 ± 5
100	-	240 ± 9	285 ± 4	282 ± 7	263 ± 7	240 ± 6	249 ± 3	212 ± 6
1000	-	-	-	-	247 ± 6*	-	-	-

Tabelle 38: Härte des Stahls 5Mo-2W in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur und -zeit (T_A , t_A); das Lösungsglühen fand bei 1200 °C für 1 h statt (WQ), $t_A = 4$ h; Werte in HV10; (*mit vorheriger Kurzzeitauslagerung bei 820 °C für 4 h)

t_A [h]	T_A in °C							
	LG	600	650	700	750	800	820	860
-	212 ± 11	-	-	-	-	-	-	-
0,5	-	-	-	-	-	-	216 ± 7	221 ± 4
1	-	-	-	-	-	-	216 ± 6	226 ± 11
2	-	-	-	-	-	-	247 ± 12	254 ± 8
4	-	217 ± 11	221 ± 4	227 ± 3	209 ± 3	260 ± 4	284 ± 5	264 ± 7
8	-	213 ± 4	214 ± 7	220 ± 6	240 ± 15	287 ± 5	277 ± 2	260 ± 6
12	-	214 ± 5	216 ± 4	222 ± 5	294 ± 10	295 ± 3	272 ± 4	258 ± 5
24	-	216 ± 9	226 ± 3	225 ± 14	318 ± 3	284 ± 2	270 ± 5	258 ± 5
48	-	217 ± 5	228 ± 6	290 ± 10	310 ± 6	278 ± 8	270 ± 6	252 ± 3
72	-	219 ± 5	222 ± 5	314 ± 11	305 ± 4	276 ± 3	270 ± 3	242 ± 6
100	-	214 ± 6	224 ± 9	307 ± 5	294 ± 4	280 ± 7	269 ± 6	240 ± 3
1000	-	-	-	-	282 ± 7*	-	-	-

Tabelle 39: Aus Zugversuchen ermittelte mechanische Kennwerte (0,2%-Dehngrenze $R_{p0,2}$, Zugfestigkeit R_m , Bruchdehnung A_5 und Brucheinschnürung Z) des Stahls 1.4957 im Zustand nach dem Lösungs-glühen (LG) und Auslagern bei 820 °C für 4 h (PH820) bzw. 700 °C für 24 h (PH700) bei RT und erhöhter Prüftemperatur (T_P).

Werkstoff	Zustand	T_P [°C]	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A_5 [%]	Z [%]
1.4957	LG	RT	372 ± 3	536 ± 9	3 ± 1	4 ± 1
		600	217 ± 8	397 ± 7	10 ± 1	13 ± 3
		700	220 ± 4	362 ± 12	6 ± 1	8 ± 1
		800	211 ± 8	358 ± 16	7 ± 1	9 ± 1
	PH820	RT	464 ± 10	587 ± 12	4 ± 0	1 ± 0
		600	327 ± 8	483 ± 11	5 ± 0	4 ± 0
		700	293 ± 3	474 ± 8	6 ± 0	7 ± 2
		800	257 ± 5	357 ± 4	13 ± 2	20 ± 3
	PH700	RT	465 ± 13	608 ± 43	1 ± 0	1 ± 1
		600	356 ± 9	504 ± 36	4 ± 1	4 ± 1
		700	321 ± 16	476 ± 23	5 ± 1	7 ± 1
		800	268 ± 6	400 ± 3	8 ± 2	10 ± 4
	PH820 + 750 °C/1000 h	RT	403 ± 2	518 ± 5	0	0
		600	319 ± 2	478 ± 9	3 ± 0	4 ± 1
		700	296 ± 10	435 ± 10	4 ± 1	6 ± 1
		800	251 ± 7	370 ± 7	7 ± 0	12 ± 4

Tabelle 40: Aus Zugversuchen ermittelte mechanische Kennwerte (0,2%-Dehngrenze $R_{p0,2}$, Zugfestigkeit R_m , Bruchdehnung A_5 und Brucheinschnürung Z) des Stahls 5Mo-2W im Zustand nach dem Lösungsglühen (LG) und Auslagern bei 820 °C für 4 h (PH820) bzw. 750 °C für 24 h (PH750) bei RT und erhöhter Prüftemperatur (T_P).

Werkstoff	Zustand	T_P [°C]	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A_5 [%]	Z [%]
5Mo-2W	LG	RT	575 ± 31	681 ± 20	8 ± 1	9 ± 1
		600	232 ± 3	402 ± 16	6 ± 2	12 ± 1
		700	215 ± 5	379 ± 11	11 ± 0	13 ± 5
		800	201 ± 8	374 ± 12	12 ± 2	13 ± 2
	PH820	RT	584 ± 11	734 ± 17	3 ± 0	1 ± 0
		600	409 ± 5	556 ± 5	3 ± 0	1 ± 0
		700	395 ± 14	527 ± 16	7 ± 2	4 ± 1
		800	287 ± 3	367 ± 7	16 ± 3	18 ± 0
	PH750	RT	576 ± 31	681 ± 20	1 ± 0	0
		600	382 ± 8	507 ± 33	5 ± 0	4 ± 1
		700	310 ± 21	464 ± 32	5 ± 1	6 ± 1
		800	238 ± 1	360 ± 4	16 ± 3	22 ± 3
	PH820 + 750 °C/1000 h	RT	533 ± 6	629 ± 18	1 ± 0	0
		600	389 ± 3	560 ± 10	4 ± 2	1 ± 1
		700	337 ± 5	552 ± 16	4 ± 0	2 ± 1
		800	251 ± 3	389 ± 2	13 ± 3	14 ± 5

Tabelle 41: Aus Zeitstandversuchen ermittelte Bruchzeit t_u und Kriechdehnung ϵ_{tot} ; Prüfparameter: $T_P = 816$ °C, $\sigma_t = 103$ MPa.

Werkstoff	Zustand	t_u^{816} 103 [h]	ϵ_{tot} [%]
1.4957	PH820	90 ± 12	4,1 ± 0,2
	PH820 + 750 °C/1000 h	53 ± 1	12,5 ± 0,4
5Mo-2W	PH820	123 ± 21	11,6 ± 1,6
	PH820 + 750 °C/1000 h	52 ± 6	17,0 ± 3,0

Tabelle 42: Aus 2-Körper-Verschleißtests ermittelte konkave und konvexe Verschleißvolumina (V_1 , V_2) sowie sich das nach Gleichung 4.11 berechnete Verschleißvolumen (ΔVV) der Stähle 1.4957 und 5Mo-2W im Zustand nach dem Lösungsglühen (1200 °C/1 h/WQ, LG), Auslagern bei 820 °C bzw. 700-750 °C (PH820, PH700/750) und nach einer Langzeitauslagerung (PH820 + 750 °C/1000 h/AC); $T_P = 600$ °C.

Werkstoff	Zustand	V_1	V_2	ΔVV
		[10^{-3} mm ³]	[10^{-3} mm ³]	[10^{-3} mm ³]
1.4957	LG	103,7 ± 13,2	14,6 ± 3,3	89,1
	PH820	194,6 ± 31,9	15,2 ± 1,5	179,4
	PH700	205,1 ± 26,6	14,5 ± 0,1	190,7
	PH820+750°C/1000h	49,5 ± 11,9	13,7 ± 2,2	35,8
5Mo-2W	LG	82,3 ± 8,7	30,7 ± 10,0	51,7
	PH820	40,4 ± 9,4	11,1 ± 0,8	29,3
	PH750	39,3 ± 4,5	14,6 ± 1,8	24,7
	PH820+750°C/1000h	99,8 ± 5,6	11,6 ± 2,2	88,2

Tabelle 43: Mittels OES im Gusszustand gemessene chemische Zusammensetzungen der Matrixlegierungen des Stahls 1.4957 (+Si/-Si) und 5Mo-2W (+W/-W); Elementgehalte in Ma.-%.

Legierung	Cr	Ni	Co	Si	Mn	Mo	W	Fe
1.4957-1Si	18,3	17,8	24,6	0,9	0,8	1,7	1,5	Rest
1.4957-0Si	18,3	17,7	24,9	0,1	0,8	1,7	1,5	Rest
5Mo-0W-0Si	21,6	24,1	-	0,2	1,8	4,7	-	Rest
5Mo-2W-0Si	20,7	24,8	-	0,1	1,9	4,4	0,8	Rest

Tabelle 44: Mittels Linienschnittverfahren nach DIN EN ISO 643:2013-05 [527] gemessene Korngröße der Matrixlegierungen des Stahl 1.4957 und 5Mo-2W im Zustand „Bulk“ (B) nach dem Diffusionsglühen (1250 °C/4 h/WQ, DG) und im Zustand „Pulver“ (P) nach dem Lösungsglühen (1200 °C/1 h/AC, ANN1200); Werte in μm .

Legierung	DG (B)	ANN1200 (P)
1.4957-1Si	686 ± 119	34 ± 6
1.4957-0Si	511 ± 103	27 ± 8
5Mo-0W-0Si	405 ± 123	23 ± 5
5Mo-2W-0Si	480 ± 135	22 ± 6

Tabelle 45: Ermittelte Reflexpositionen (in ° 2 Θ) der Legierungen 1.4957-1Si, 1.4957-0Si, 5Mo-0W-1Si und 5Mo-2W-1Si im Zustand nach dem Lösungsglühen bei 1200 °C (ANN1200) und nach einer Kaltverformung (CW) inklusive der nach Gleichung 4.5 berechneten Stapelfehlerwahrscheinlichkeit (SFP, in 10³) [528].

Legierung	CW		ANN				$\Delta 2\Theta_{CW}$	$\Delta 2\Theta_{ANN}$	$\Delta 2\Theta_{CW-ANN}$	SFP
	$2\Theta_{111}$	$2\Theta_{200}$	$2\Theta_{111}$	$2\Theta_{200}$	Θ_{111}	Θ_{200}				
1.4957-1Si	43,78802	51,00802	43,72060	50,92473	21,86030	25,46237	7,22000	7,20413	0,01586	
	43,78802	51,00802	43,72060	50,92873	21,86030	25,46437	7,22000	7,20813	0,01186	
	43,75412	50,96778	43,66852	50,87281	21,83426	25,43641	7,21365	7,20430	0,00936	
	43,7767 ± 0,0196	50,9946 ± 0,0232	43,7032 ± 0,0301	50,9088 ± 0,0312	21,8516 ± 0,0150	25,4544 ± 0,0156	7,2179 ± 0,0037	7,2055 ± 0,0023	0,01236 ± 0,0033	4,77 ± 0,18
1.4957-0Si	43,70590	50,91099	43,77400	50,99000	21,88700	25,49500	7,21600	7,20509	0,01091	
	43,78267	51,00022	43,71161	50,91775	21,85581	25,45887	7,21755	7,20614	0,01141	
	43,72500	50,93358	43,67452	50,87366	21,83726	25,43683	7,20858	7,19915	0,00944	
	43,7379 ± 0,0400	50,9483 ± 0,0464	43,7200 ± 0,0503	50,9271 ± 0,0587	21,8600 ± 0,0251	25,4636 ± 0,0294	7,2104 ± 0,0064	7,2071 ± 0,0085	0,00331 ± 0,0012	5,24 ± 0,30
5Mo-0W-0Si	43,48718	50,65134	43,45021	50,60747	21,72510	25,30374	7,16416	7,15726	0,00690	
	43,48660	50,65066	43,44487	50,60124	21,72244	25,30062	7,16405	7,15637	0,00769	
	43,48667	50,65174	43,45311	50,61092	21,72656	25,30546	7,16507	7,15781	0,00726	
	43,4868 ± 0,0003	50,6513 ± 0,0005	43,4494 ± 0,0042	50,6065 ± 0,0049	21,7247 ± 0,0021	25,3033 ± 0,0025	7,1644 ± 0,0006	7,1572 ± 0,0007	0,00728 ± 0,0004	3,62 ± 0,35
5Mo-2W-0Si	43,41434	50,56998	43,41434	50,56998	21,70717	25,28499	7,16304	7,15564	0,00740	
	43,59940	50,75986	43,41598	50,56892	21,70799	25,28446	7,16047	7,15294	0,00753	
	43,45475	50,61386	43,42170	50,57365	21,71085	25,28682	7,15911	7,15195	0,00716	
	43,4895 ± 0,0973	50,6479 ± 0,0994	43,4173 ± 0,0039	50,5709 ± 0,0025	21,7087 ± 0,0019	25,2854 ± 0,0012	7,1584 ± 0,0025	7,1535 ± 0,0019	0,00737 ± 0,0042	3,50 ± 0,28

Tabelle 46: Experimentell ermittelte Stapelfehlerwahrscheinlichkeit (SFP), mittlere quadratische Deformation ($\langle \epsilon_{50\text{\AA}}^2 \rangle_{111}$), Gitterkonstante (a_0) und Stapelfehlerenergie (SFE) der Matrix des Stahls 1.4957 (+Si/-Si) und 5Mo-2W (+W/-W) (bei 40 °C) inklusive der auf Basis der gemessenen SFE zurückgerechneten Grenzflächenenergie σ_{GF}^* (s. Gleichung 4.12).

Legierung	SFP [10 ³]	$\langle \epsilon_{50\text{\AA}}^2 \rangle_{111}$ [10 ⁻⁶]	a_0 [Å]	SFE [mJ/m ²]	σ_{GF}^* [mJ/m ²]
1.4957-1Si	4,77 ± 0,18	14,54 ± 0,23	3,587 ± 0,0004	36 ± 2	14,5
1.4957-0Si	5,24 ± 0,30	12,87 ± 0,30	3,589 ± 0,0001	31 ± 3	27,9
5Mo-0W-0Si	3,62 ± 0,35	12,77 ± 0,20	3,607 ± 0,0001	45 ± 3	45,0
5Mo-2W-0Si	3,50 ± 0,28	11,19 ± 0,11	3,608 ± 0,0001	43 ± 2	44,7

Tabelle 47: Vergleich der thermodynamisch und experimentell ermittelten Stapelfehlerenergie (SFE) der Matrixlegierungen des Stahls 1.4957 (+Si/-Si) und 5Mo-2W (+W/-W); die SFE_{TD} wurde auf Basis der CALPHAD-Methode (Datenbank: TCFE7) unter Verwendung einer Grenzflächenenergie $\sigma_{\text{GF}} = 39 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ und σ_{GF}^* (s. Tabelle 46, SFE_{TD}^*) berechnet; die gemessene SFE_{XRD} erfolgte auf Basis des empirischen Ansatzes gemäß *Reed und Schramm* (s. Abschnitt 4.4.3).

Legierung	T [°C]	SFE_{TD} [mJ/m ²]	SFE_{TD}^* [mJ/m ²]	SFE_{XRD} [mJ/m ²]
1.4957-1Si	40	86	35	36 ± 2
	600	179	131	-
1.4957-0Si	40	52	29	31 ± 3
	600	152	130	-
5Mo-0W-0Si	40	30	45	45 ± 3
	600	140	154	-
5Mo-2W-0Si	40	31	42	43 ± 2
	600	139	151	-

Tabelle 48: Mittels in-situ Härtemessungen gemessene Härte der Matrixlegierungen des Stahls 1.4957 (+Si/-Si) und 5Mo-2W (+W/-W); Prüftemperatur (T_P) in °C; Werte in HV0,5.

T_P	1.4957-1Si	1.4957-0Si	5Mo-0W-0Si	5Mo-2W-0Si
RT	136 ± 9	129 ± 5	128 ± 5	139 ± 12
100	118 ± 7	127 ± 3	121 ± 1	128 ± 3
200	105 ± 5	110 ± 8	105 ± 1	118 ± 3
300	95 ± 1	99 ± 7	94 ± 3	104 ± 6
400	92 ± 3	88 ± 3	89 ± 2	100 ± 13
500	89 ± 3	80 ± 1	83 ± 4	93 ± 4
600	78 ± 1	76 ± 1	73 ± 3	95 ± 5
700	72 ± 5	68 ± 3	69 ± 2	80 ± 2
800	75 ± 2	67 ± 1	69 ± 3	83 ± 7

Tabelle 49: Aus 2-Körper-Verschleißtests ermittelte konkave und konvexe Verschleißvolumina (V_1 , V_2) sowie sich das nach Gleichung 4.11 berechnete Verschleißvolumen (ΔVV) der Matrixlegierungen der Stähle 1.4957 und 5Mo-2W im Zustand nach dem Diffusionsglühen (1250 °C/24 h/WQ, DG); $T_P = 600$ °C.

Legierung	Zustand	V_1	V_2	ΔVV
		[10^{-3} mm ³]	[10^{-3} mm ³]	[10^{-3} mm ³]
1.4957-1Si	DG	66,9 ± 7,5	38,6 ± 2,6	28,3
1.4957-0Si	DG	52,7 ± 4,5	32,8 ± 3,3	19,9
5Mo-0W-0Si	DG	19,6 ± 0,2	13,6 ± 2,8	6,0
5Mo-2W-0Si	DG	9,5 ± 0,3	14,3 ± 0,4	-4,8

Tabelle 50: Mittels OES gemessene chemische Zusammensetzung des Verbundgusses zwischen dem kommerziellen Stahl 1.4581 (GX2CrNiMoNb19-11-2) und dem neu entwickelten Stahl 5Mo-2W; die Messung erfolgte bei beiden Stählen im Bereich des Grundwerkstoffes (Abstand zur Diffusionszone $x = 5$ mm); Elementgehalte in Ma.-% (Basiselement: Fe, *Gehalt außerhalb der vorgegebenen Elementspanne nach [275]).

Werkstoff		C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	W	Nb	N
5Mo-2W	Ist	0,22	20,9	25,3	4,8	1,5	1,9	2,1	1,9	0,30
	Soll	0,15-0,23	20,0-22,0	24,0-26,0	4,8-5,5	1,2-1,4	1,7-2,3	1,6-2,2	1,8-2,0	0,20-0,30
1.4581	Ist	0,10*	19,6	13,5	2,9*	1,2	1,1	0,7*	1,0*	0,15*
	Soll	< 0,06	18,0-20,0	10,5-20,5	2,0-2,5	< 1,5	< 1,5	-	8 · %C	-

Tabelle 51: Nach Gleichung 2.17 berechnete Diffusionslängen \bar{x} der Elemente Fe, Mo, Cr und C in γ -Fe für verschiedene Temperaturen und Zeiten; Die Werte für den Diffusionskoeffizienten D_0 und die Aktivierungsenergie Q wurden aus den angegebenen Quellen entnommen.

Element (in γ -Fe)	T [°C]	t [min]	\bar{x} [μm]	D_0 [m^2/s]	Q [J/mol]	Quelle
Fe	1100	30 / 60	3 / 6	$5,80 \cdot 10^{-5}$	$2,84 \cdot 10^5$	[248]
	1200	30 / 60	6 / 8			
Cr	1100	30 / 60	3 / 5	$6,27 \cdot 10^{-6}$	$2,52 \cdot 10^5$	[529, 530]
	1200	30 / 60	7 / 10			
Mo	1100	30 / 60	4 / 6	$3,60 \cdot 10^{-6}$	$2,40 \cdot 10^5$	[529, 530]
	1200	30 / 60	9 / 13			
C	1100	30 / 60	978 / 1710	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^5$	[248]
	1200	30 / 60	1473 / 2083			

Tabelle 52: Aus der Materialdatenbank CES Selector (Version 2019) [519] entnommene elementspezifische CO_2 -Fußabdrücke (CO_2 -FP) inklusive des daraus berechneten Mittelwerts; Werte in $\frac{\text{kgCO}_2}{\text{kg}}$.

Element	Fe	Cr	Ni	Mo	Co	Si	Mn	W	Nb
CO_2 -FP	2,18-2,4	20,0-22,1	11,2-12,3	7,3-8,04	7,9-8,72	4,78-5,27	3,8-4,19	36,2-39,9	117-129
\emptyset	2,29	21,05	11,75	7,67	8,31	5,03	4,00	38,05	123,00

Abbildungen

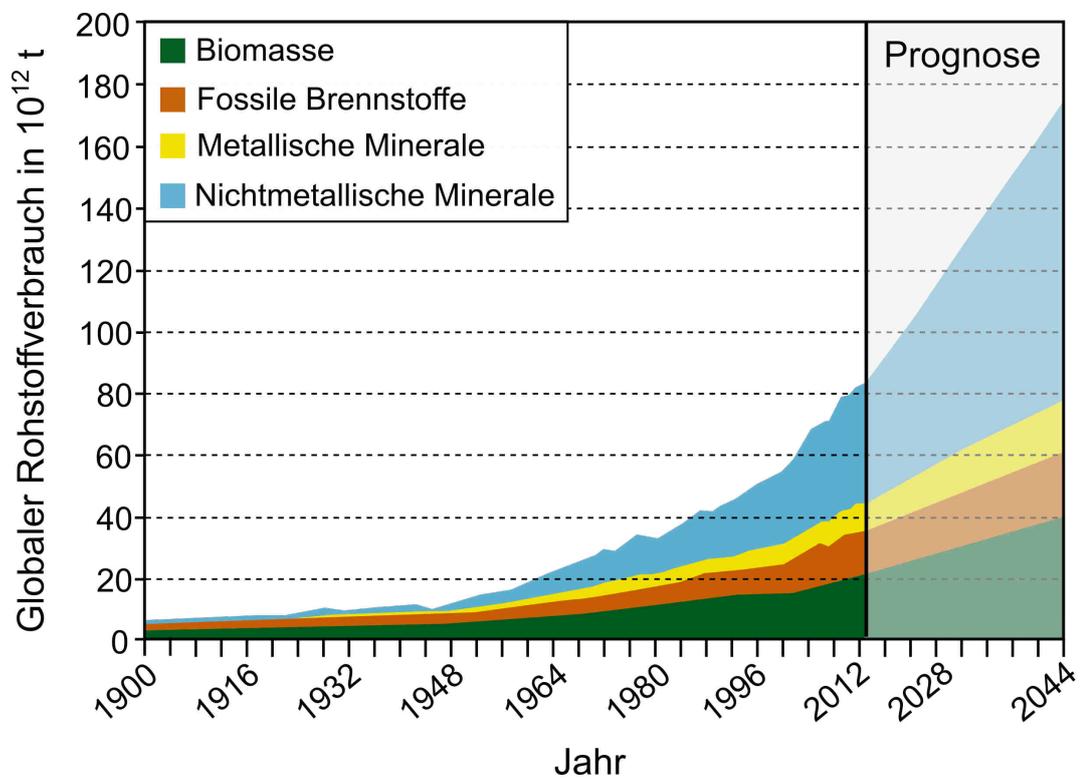


Abbildung 1: Entwicklung des globalen Rohstoffverbrauchs in den Jahren 1900 bis 2015 inklusive des prognostizierten Trends bis zum Jahr 2044 [19].

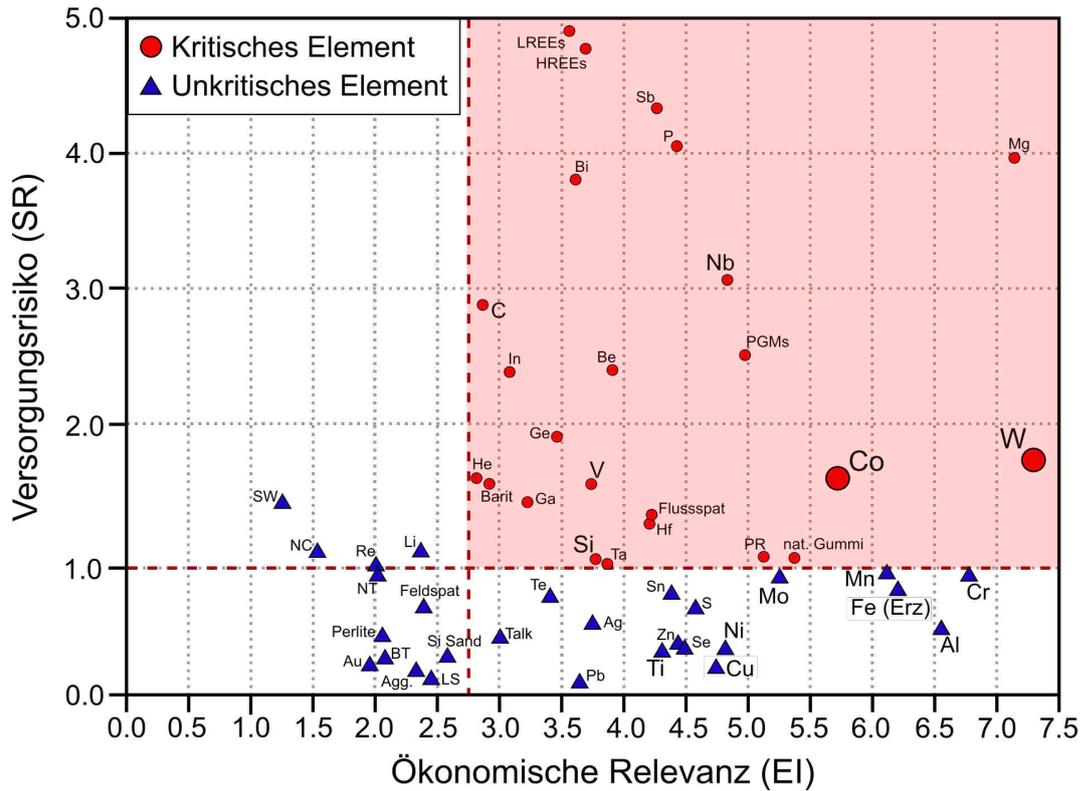


Abbildung 2: Übersicht der kritischen Rohstoffe gemäß der Kritikalitätsbewertung der EU-Kommission; Stand: 2017 [62].

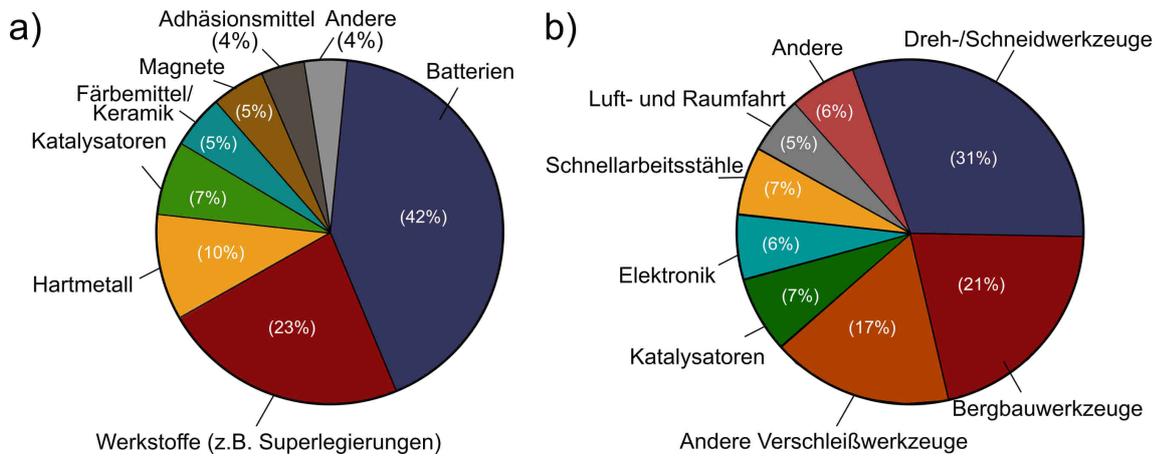


Abbildung 3: Einsatzgebiete von Kobalt (a) und Wolfram (b); Stand: 2016 [20].

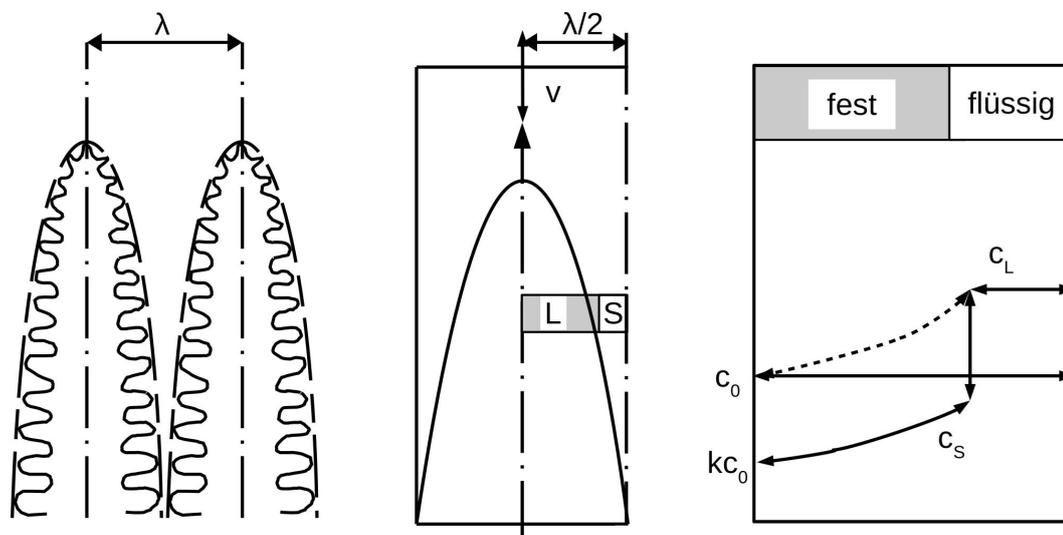


Abbildung 4: Schematische Darstellung des dendritischen Wachstums nach [65]. Die Dendriten werden hier als Zelle mit einem Dendritenarmabstand λ und einer Wachstumsgeschwindigkeit v betrachtet. Nach dem Scheil-Modell erfolgt der Seigerungsverlauf analog zur planaren Erstarrungsfront.

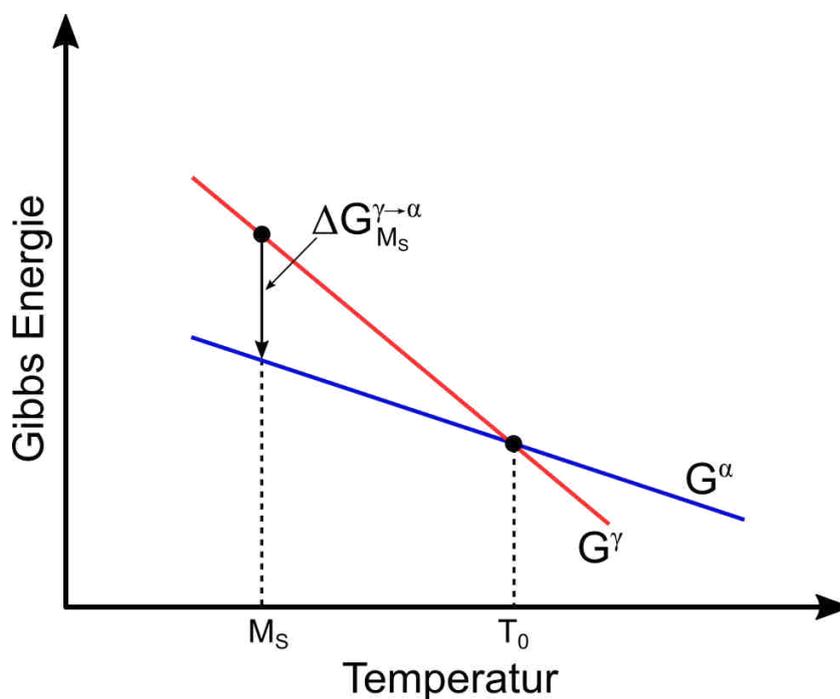
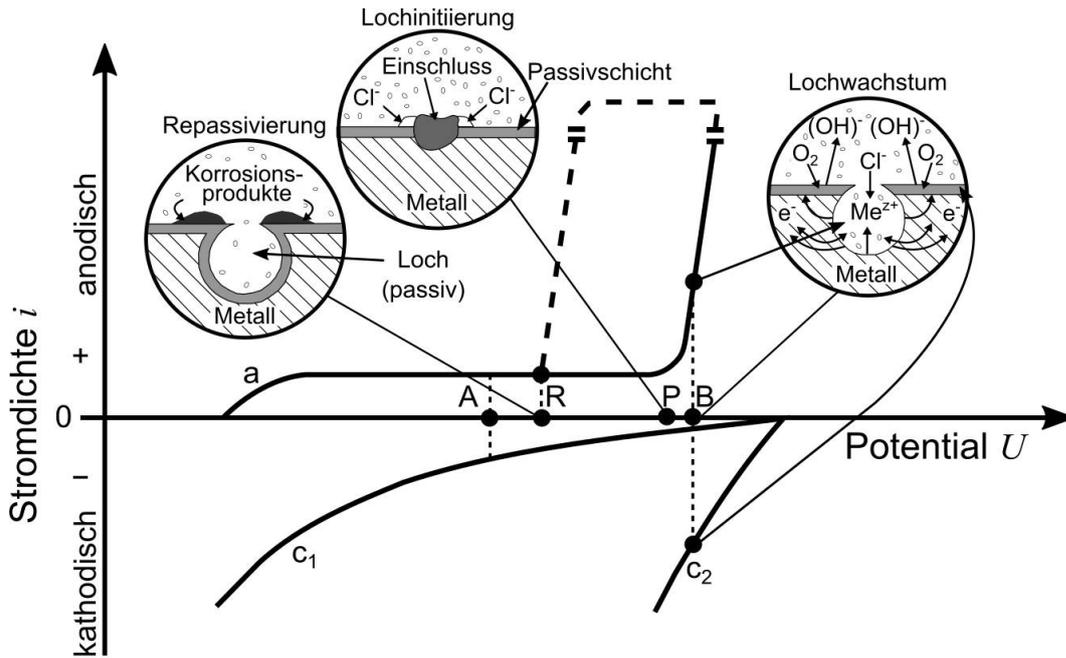


Abbildung 5: Schematische Darstellung der $G(T)$ -Verläufe von krz-Fe (α) und kfz-Fe (γ) zur thermodynamischen Darstellung der Umwandlung von Austenit in Ferrit. Die zur Umwandlung benötigte Triebkraft $\Delta G_{M_S}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ wird bei einem kritischen Wert (M_S) erreicht. Die T_0 -Temperatur kennzeichnet die Temperatur, bei der Austenit und Ferrit bei gleicher chemischer Zusammensetzung dieselbe Gibbs-Energie besitzen [98].



- a: anodische Metallauflösung ($\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{z+} + e^-$)
- c₁: schwache kathodische Reaktion (z.B. $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$ oder $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)
- c₂: starke kathodische Reaktion bei hoher Konzentration eines Elektronenakzeptors

Abbildung 6: Schematische Darstellung einer Stromdichte-Potential-Kurve (SPK) in NaCl nach [97, 171]. Mit Überschreiten des Aktivbereichs (Punkt A) beginnt ab einem bestimmten Potential die Initiierung von Löchern (vorwiegend an Einschlüssen, Punkt P), die mit zunehmenden Potential wachsen (Punkt B). Nimmt das Potential nach der Lochbildung ab, dann repassivieren metastabile Löcher und hemmen das weitere Lochwachstum (Punkt R).

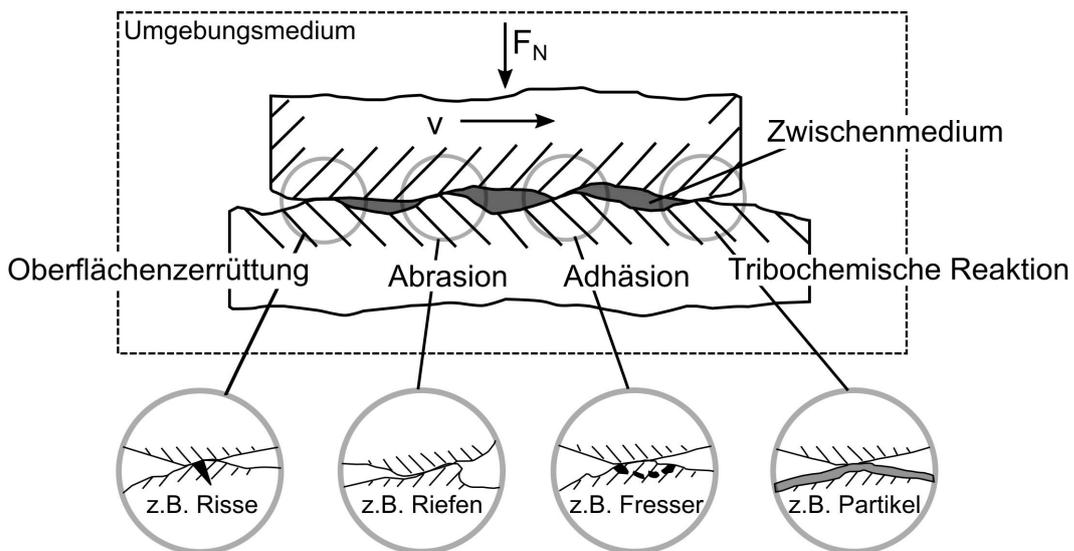


Abbildung 7: Mögliche Verschleißmechanismen und Erscheinungsformen in einem Tribosystem nach [181].

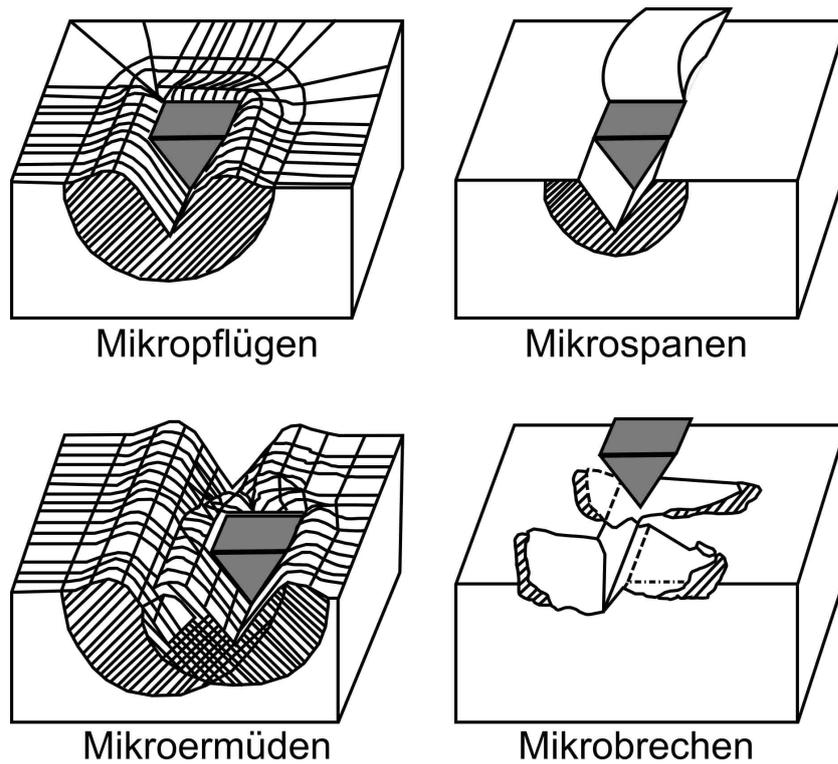


Abbildung 8: Die vier Mikromechanismen der Abrasion nach [182].

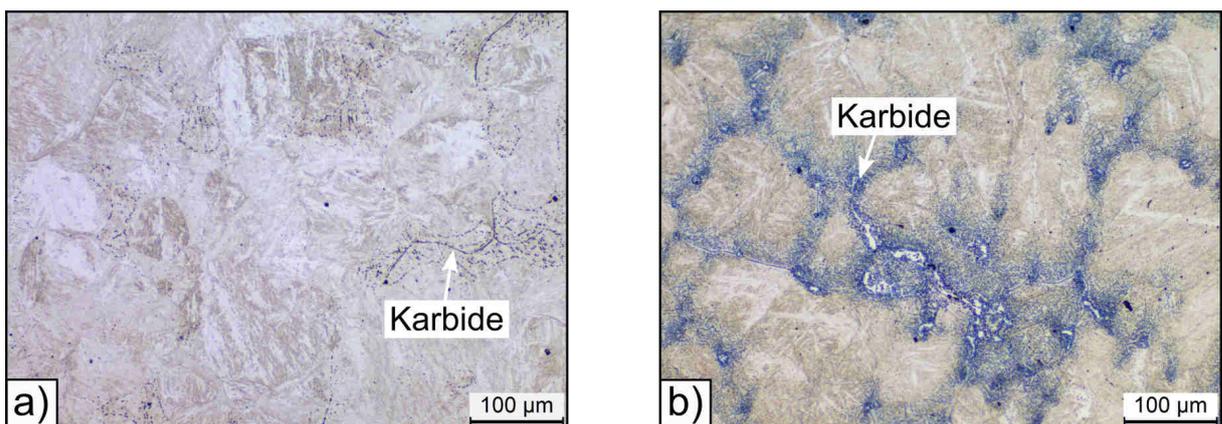


Abbildung 9: Gefüge der Referenzstähle GX20CrN14 (GX20, a) und GX40CrMoN16-1 (GX40, b) im Zustand nach dem Härten und Anlassen bei 220 °C für 4 h (QT220) unter Verwendung einer konventionellen einfachen Austenitisierung (KEA) bei 1050 °C für 30 min (Luftabschreckung); LiMi-Aufnahmen; zu sehen sind die martensitische Matrix sowie nicht-aufgelöste eutektische Karbide.

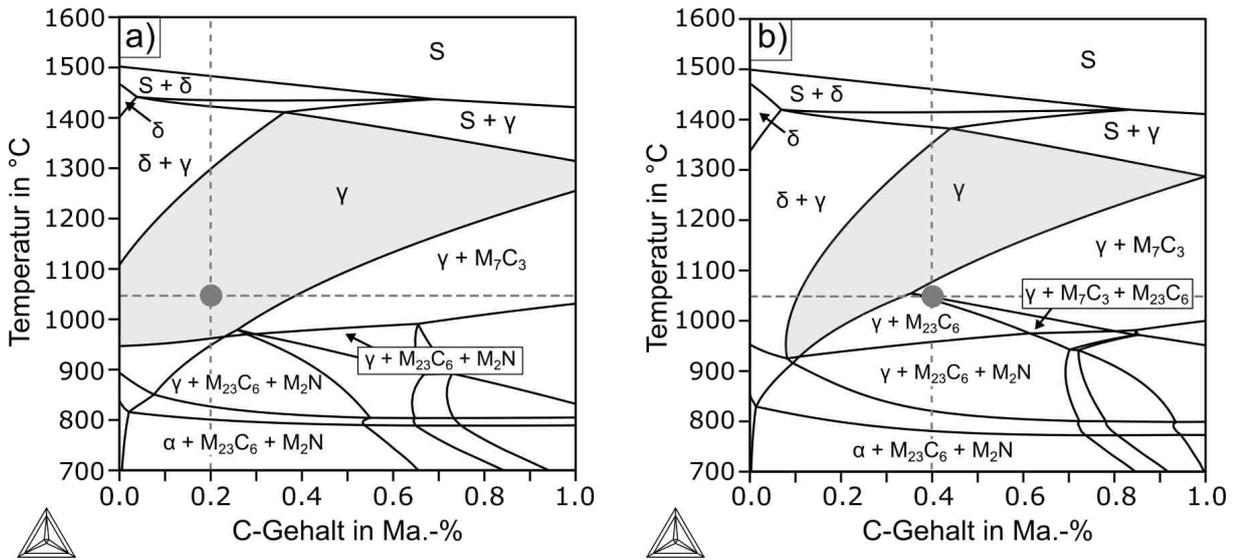


Abbildung 10: Mittels Thermo-Calc[®] berechnete Phasendiagramme in Abhängigkeit des C-Gehaltes für die Referenzstähle GX20CrN14 (GX20, a) und GX40CrMoN16-1 (GX40, b); der grau-markierte Bereich kennzeichnet das zum Austenitisieren anvisierte Phasenfeld des homogenen Austenits; die gestrichelte Linie kennzeichnet den globalen C-Gehalt und die konventionelle Austenitierungstemperatur (1050 °C).

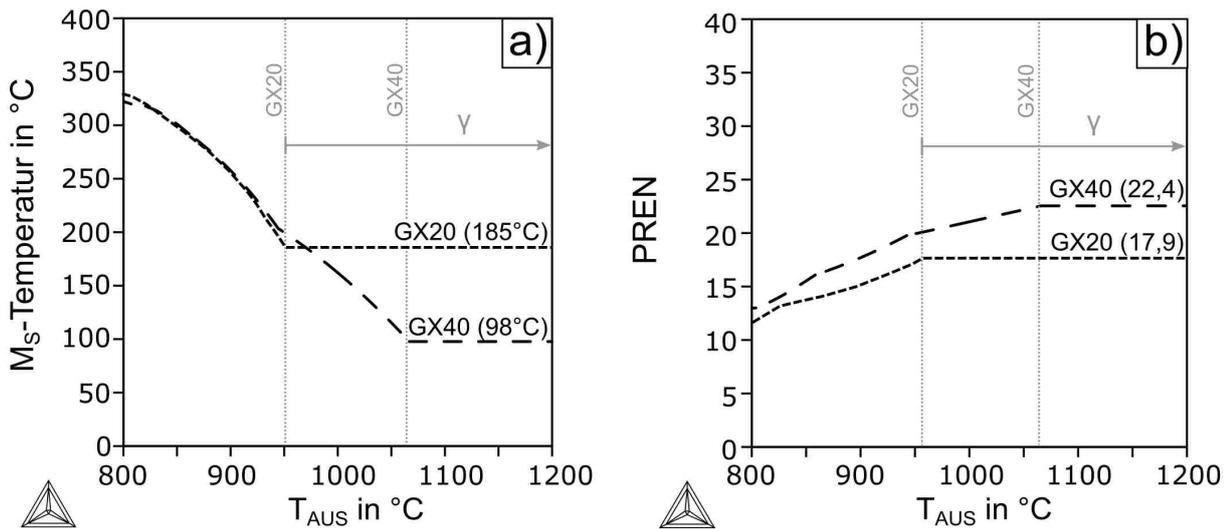


Abbildung 11: Mittels Thermo-Calc[®] und empirischen Formeln (s. Gleichung 2.23 und Gleichung 4.13) berechnete globale M_s -Temperatur (a) und PREN (b) der Referenzstähle GX20CrN14 (GX20) und GX40CrMoN16-1 (GX40) in Abhängigkeit der Austenitierungstemperatur (T_{AUS}); die gestrichelten Linien kennzeichnen das Erreichen des homogenen Austenitgebiets.

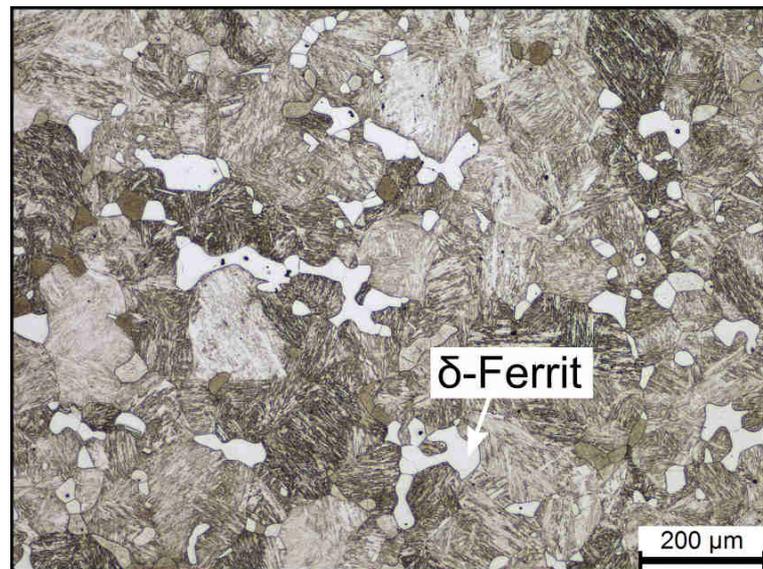


Abbildung 12: Bildung von δ -Ferrit in einem hoch CrMo-legierten nichtrostenden martensitischen Stahlguss (Fe-16Cr-2Mo-1Ni-0,5(C+N)) im Zustand nach dem Härten (AQ) nach einer Austenitisierung bei 1200 °C für 30 min (Ölabschreckung); LiMi-Aufnahme, Hellfeld.

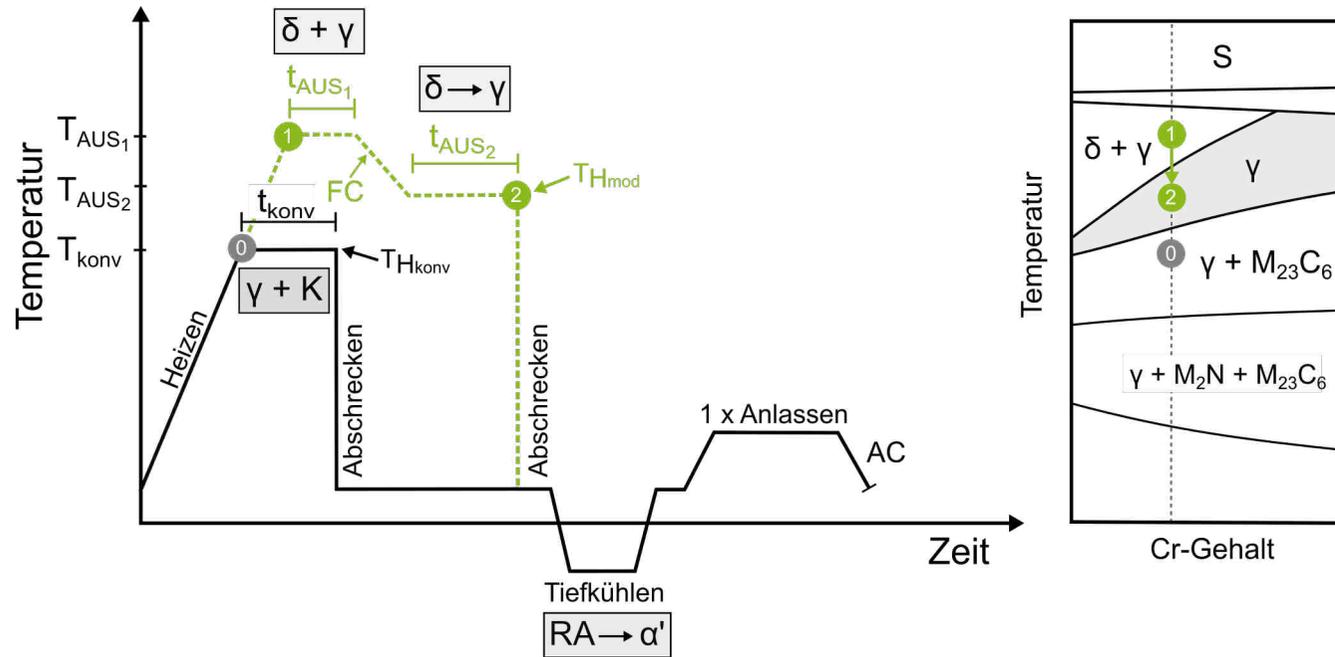


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Zeit-Temperatur-Regimes mit konventionell einfacher (KEA) und zweistufiger Austenitisierung (ZSA, gestrichelte grüne Linie) zur in-situ Rückumwandlung von δ -Ferrit in Austenit ($\delta \rightarrow \gamma$) inklusive eines fiktiven Phasendiagramms zur Verdeutlichung der Phasenstabilität bei T_{AUS} ; der grau-markierte Bereich im Phasendiagramm kennzeichnet das zum Härten anvisierte Phasenfeld des homogenen Austenits; K= Karbide ($M_{23}C_6$).

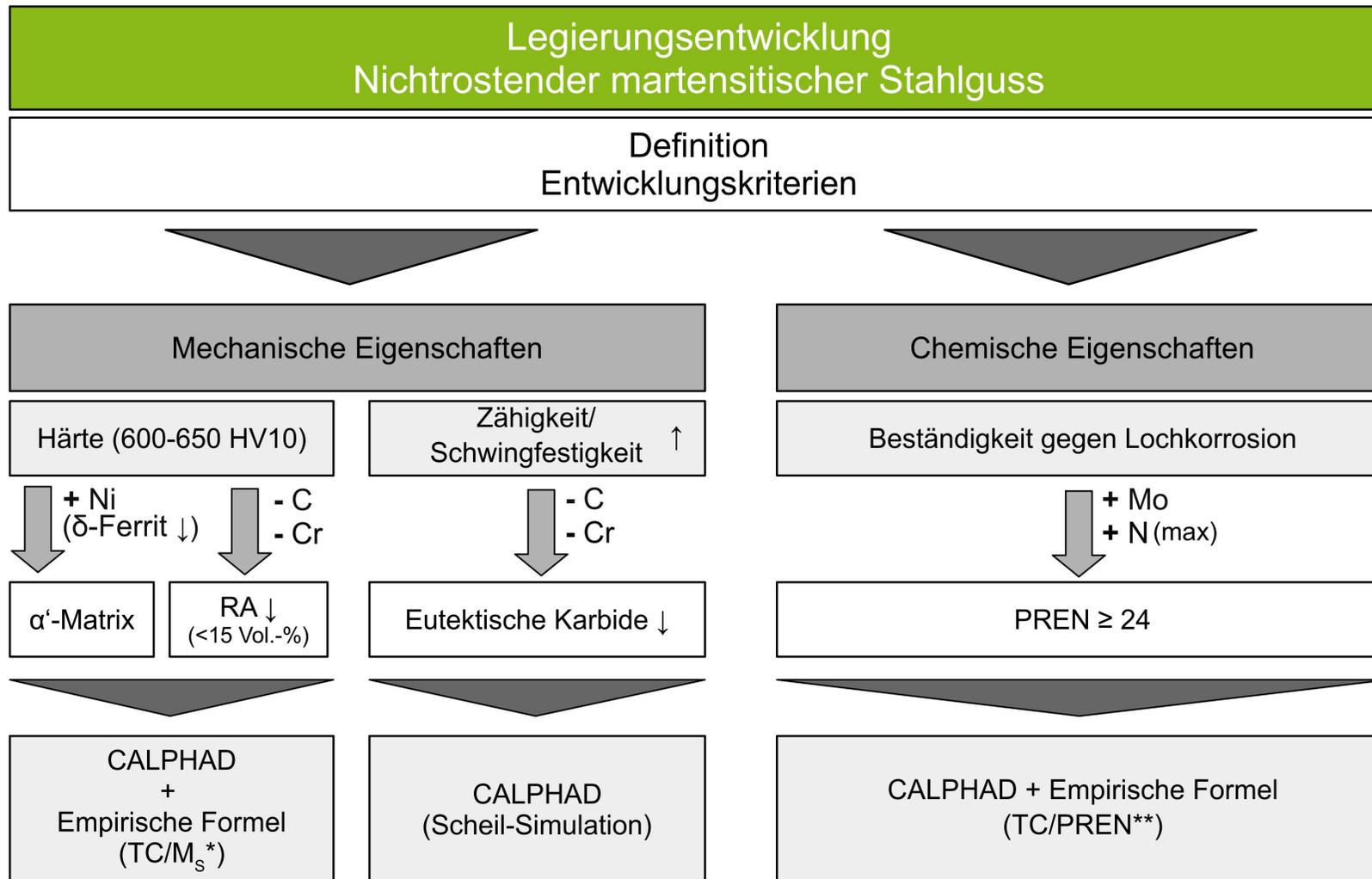


Abbildung 14: Schema und Kriterien der in dieser Arbeit durchgeführten Legierungsentwicklung eines nichtrostenden martensitischen Stahlgusses auf Basis des kommerziellen Stahls GX40CrMoN16-1 (GX40); * s. Gleichung 2.23, ** s. Gleichung 4.13.

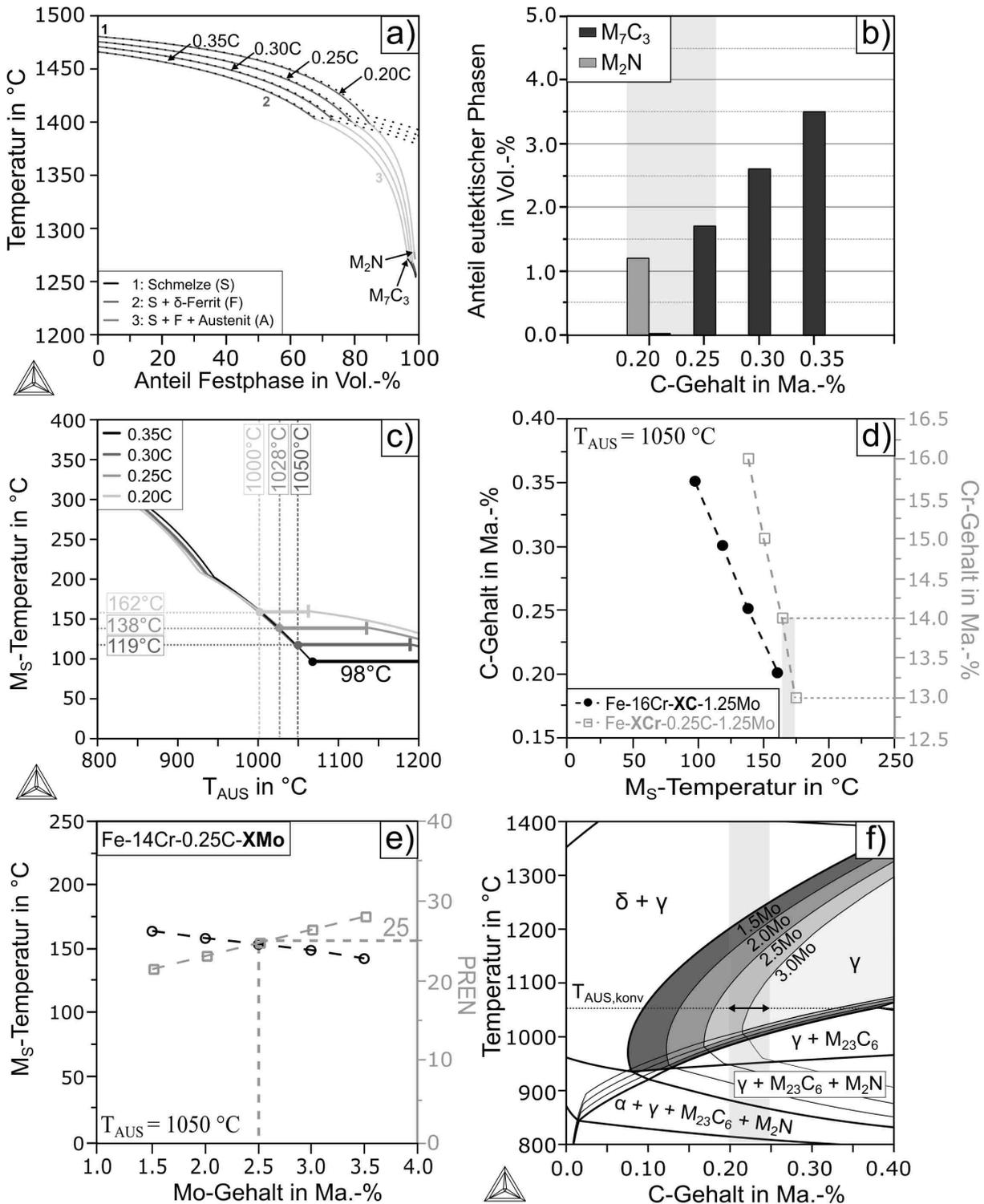


Abbildung 15: Ergebnisse der mittels Thermo-Calc® und empirischen Formeln (s. Gleichung 2.23 und 4.13) durchgeführten Berechnungen zur Legierungsentwicklung; a-b) Scheil-Erstarrungssimulation und der sich daraus ergebende Anteil eutektischer Phasen, c-d) Einfluss des C- bzw. Cr-Gehaltes auf die Lage der M_S-Temperatur; e-f) Einfluss einer Mo-Zugabe auf die Lage der M_S-Temperatur, PREN und die des homogenen Austenitgebiets im System Fe-14Cr-1.25Mo-0,25C; die Linienverstärkung im Teilbild c) markiert das homogene Austenitgebiet.

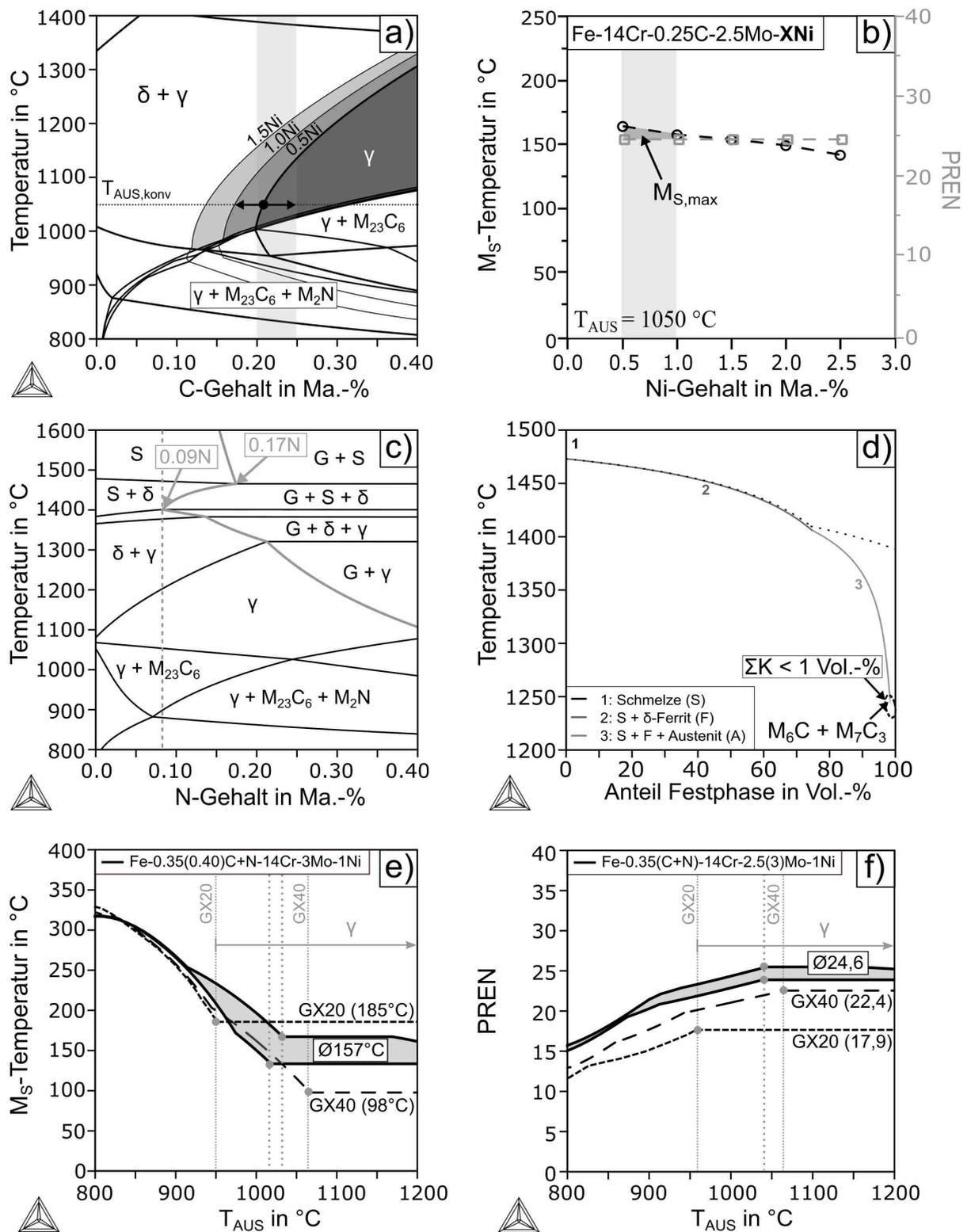


Abbildung 16: Mittels Thermo-Calc[®] und empirischen Formeln (Gleichung 2.23 und 4.13) durchgeführte Berechnungen der Legierungsentwicklung; a-b) Einfluss der Ni-Zugabe auf die Lage der M_S -Temperatur, PREN und des homogenen Austenitgebiets im System Fe-14Cr-2,5Mo-0,25C, c) Stickstofflöslichkeit im System Fe-14Cr-2,5Mo-0,25C, d) Scheil-Erstarrungssimulation des Systems Fe-14Cr-2,5Mo-1Ni-0,25C-0,10N, e) Einfluss einer C+N-Reduzierung auf die M_S -Temperatur im System Fe-14Cr-3Mo-1Ni im Vergleich zu den Referenzstählen GX20 und GX40, f) Einfluss einer Mo-Reduzierung auf die PREN im Vergleich zu den Referenzstählen GX20 und GX40.

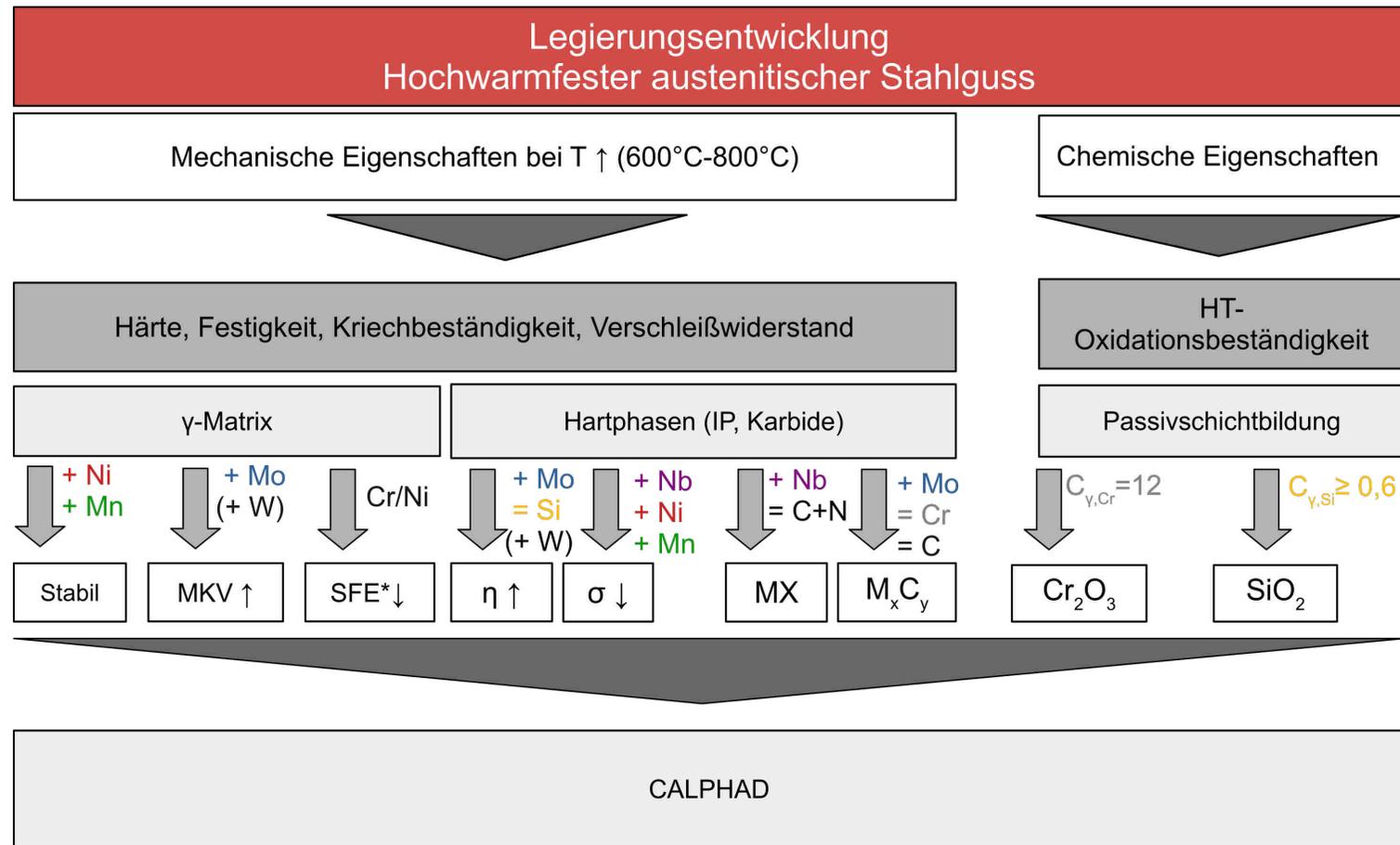


Abbildung 17: Schema und Kriterien der in dieser Arbeit durchgeführten Legierungsentwicklung eines hochwarmfesten austenitischen Stahlgusses auf Basis des kommerziellen Stahls GX15CrNiCo21-20-20 (1.4957); Elementgehalte in der austenitischen Matrix (C_γ) in Ma.-%; *nach *Olson und Cohen* nach Gleichung 2.38.

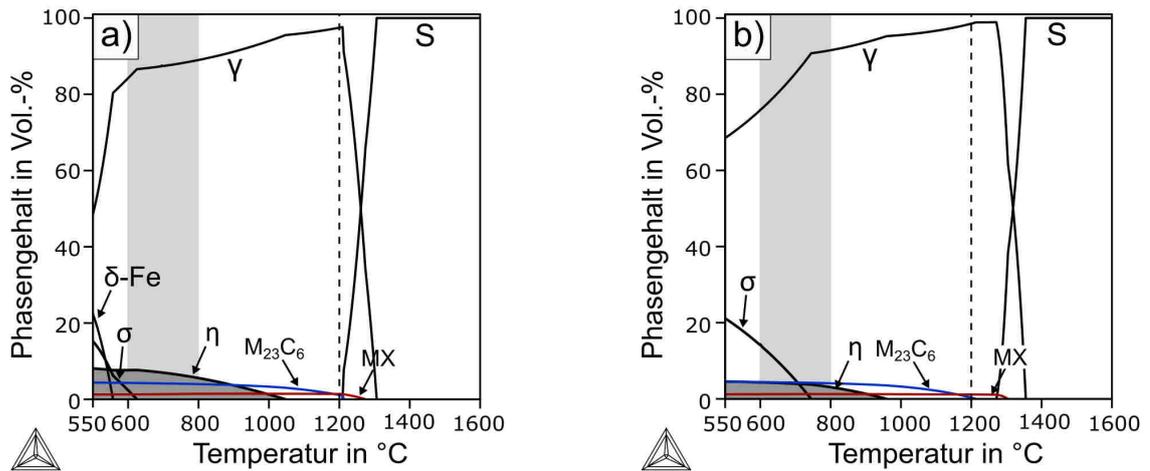


Abbildung 18: Mittels Thermo-Calc[®] berechnete Phasenmengendiagramme des Referenzstahls 1.4957 in der mittleren nominellen Zusammensetzung (s. Tabelle 10) zum Einfluss einer Substitution von Co und W durch Fe; a) 1.4957 (konventionell) b) 1.4957 (0Co-0W); die gestrichelte Linie kennzeichnet die konventionelle Lösungsglühtemperatur von 1200 °C; der grau-markierte Bereich kennzeichnet den anvisierten Anwendungsbereich von 600-800 °C.

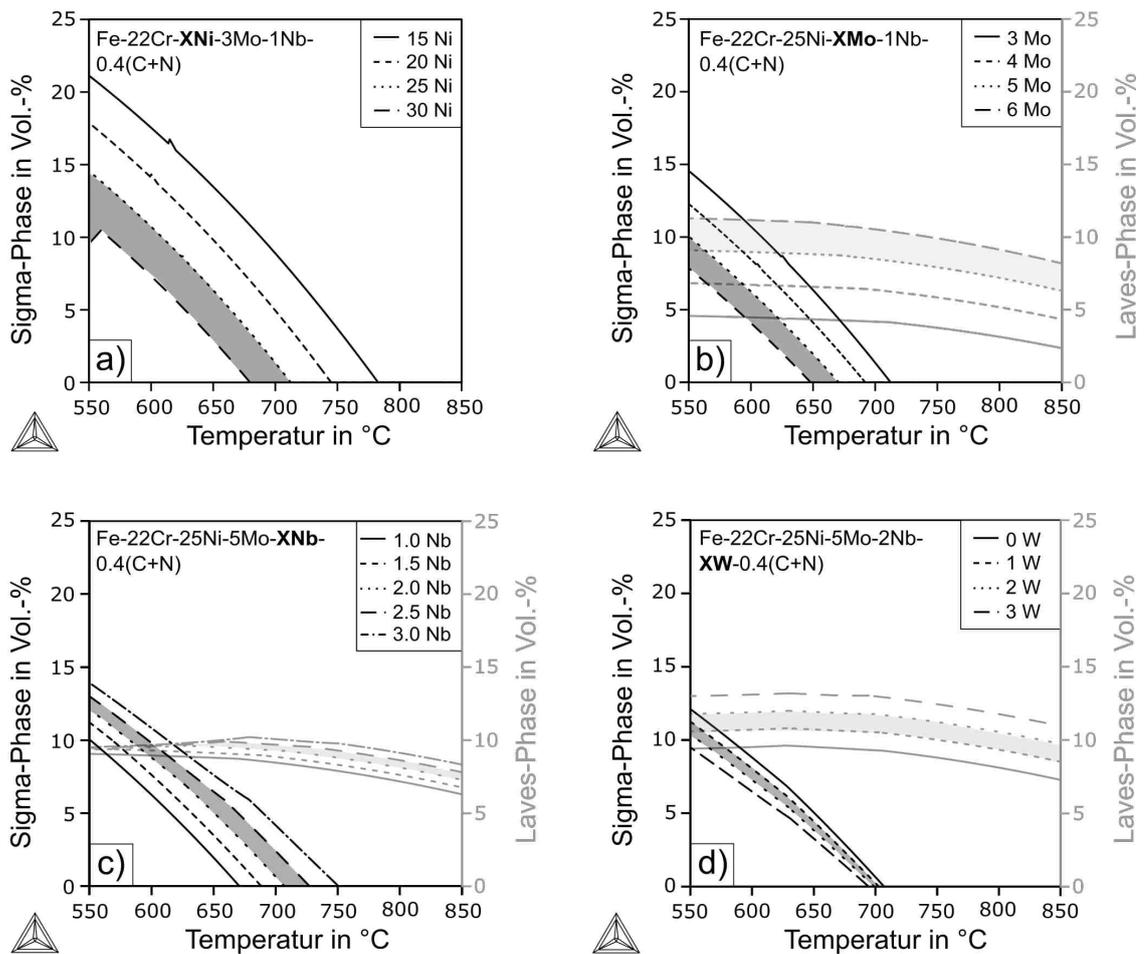


Abbildung 19: Mittels Thermo-Calc[®] berechnete Phasenmengendiagramme zum Einfluss der Elemente Ni (a), Mo (b), Nb (c) und W (d) auf die Stabilität der σ - und Laves-Phase.

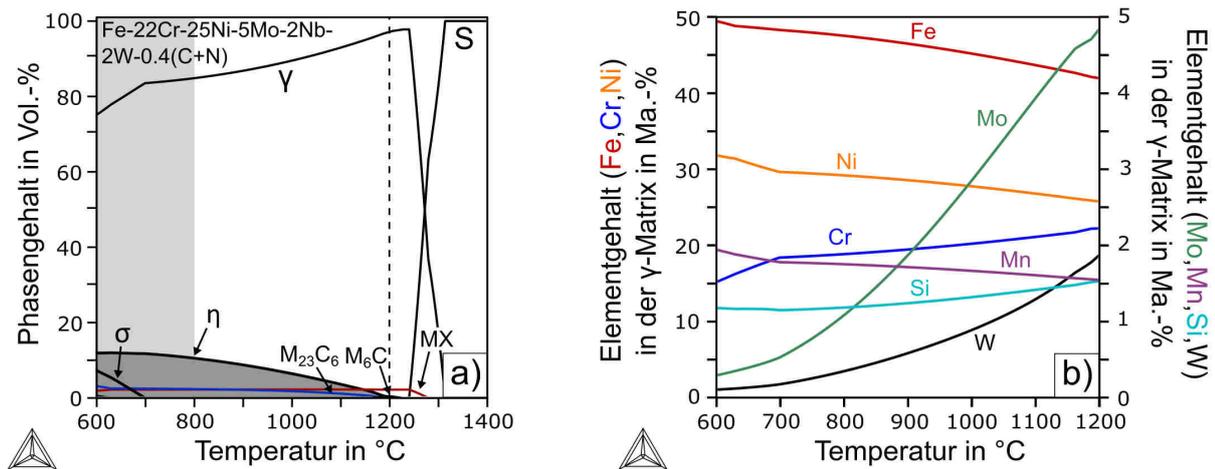


Abbildung 20: Mittels Thermo-Calc[®] berechnetes Phasenmengendiagramm des Systems Fe-22Cr-25Ni-5Mo-2W-0,4(C+N) (a) und die Zusammensetzung der austenitischen Matrix in Abhängigkeit der Temperatur (b).

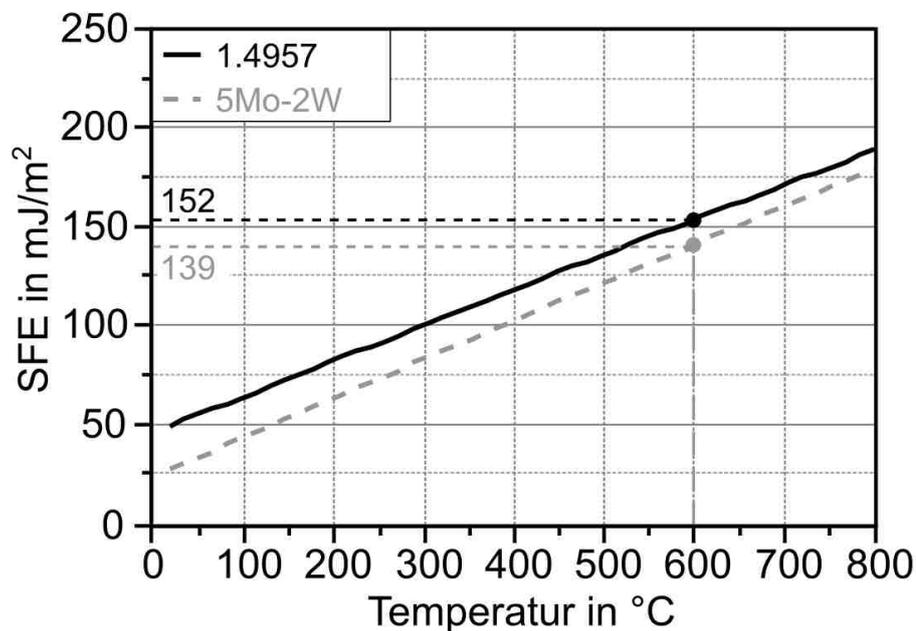


Abbildung 21: Gemäß des thermodynamischen Ansatzes nach *Olson und Cohen* unter Verwendung der CALPHAD-Methode berechnete Stapelfehlerenergie (SFE) des Stahls 1.4957 und 5Mo-2W in Abhängigkeit der Temperatur; die Berechnung erfolgte ohne die Berücksichtigung des Elementes Si und unter Verwendung einer Grenzflächenenergie $\sigma_{\text{GF}} = 39 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ (s. Abschnitt 4.5.1).

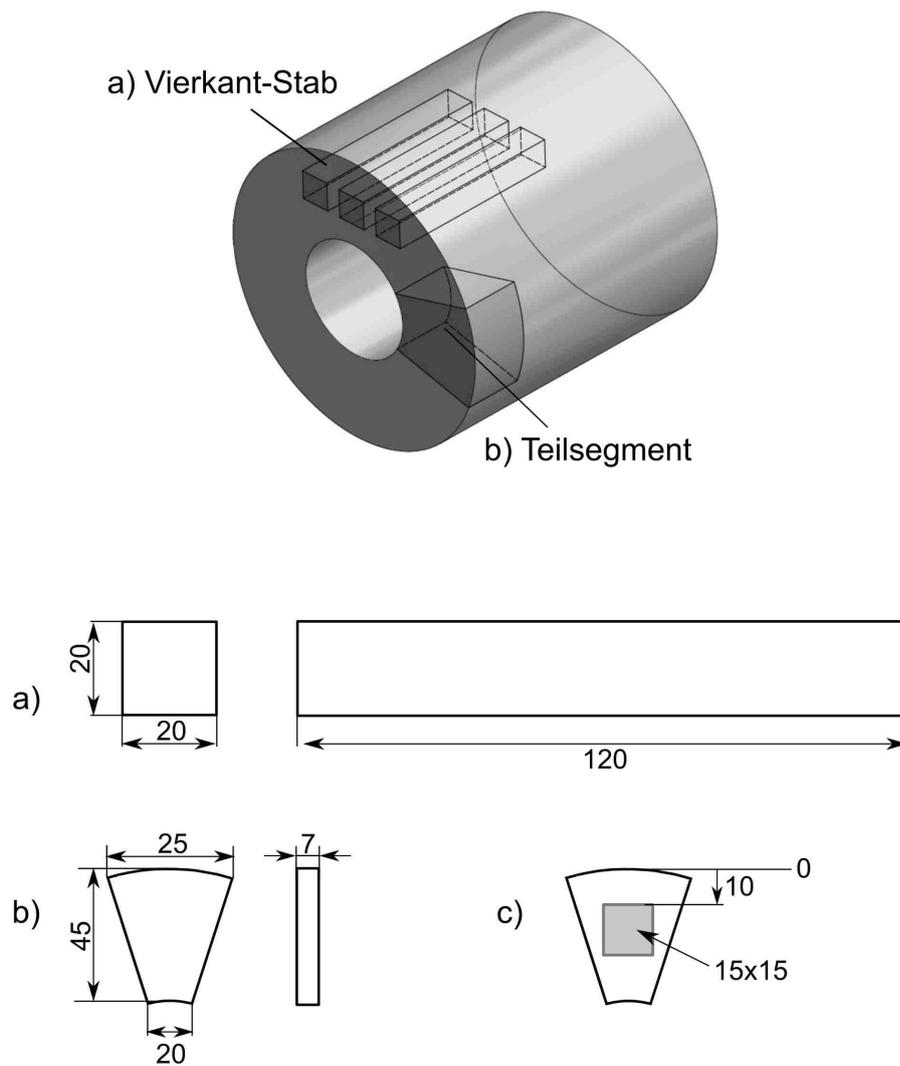


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Ausgangskörper (Schleudergussrohr); a) Quader (Vierkantstab), b) Teilsegment, c) Probeentnahme im Teilsegment.

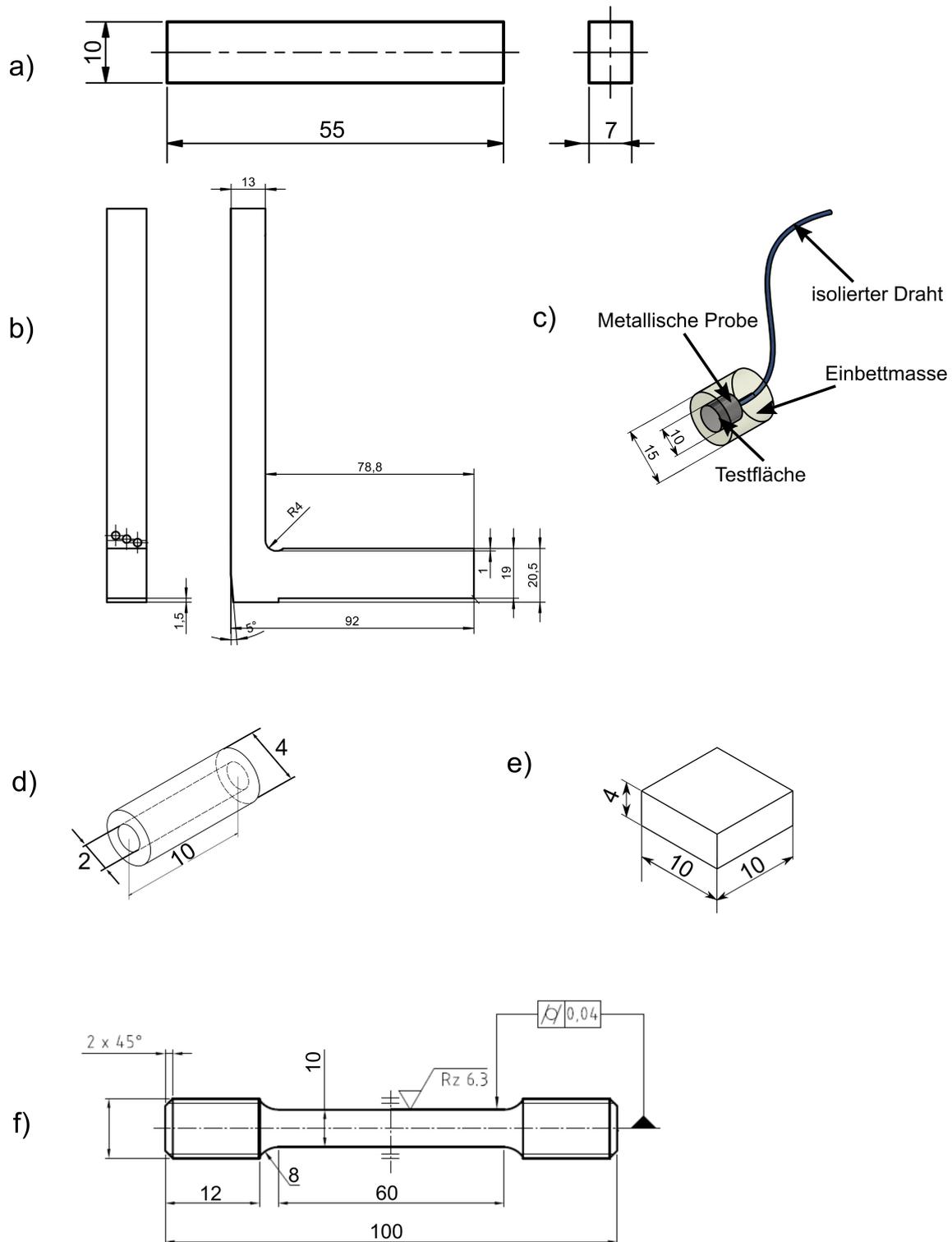


Abbildung 23: In dieser Arbeit verwendete Probengeometrien; a) Ungekerbte Schlagbiegeprobe, b) Dauerschwingprobe, c) Probe für elektrochemische Korrosionsversuche, d) Probe für dilatometrische Wärmebehandlungsexperimente (Tiefkühlmodus), e) Probe für röntgenographische Untersuchungen und Warmhärte- und Warmverschleißversuche, f) Zugprobe für Warmzug- und Zeitstandversuche.

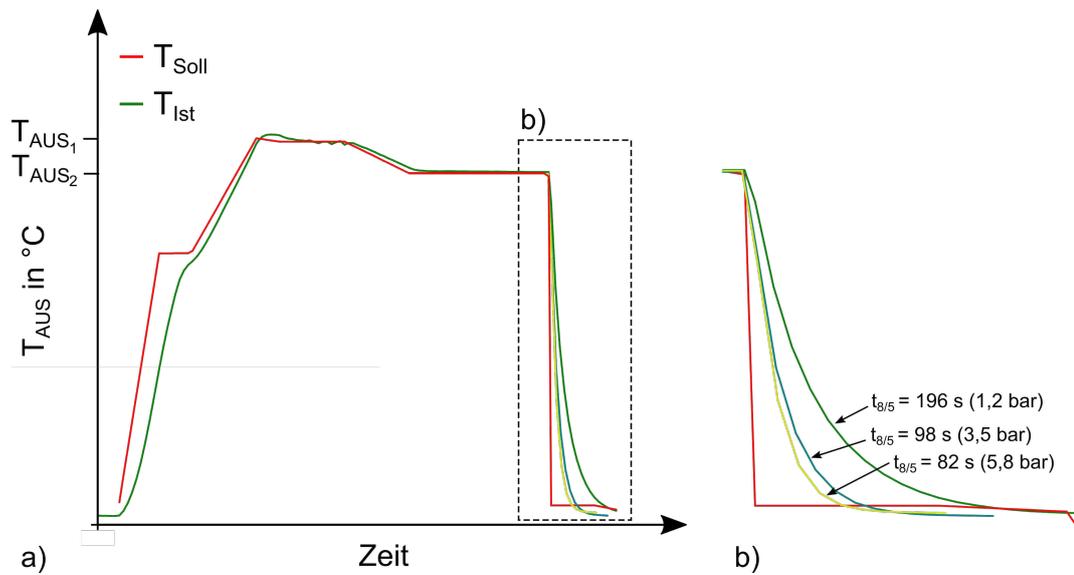


Abbildung 24: Schematisches Zeit-Temperatur-Regime der industriellen Wärmebehandlungsexperimente sowie der Einfluss der $t_{8/5}$ -Zeit auf die Abkühlkurve (b).

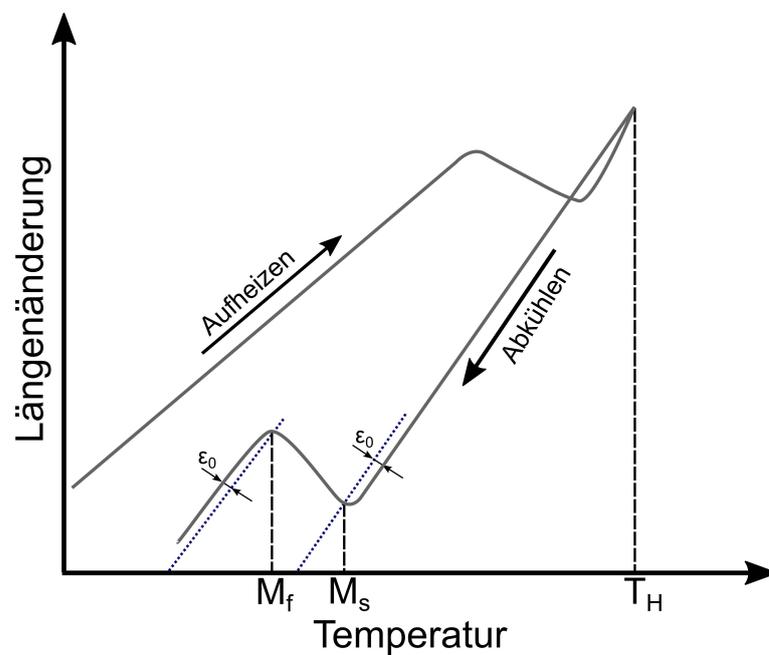


Abbildung 25: Schematische Darstellung einer Dilatometerkurve mit Auswertung der Umwandlungstemperaturen M_S und M_F mittels der Offset-Methode nach [97, 317].

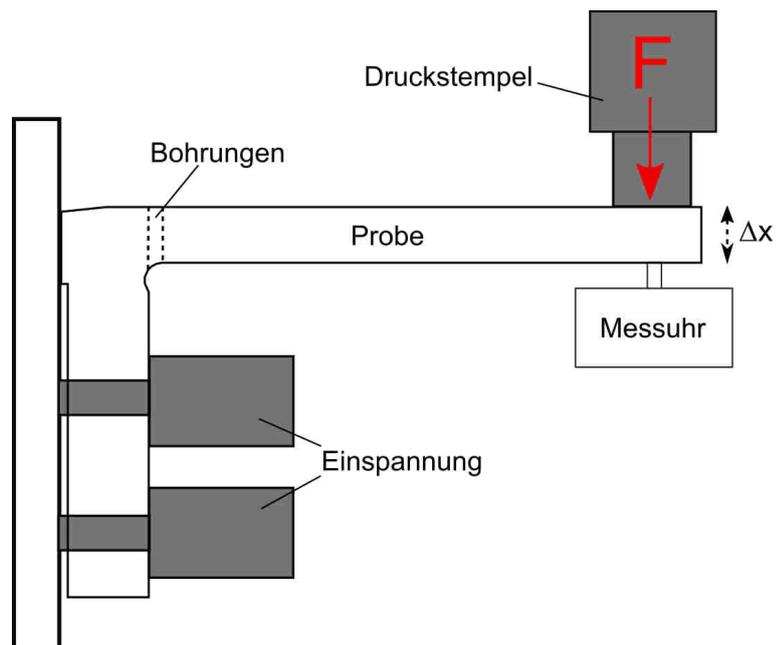


Abbildung 26: Schematische Darstellung des einachsigen Dauerschwingversuchs; die Probe wird durch Druckbeaufschlagung auf der langen Seite des Hebelarms einer zyklischen Biegebeanspruchung über einen Hebelweg zwischen 0,1-0,5 mm ($\Delta x = 0,4$ mm) ausgesetzt. Als Sollbruchstelle fungieren drei Durchgangsbohrungen an der kurzen Seite des Hebelarms [525].

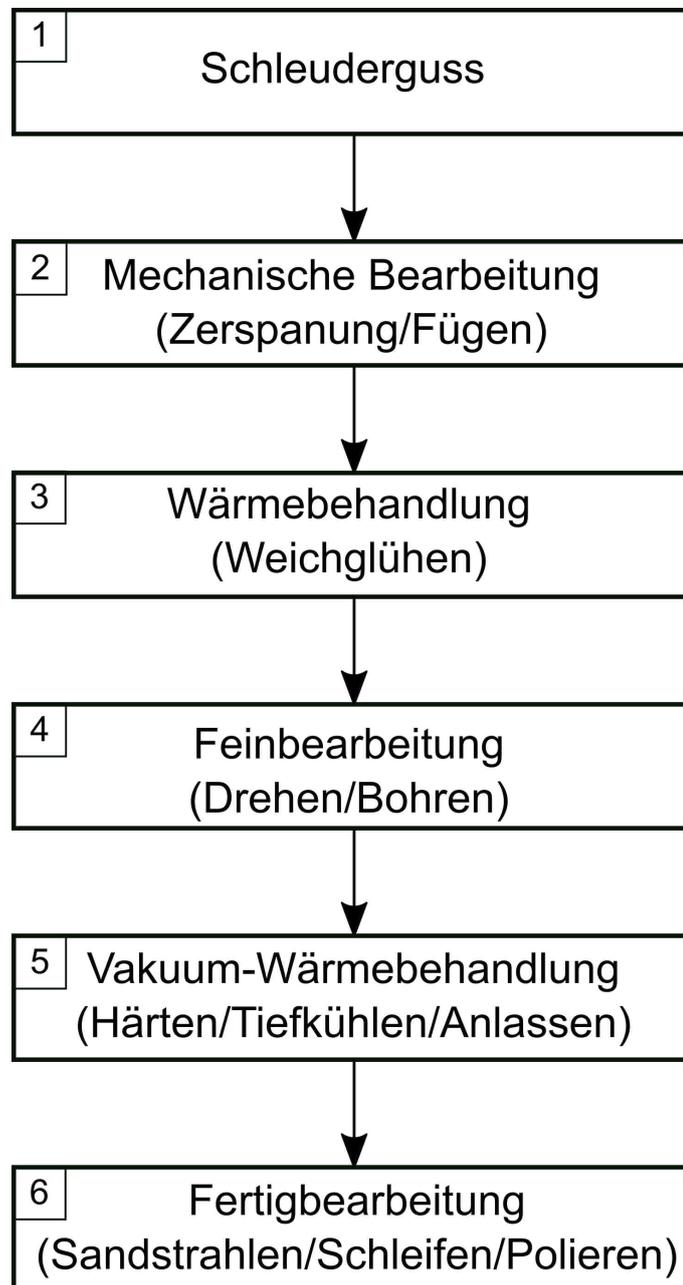


Abbildung 27: Schema des Fertigungsprozesses einer Separatortrommel.

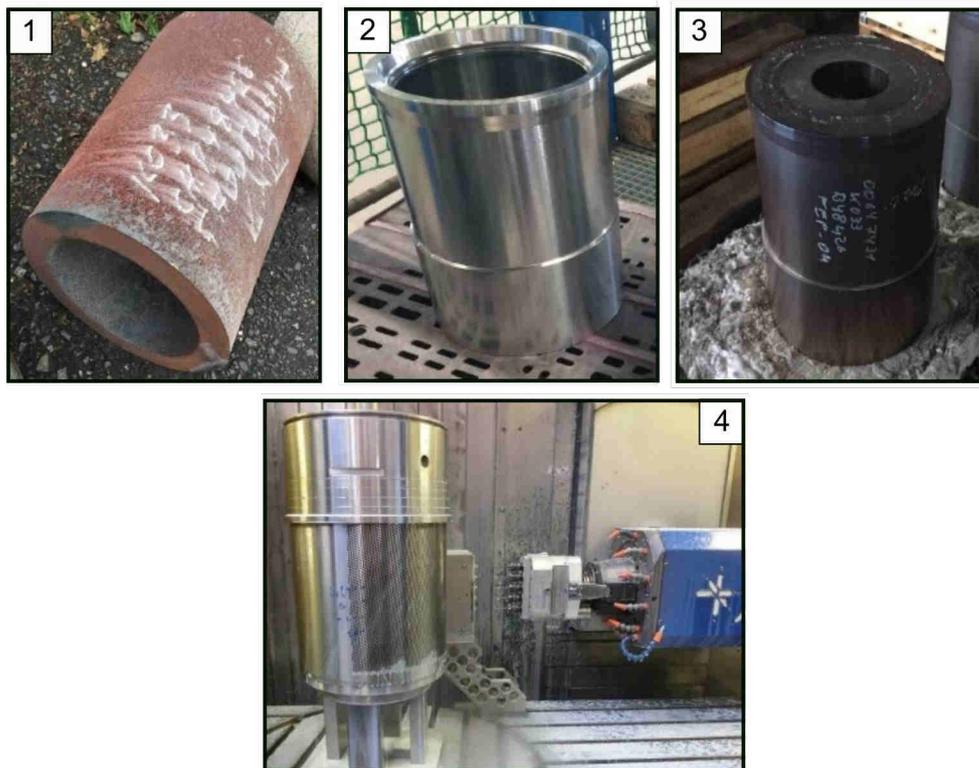


Abbildung 28: Bildliche Darstellung einzelner Prozessschritte einer Separatortrommel gemäß des in Abbildung 27 dargestellten Fertigungsschemas.

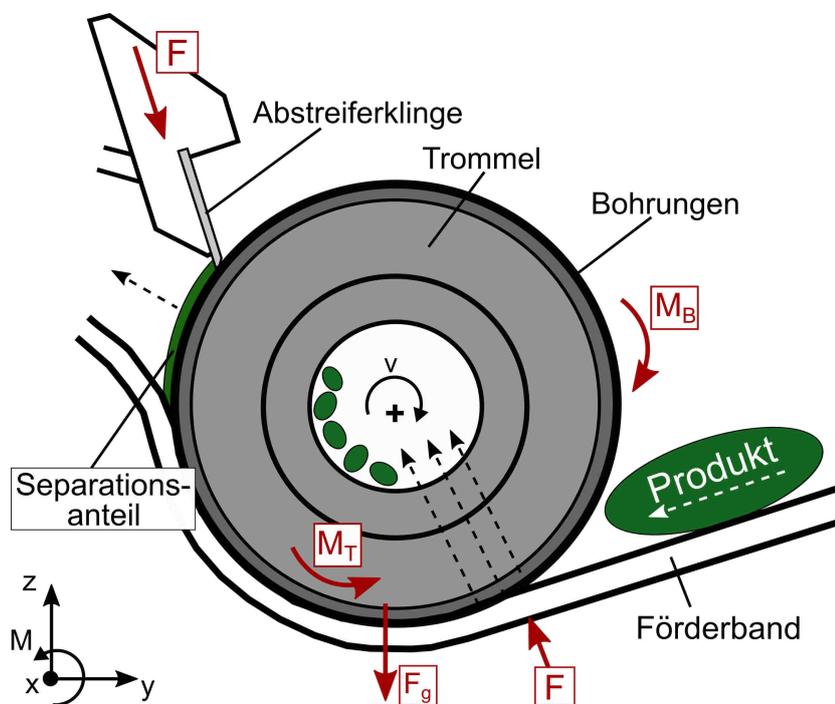


Abbildung 29: Schematische Darstellung zur Funktion einer Separatortrommel; die Trommel rotiert mit einer konstanten Umdrehungsgeschwindigkeit gegen das zu trennende Produkt, welches über ein Förderband gegen die Trommeloberfläche gepresst wird. Das Produkt wird durch Scherung an den Bohrungskanten getrennt und gelangt ins Trommelinnere, während der nicht-trennbare Anteil auf der Trommeloberfläche verbleibt, bevor er durch eine druckbeaufschlagte Abstreiferklinge gelöst wird; die roten Pfeile kennzeichnen die angreifenden Belastungen, die gestrichelten Linien kennzeichnen die Bewegungsrichtung des Produkts.

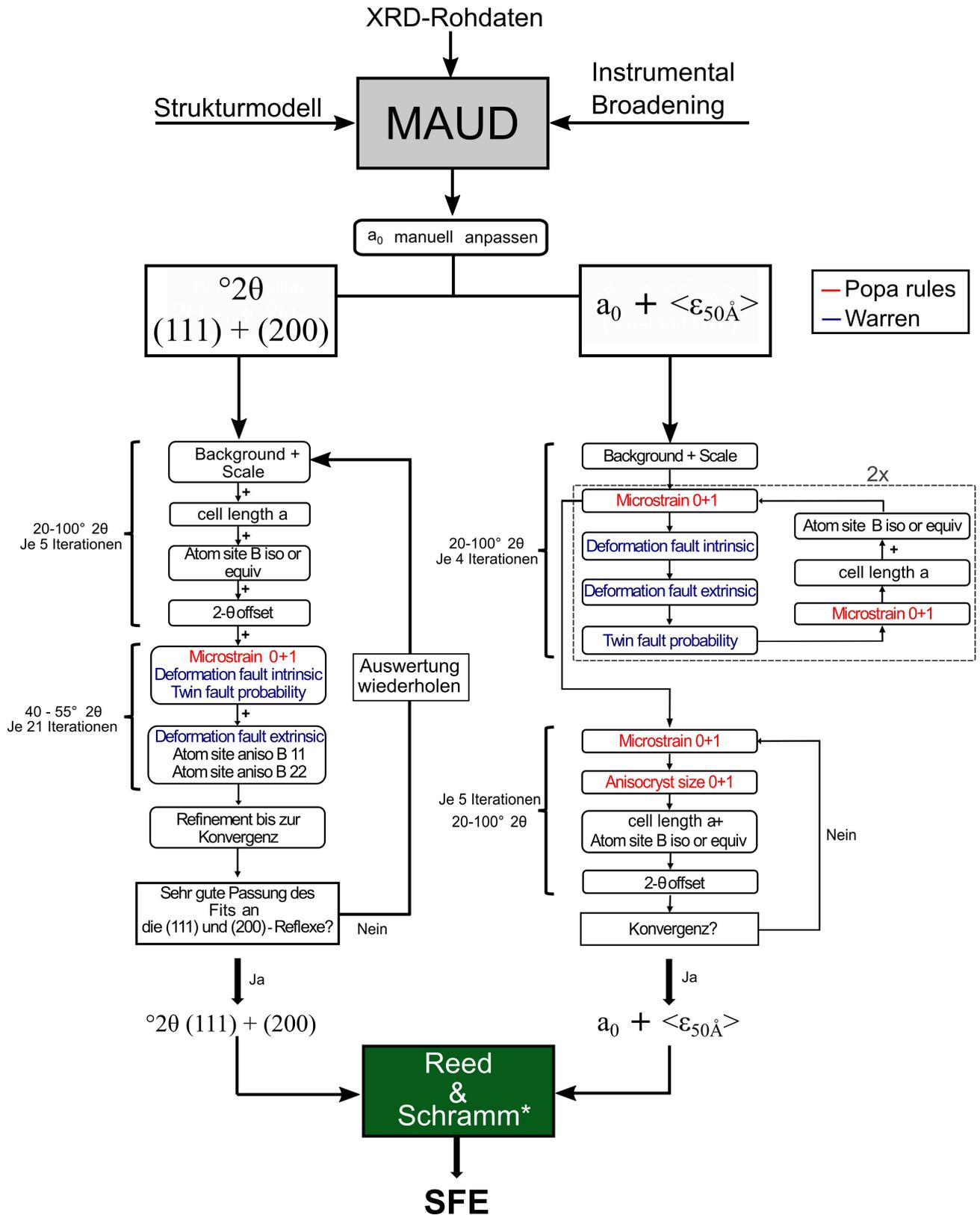


Abbildung 30: Angewandetes Schema zur Bestimmung der Reflexpositionen $2\theta_{111}$ und $2\theta_{200}$, des Gitterparameters a_0 sowie des Microstrains $\langle \epsilon_{50\text{\AA}}^2 \rangle_{111}$ in MAUD nach [528]; *die Parameter werden zur Berechnung der Stapelfehlerwahrscheinlichkeit (SFP) und der Stapelfehlerenergie (SFE) nach *Reed und Schramm* [256] in Gleichung 4.5 und Gleichung 4.6 implementiert.

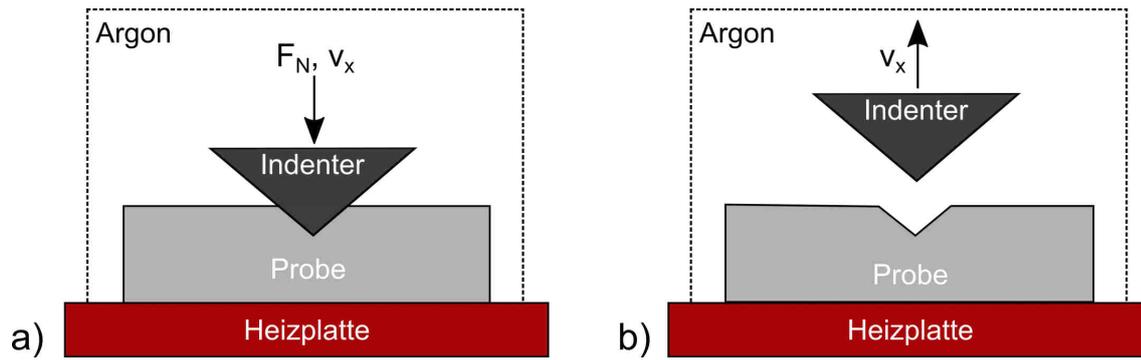


Abbildung 31: Prinzip der in-situ Härtemessung am Tribometer Optinol SRV4 nach [270]. a) Erzeugung eines Eindrucks mittels eines Vickers-Indenters durch Aufbringung einer Normalkraft (F_N) bei einer Verfahrensgeschwindigkeit v_x ; b) Beendigung der Indentation und Neupositionierung der Probe.

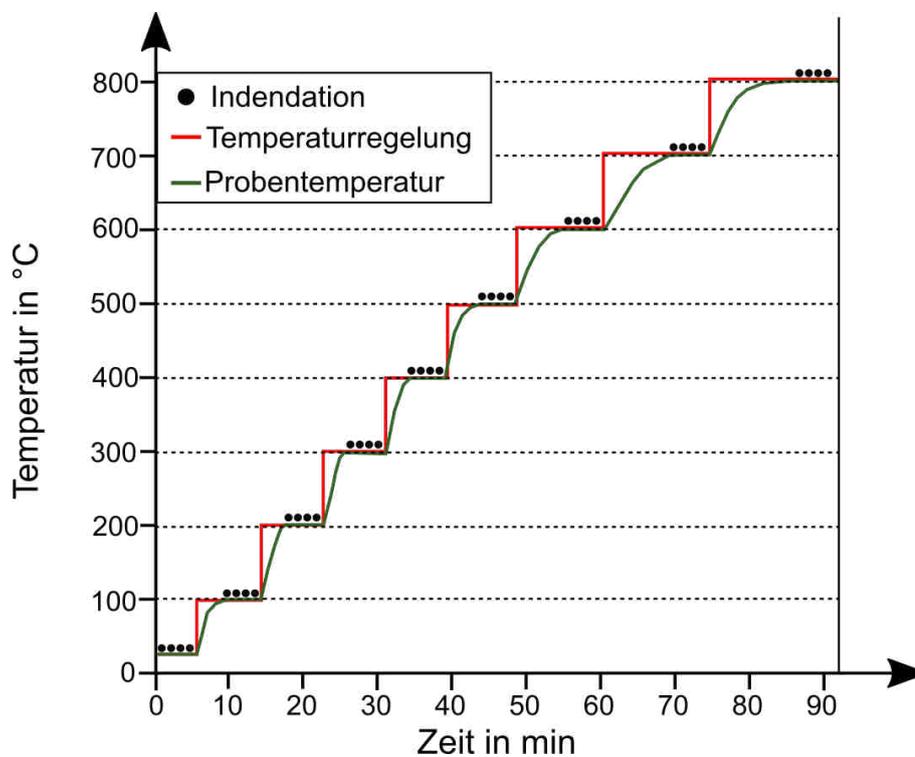


Abbildung 32: Schematisches Zeit-Temperatur-Profil der in-situ Härtemessung bei erhöhter Temperatur.

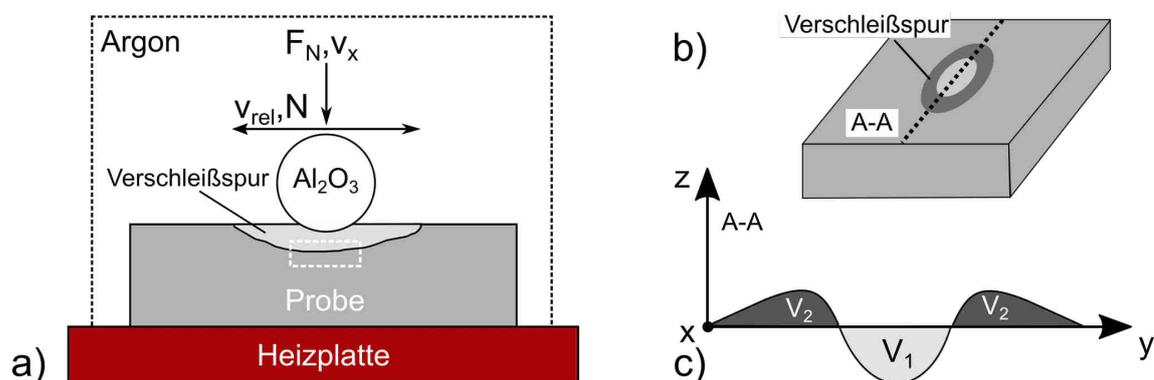


Abbildung 33: Prinzip des 2-Körper-Tribosionsversuchs (a) und Form der tribogenerierten Verschleißspur (b). Der Gegenkörper oszilliert mit einer Normalkraft ($F_N = 10 \text{ N}$) und einer Frequenz von 1 Hz für eine bestimmte Zyklenzahl ($N = 2000$) auf der Probenoberfläche ($T = 600 \text{ °C}$). Zur Untersuchung der in Teilbild a markierten Zone unterhalb der Verschleißspur wurden Längsschliffe der Proben in A-A-Richtung erzeugt. Das abgetragene Verschleißvolumen (VV) der Verschleißspur (s. Teilbild c) wurde aus der Differenz des konkaven und konvexen Verschleißvolumens nach Gleichung 4.11 berechnet.

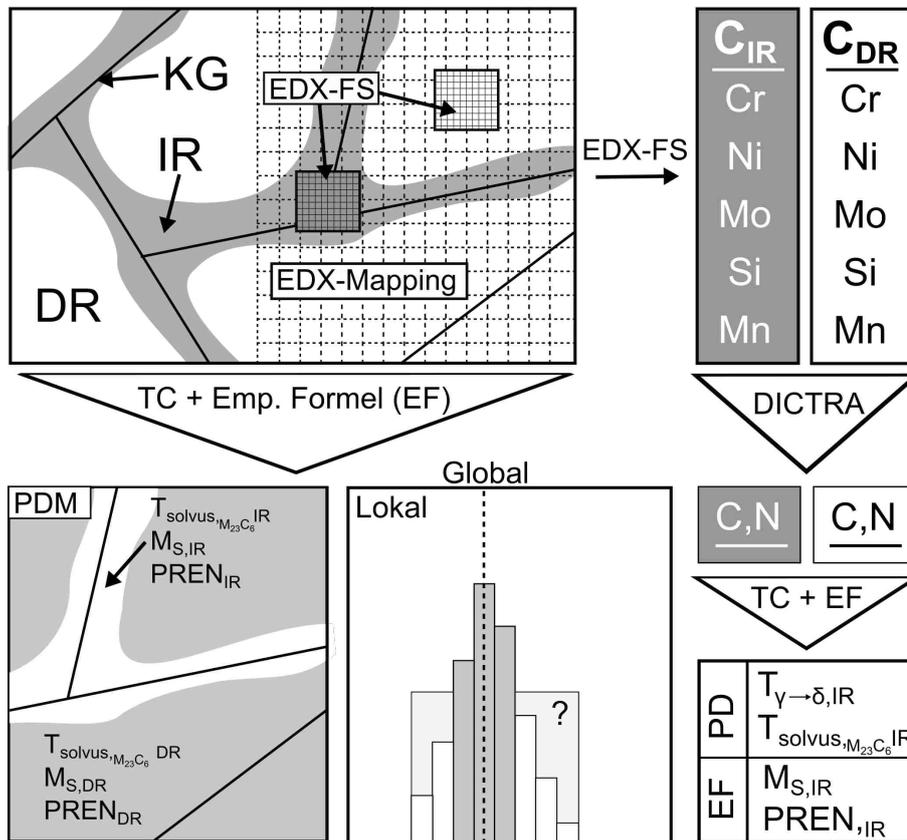


Abbildung 34: Schematische Darstellung zur Erstellung von lokalen Eigenschaftsverteilungsschaubildern (PDM). Die aus zweidimensionalen Elementverteilungsschaubildern (EDX-Mappings) gewonnenen Elementkonzentrationen (substituiert gelöster Elemente) im dendritischen (DR) und interdendritischen Raum (IR) werden zur Berechnung der konzentrationsabhängigen Solvustemperatur von Karbiden (z.B. $M_{23}C_6$), M_S -Temperatur und PREN in Thermo-Calc® (TC) und empirischen Formeln (EF, Gleichung 2.23 und 4.13) implementiert. Aus diesen Daten können Eigenschaften graphisch in Form von PDM und als Histogramm zur Quantifizierung lokaler Eigenschaftsunterschiede dargestellt werden. Lokale EDX-Flächenscans (FS) dienen zur Simulation der C-/N-Umverteilung in den Seigerungsbereichen, in denen über Phasendiagramme (PD) die Übergangstemperatur der δ/γ -Umwandlung sowie die Solvustemperatur von Karbiden unter Berücksichtigung des lokalen C+N-Gehaltes bestimmt werden.

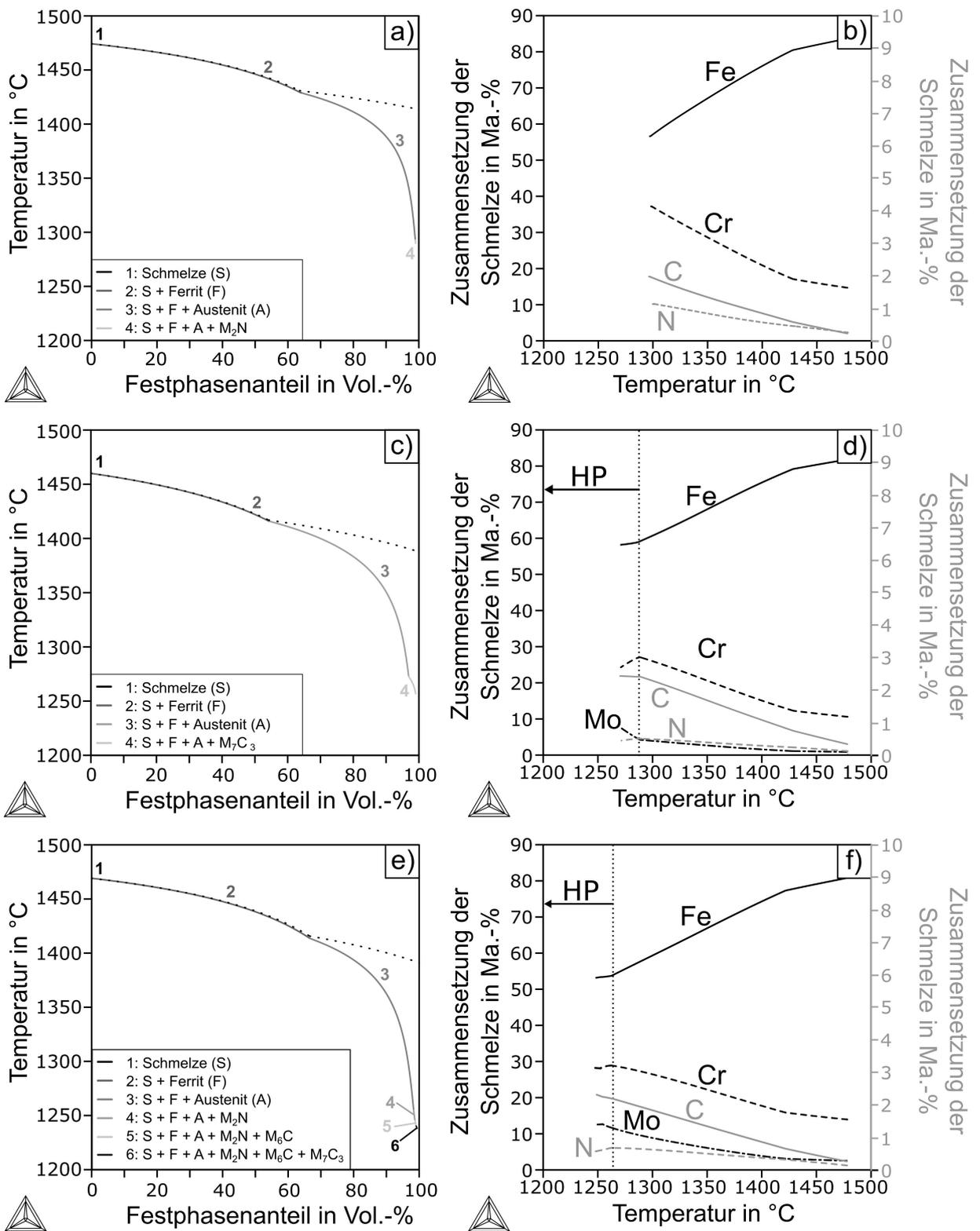


Abbildung 35: Mittels Thermo-Calc[®] berechnete Erstarrungssequenz nach Scheil (a,c,e) und die Konzentrationsänderung der Elemente Fe, Cr, C und N in der Schmelze während der Erstarrung (b,d,f) für die Stähle GX20 (a,b), GX40 (c,d) und GX30 (e,f) auf Basis der Ist-Zusammensetzung gemäß Tabelle 10.

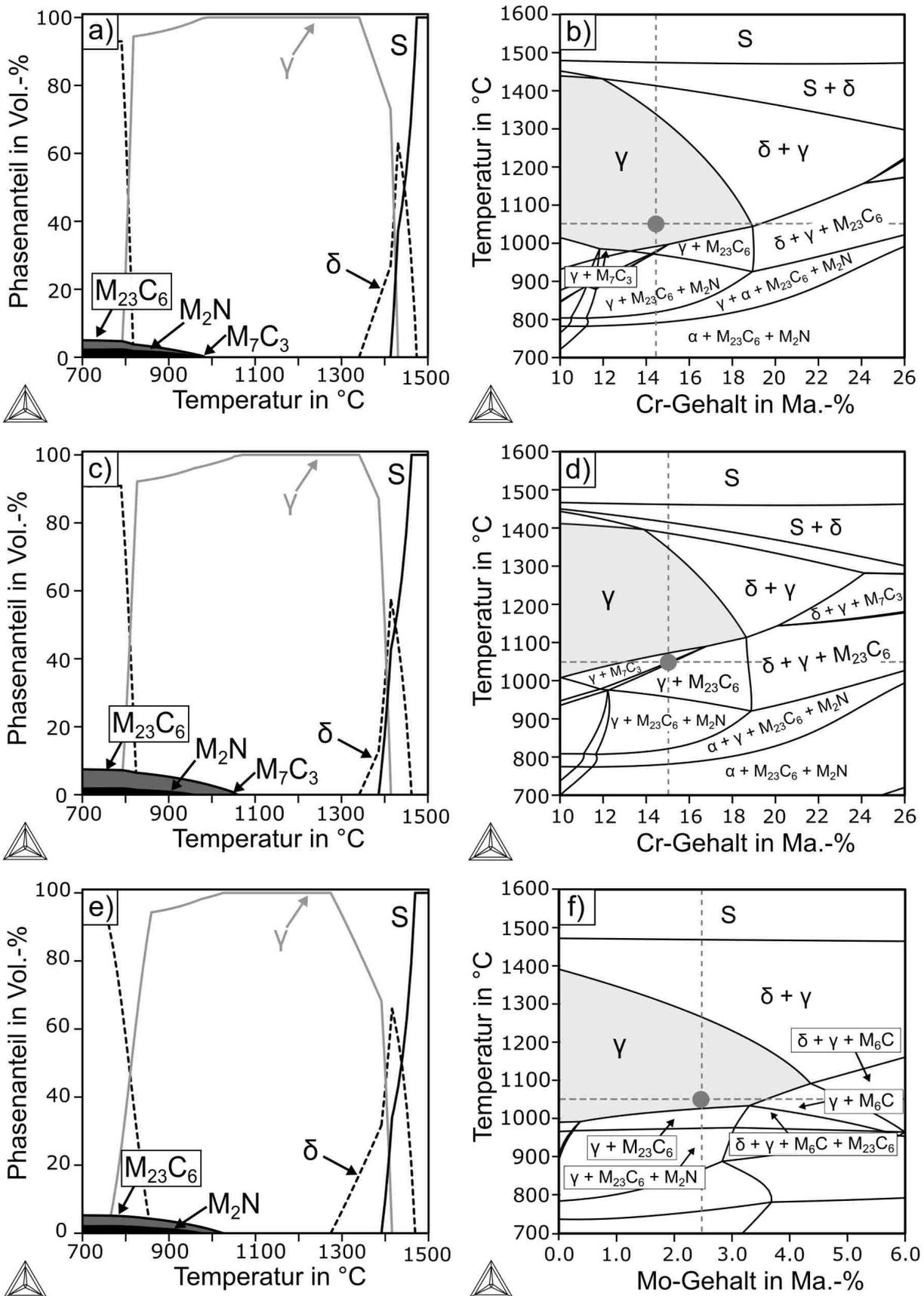


Abbildung 36: Mittels Thermo-Calc[®] berechnete globale Phasenmengen- (a,c,e) und Phasendiagramme (b,d,f) für die Stähle GX20 (a,b), GX40 (c,d) und GX30 (e,f) auf Basis der Ist-Zusammensetzung gemäß Tabelle 10. Der grau-markierte Bereich kennzeichnet das zum Austenitisieren anvisierte Phasenfeld des homogenen Austenits. Der graue Punkt kennzeichnet die Lage im Phasendiagramm bei konventioneller Austenitisierungstemperatur ($T_{AUS, konv} = 1050 \text{ °C}$) und dem entsprechenden Cr- bzw. Mo-Gehalt.

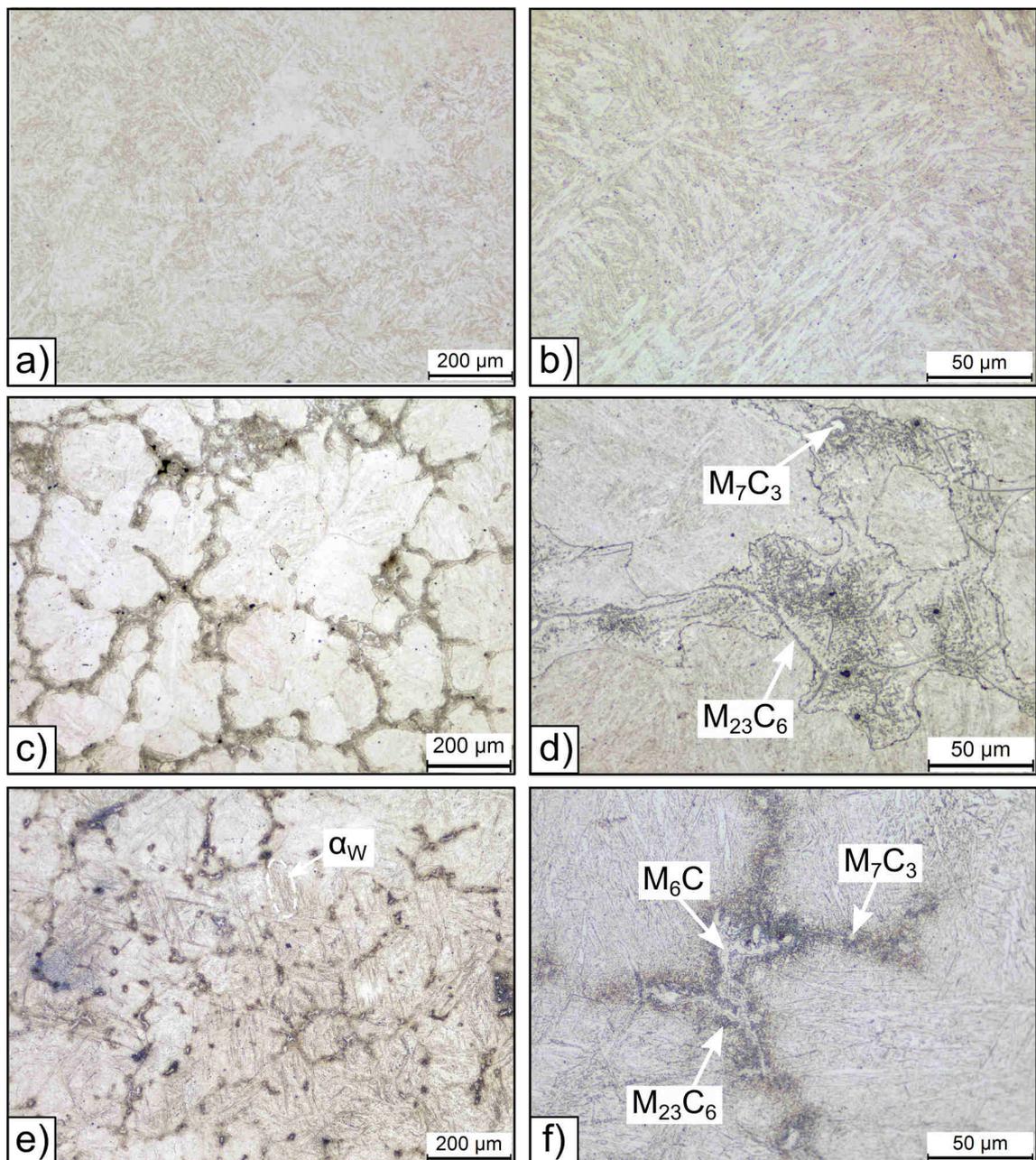


Abbildung 37: Gefüge der Stähle GX20 (a,b), GX40 (c,d) und GX30 (e,f) im Gusszustand in unterschiedlichen Vergrößerungen; die gestrichelte Linie kennzeichnet die Präsenz von Widmannstätten-Ferrit (α_w); LiMi-Aufnahmen, geätzt mit V2A-Beize.

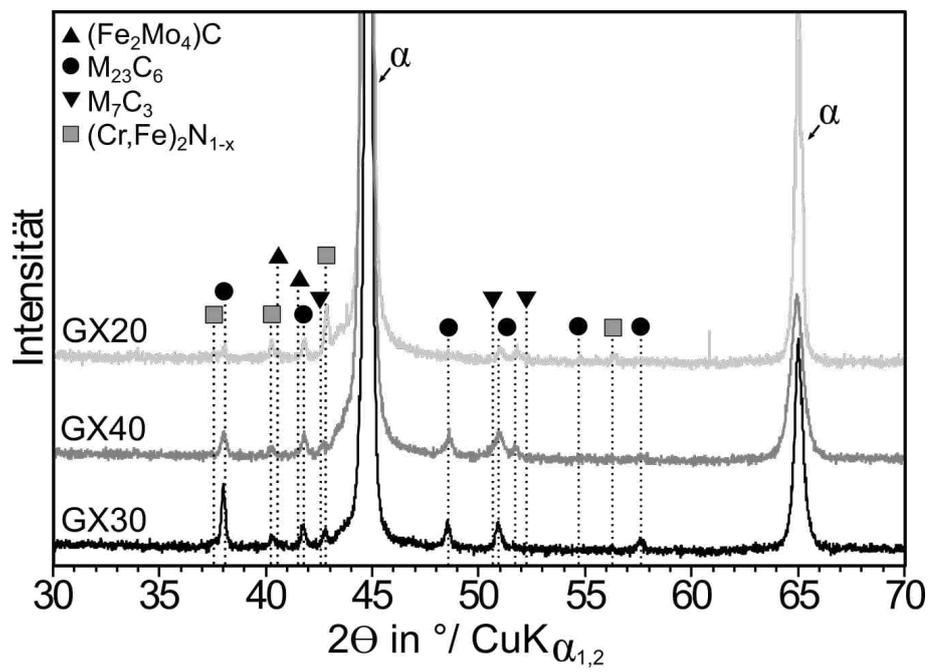


Abbildung 38: Gemessenes Röntgendiffraktogramm der Stähle GX20, GX40 und GX30 im Gusszustand.

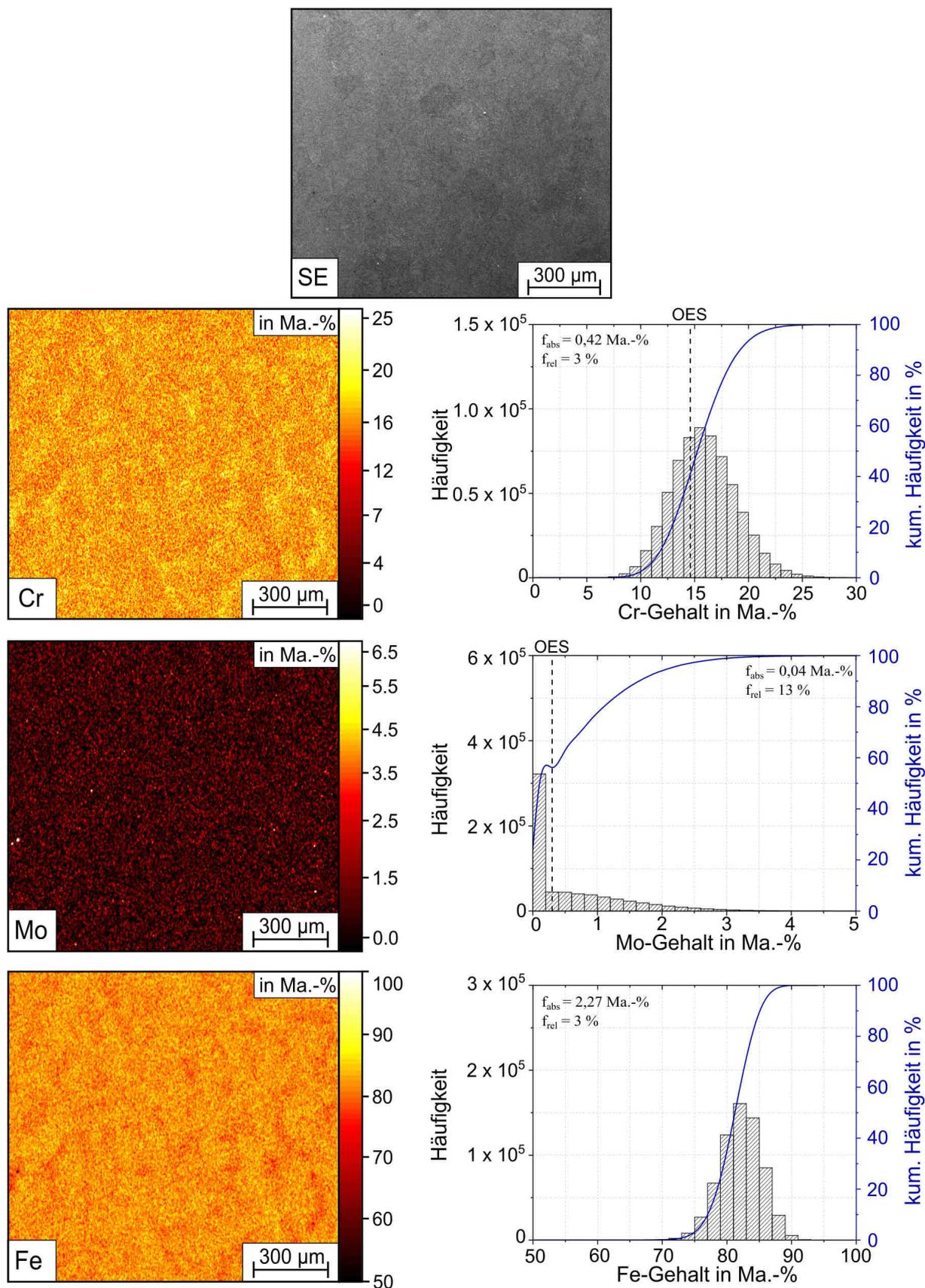


Abbildung 39: Mittels EDX aufgenommene Elementverteilungsbilder sowie die lokale Konzentrationsverteilung der Elemente Cr, Mo und Fe im Stahl GX20 im abgeschreckten Zustand nach einer Lösungsglühbehandlung bei $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ für 30 min (Ölabschreckung).

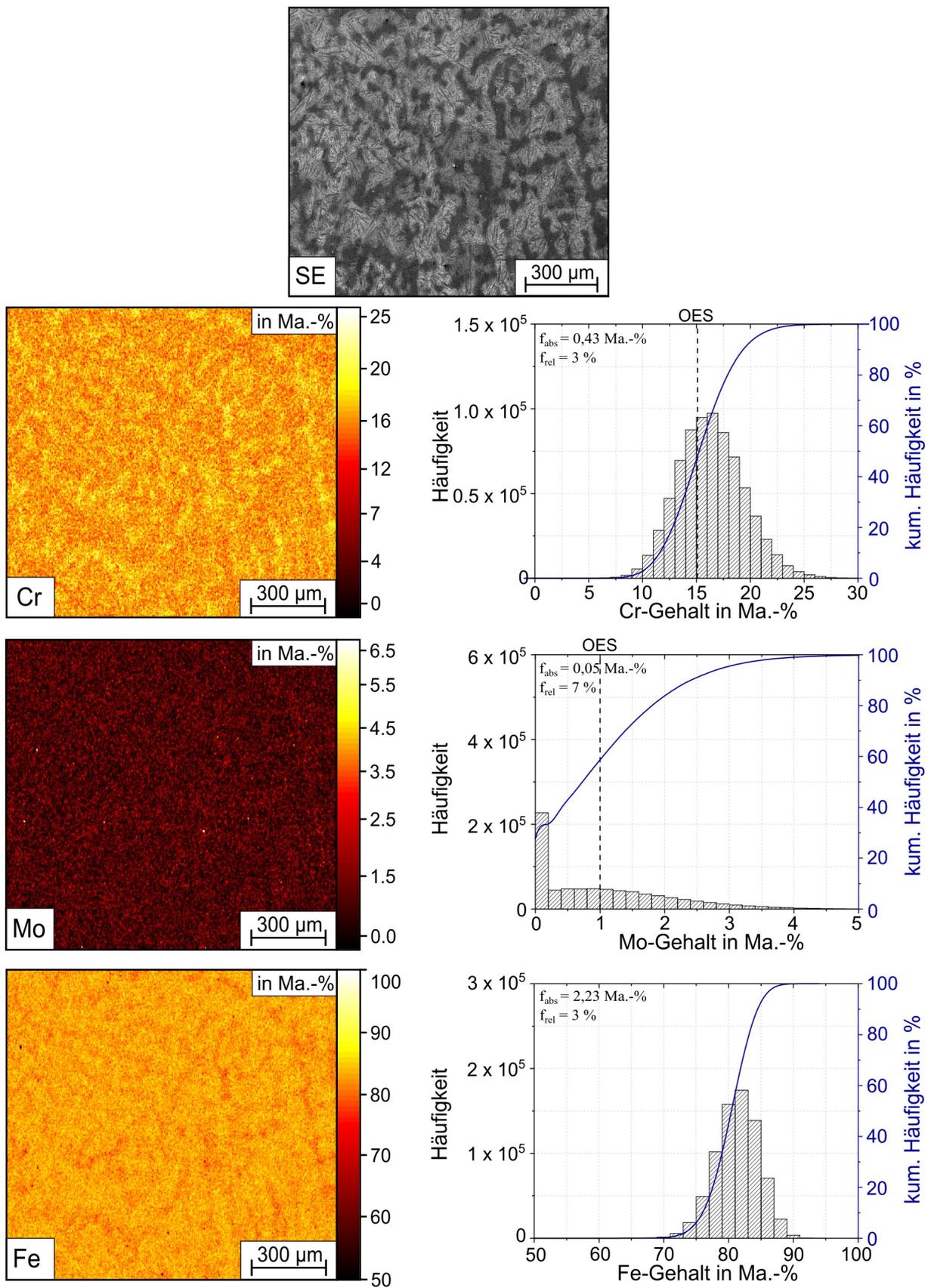


Abbildung 40: Mittels EDX aufgenommene Elementverteilungsbilder sowie die lokale Konzentrationsverteilung der Elemente Cr, Mo und Fe im Stahl GX40 im abgeschreckten Zustand nach einer Lösungsglühbehandlung bei 1200 °C für 30 min (Ölabschreckung).

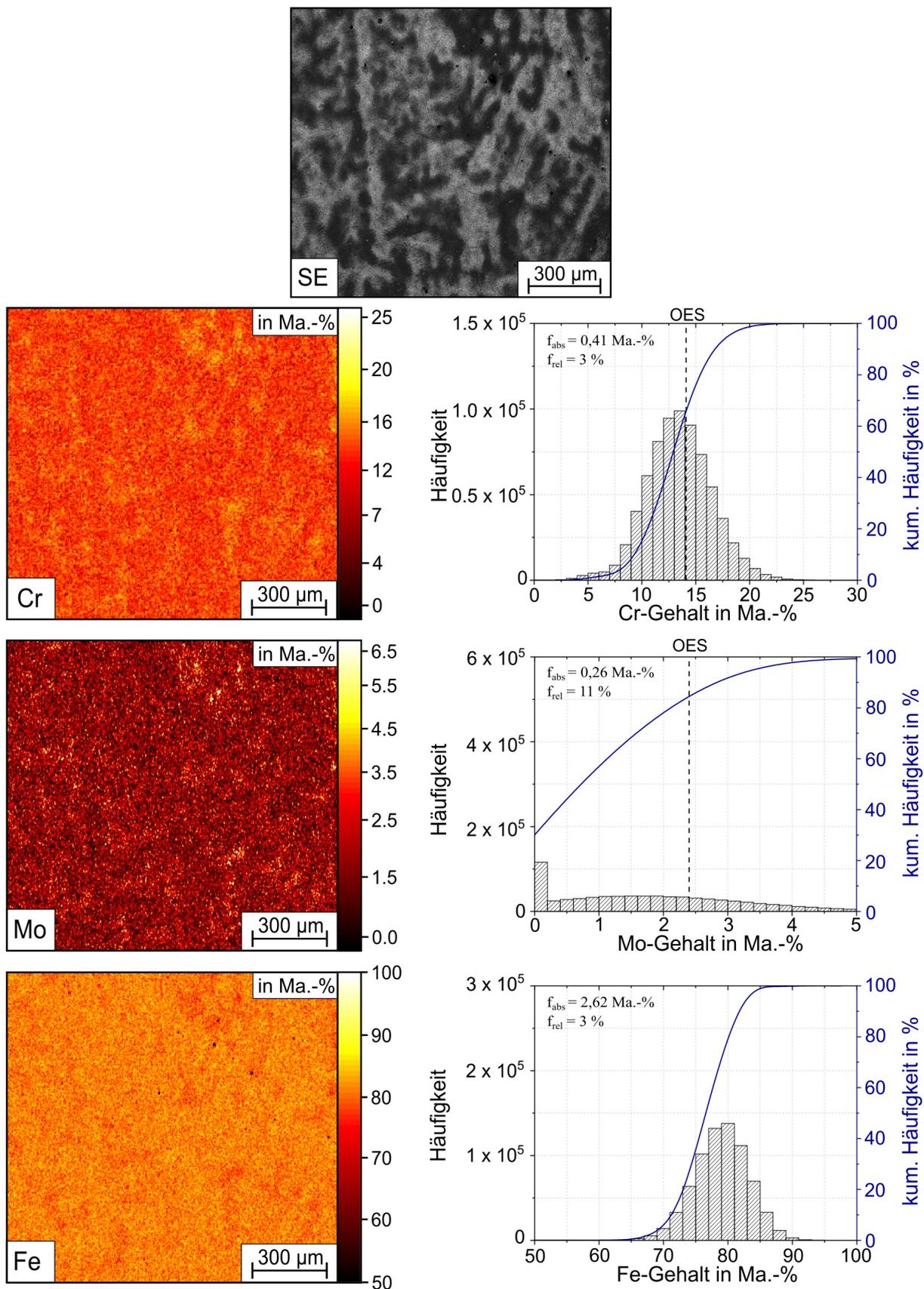


Abbildung 41: Mittels EDX aufgenommene Elementverteilungsbilder sowie die lokale Konzentrationsverteilung der Elemente Cr, Mo und Fe im Stahl GX30 im abgeschreckten Zustand nach einer Lösungsglühbehandlung bei 1200 °C für 30 min (Ölabschreckung).

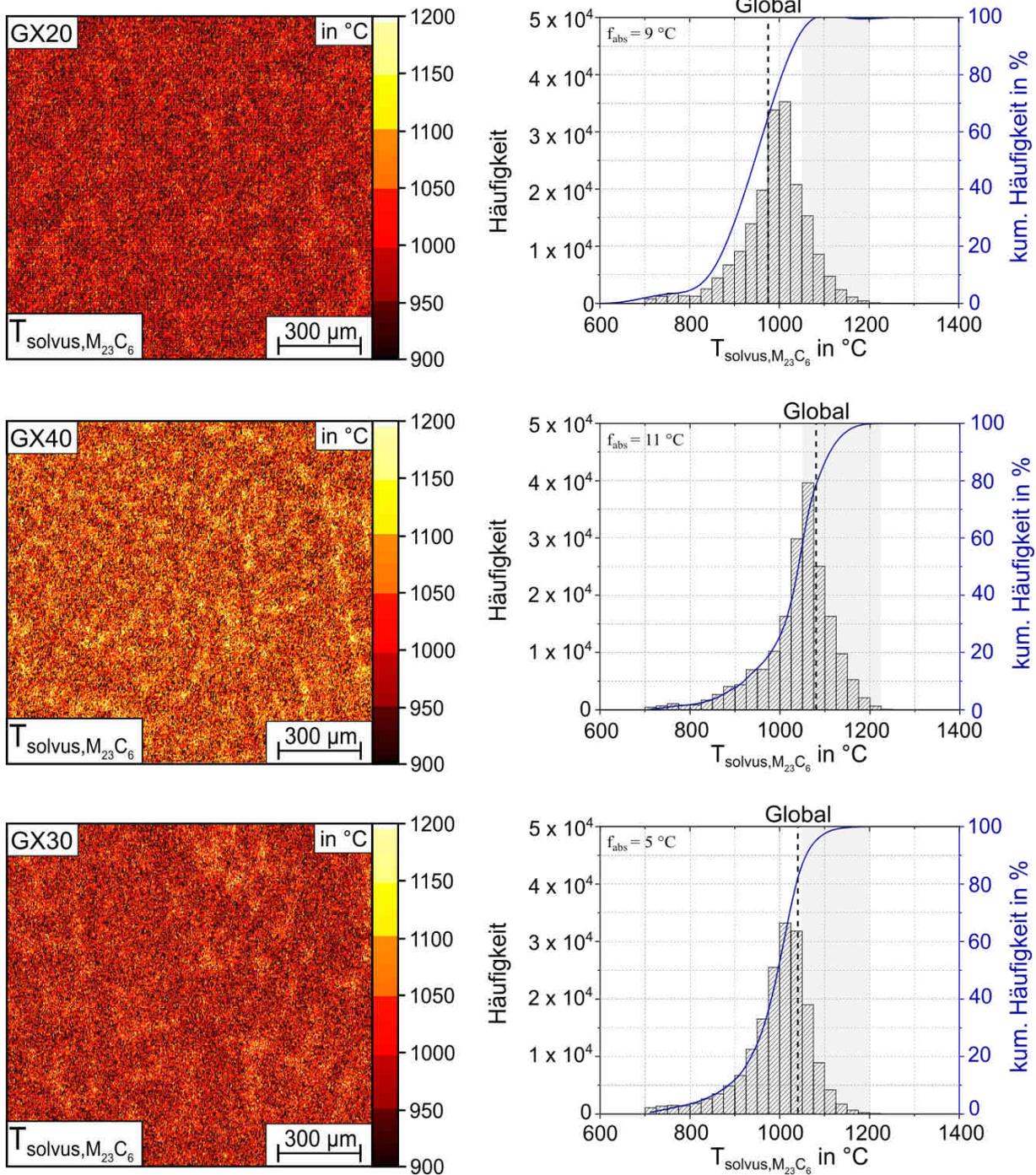


Abbildung 42: Auf Basis von mittels EDX gemessenen lokalen Elementkonzentrationen (s. Abbildungen 39, 40 und 41) berechnete lokale Solvustemperaturen des Karbidtyps $M_{23}C_6$ in den Stählen GX20, GX40 und GX30 (bei konstantem C+N-Gehalt gemäß Tabelle 10); der grau-markierte Bereich kennzeichnet den Karbidanteil mit einer Solvustemperatur von 1050 °C - 1200 °C.

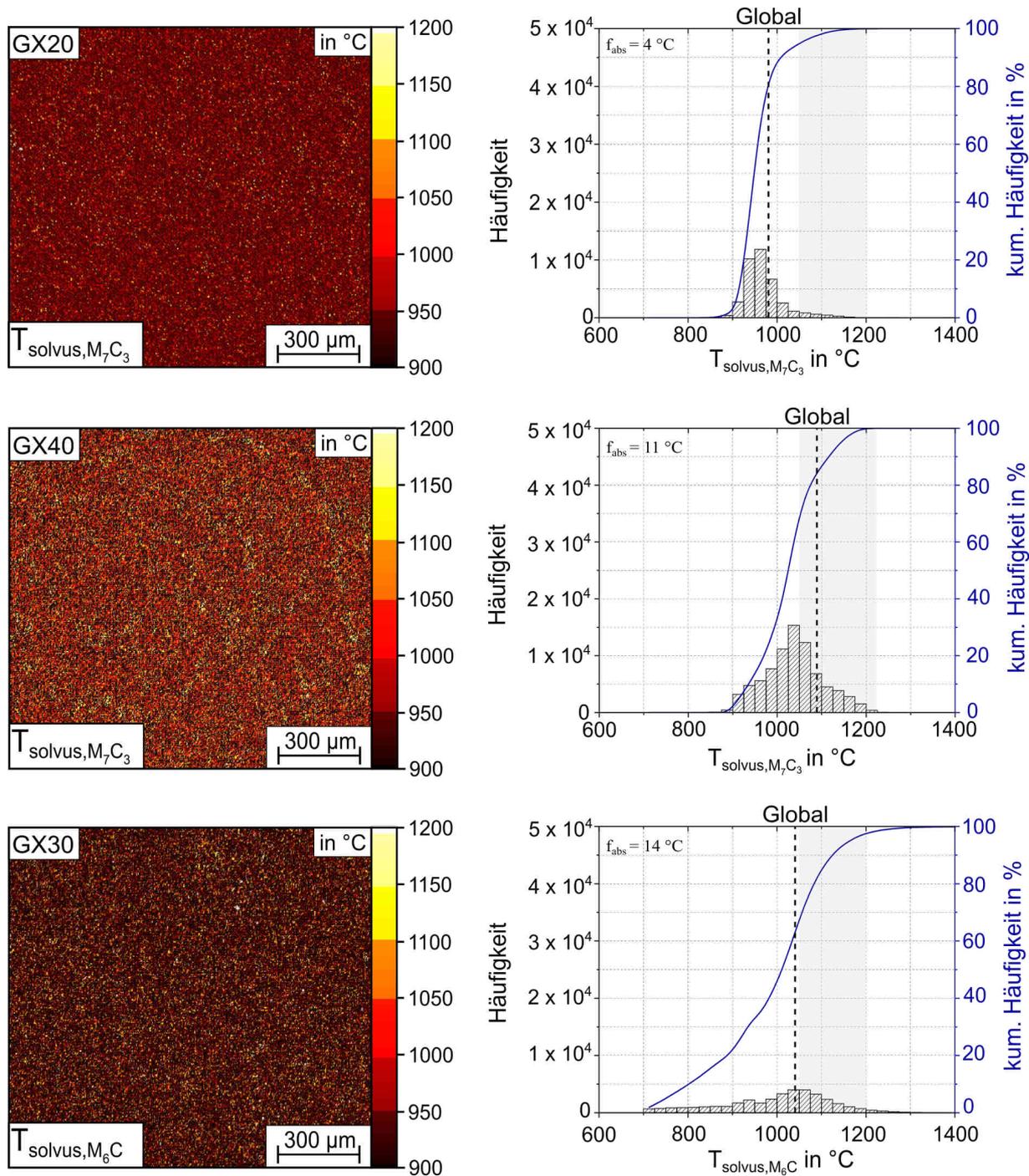


Abbildung 43: Auf Basis der EDX-Elementverteilungsbilder (s. Abbildungen 39, 40 und 41) berechnete lokale Solvustemperatur der Karbidtypen M_7C_3 und M_6C in den Stählen GX20, GX40 und GX30 (bei konstantem C+N-Gehalt gemäß Tabelle 10); der grau-markierte Bereich kennzeichnet den Anteil mit einer Solvustemperatur von 1050 °C - 1200 °C.

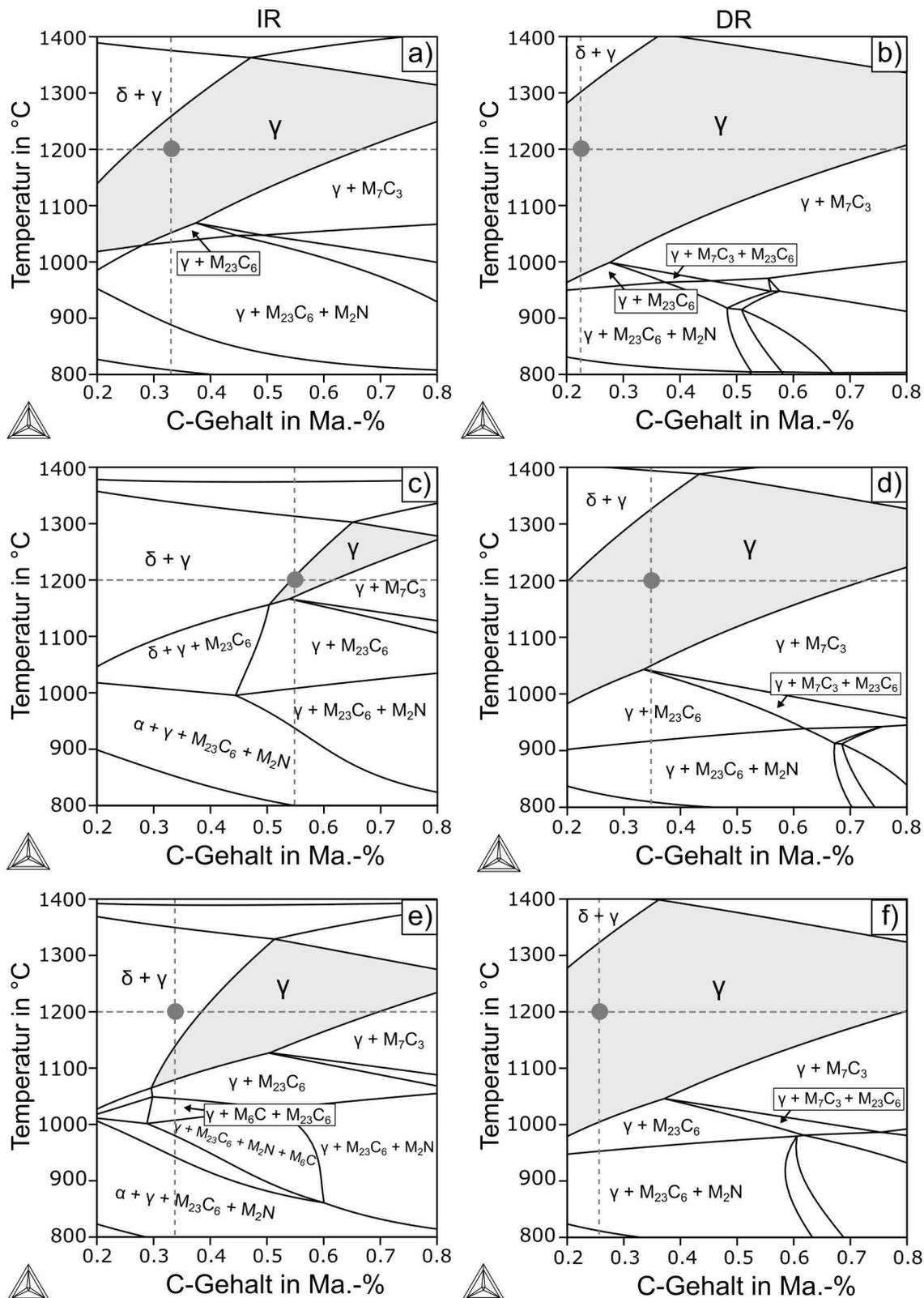


Abbildung 44: Auf Basis der lokalen chemischen Zusammensetzung im interdendritischen (IR) und dendritischen Raum (DR) (s. Tabelle 14 und 15) berechnete lokale Phasendiagramme der Stähle GX20 (a,b), GX40 (c,d) und GX30 (e,f) unter Berücksichtigung der Umverteilung von C und N; der grau-markierte Bereich kennzeichnet das zum Austenitisieren anvisierte Phasenfeld des homogenen Austenits. Der graue Punkt kennzeichnet die Lage im Phasendiagramm bei $T_{AUS} = 1200^\circ C$ bei entsprechendem C-Gehalt.

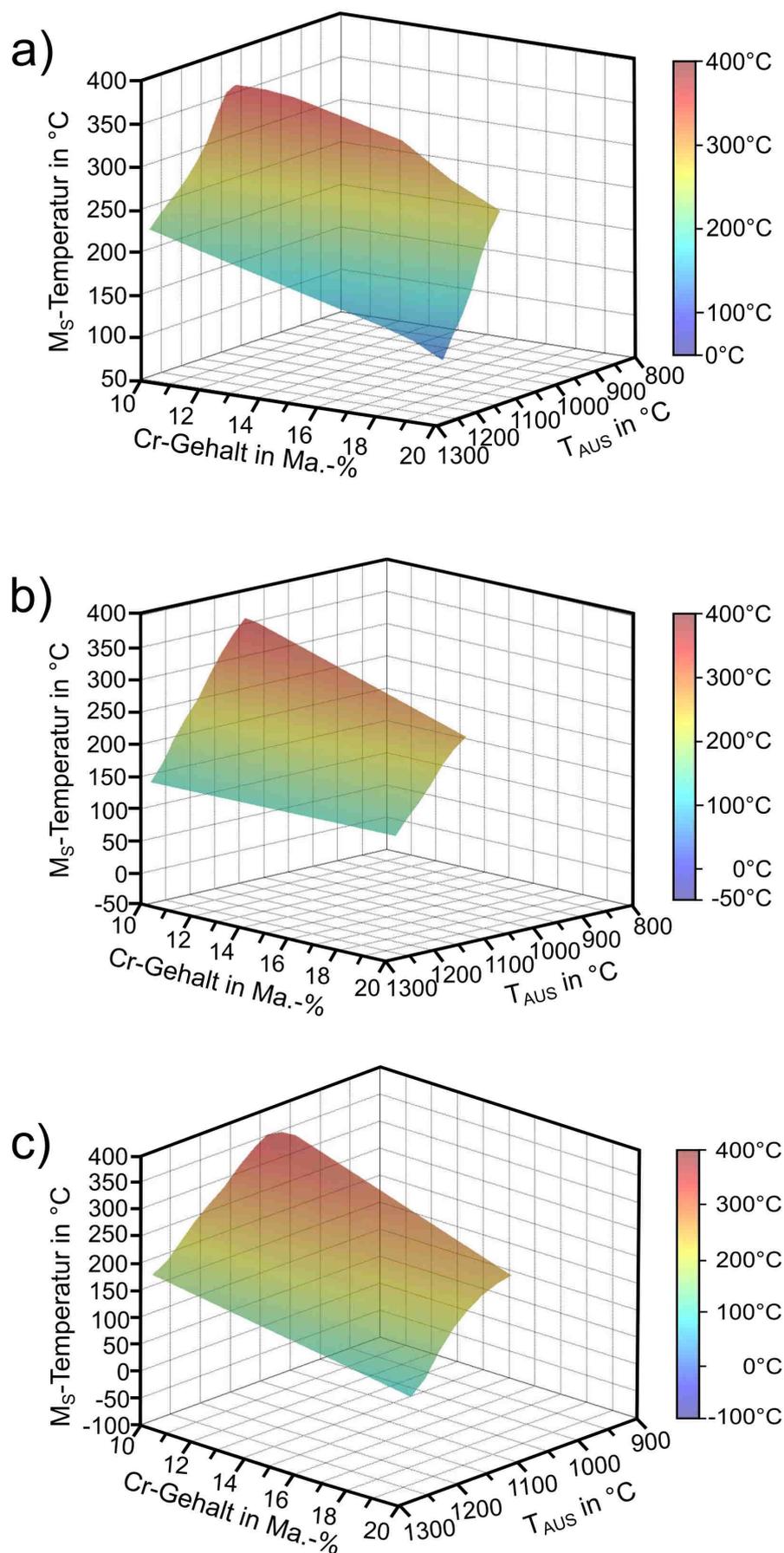


Abbildung 45: Mittels dem in Thermo-Calc[®] implementierten M_S-Modul über einen thermodynamischen Ansatz berechnete M_S-Temperaturverläufe in Abhängigkeit des Cr-Gehalts und der Austenitierungstemperatur (T_{AUS}) der Stähle; a) GX20, b) GX40, c) GX30.

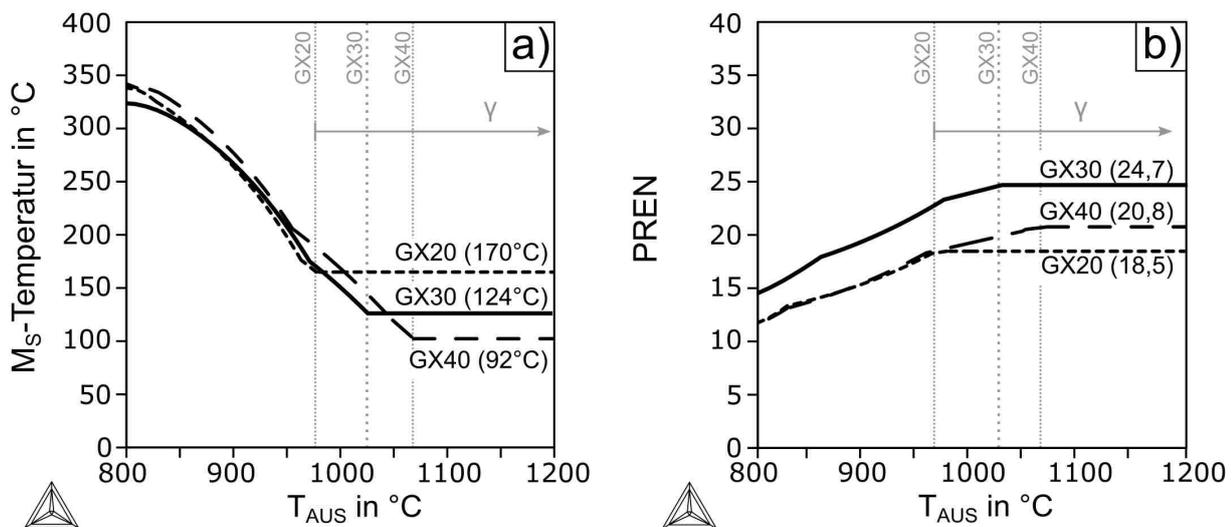


Abbildung 46: Mittels Thermo-Calc[®] und empirischen Formeln (s. Gleichung 2.23 und Gleichung 4.13) berechnete Verläufe der globalen M_S -Temperatur (a) und PREN (b) in Abhängigkeit der Austenitisierungstemperatur (T_{AUS}) der Stähle GX20, GX40 und GX30; der grau-markierte Bereich kennzeichnet das homogene Austenitgebiet, das je nach Werkstoff bei 980 °C (GX20), 1030 °C (GX30) und 1080 °C (GX40) erreicht wird (s. Abbildung 36)

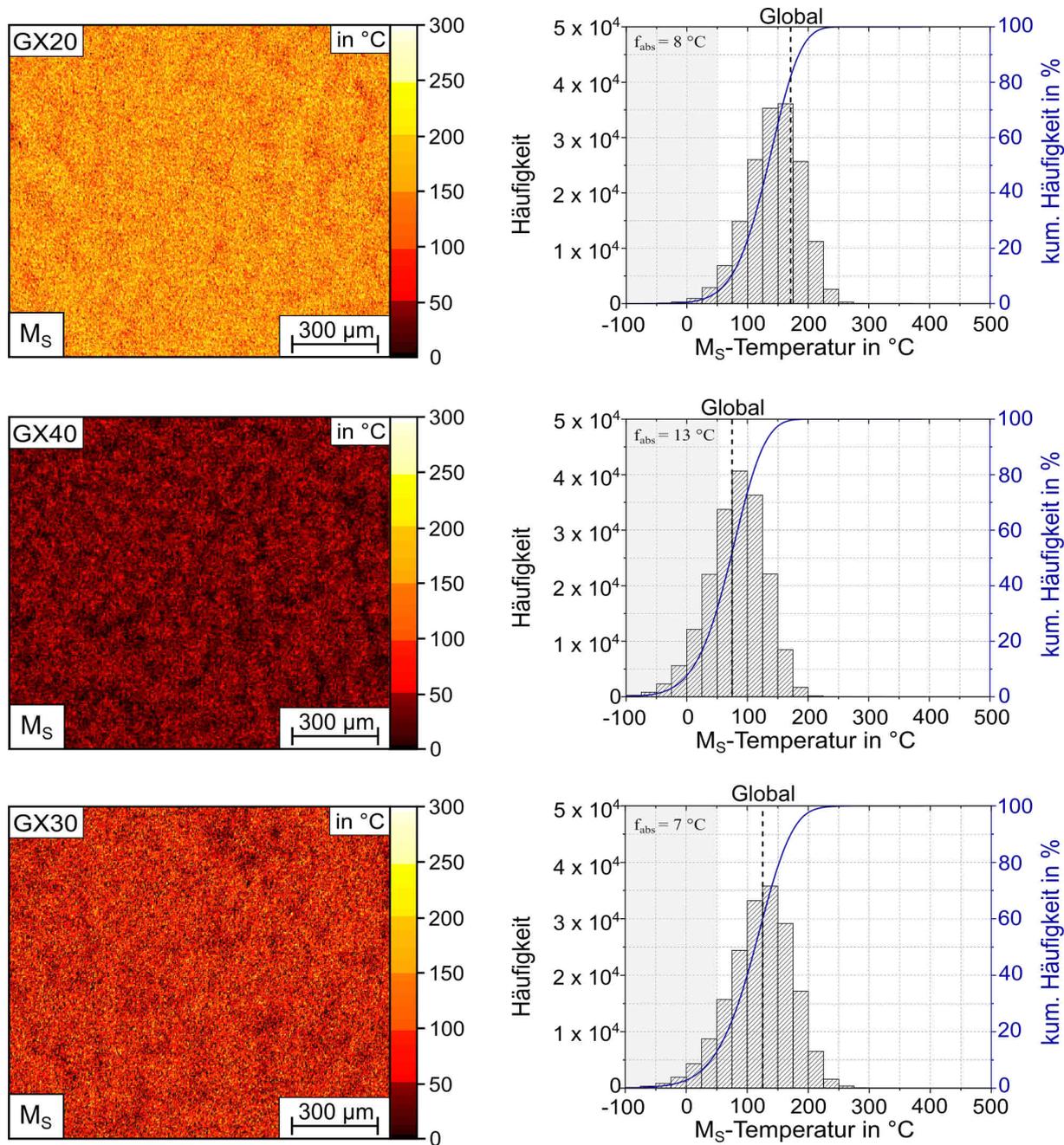


Abbildung 47: Auf Basis der EDX-Elementverteilungsbilder (s. Abbildung 39, 40 und 41) berechnete lokale M_S -Temperatur unter Berücksichtigung eines konstanten C+N-Gehaltes gemäß Tabelle 10. Der grau-markierte Bereich kennzeichnet den Anteil mit einer M_S -Temperatur unterhalb von 50 °C.

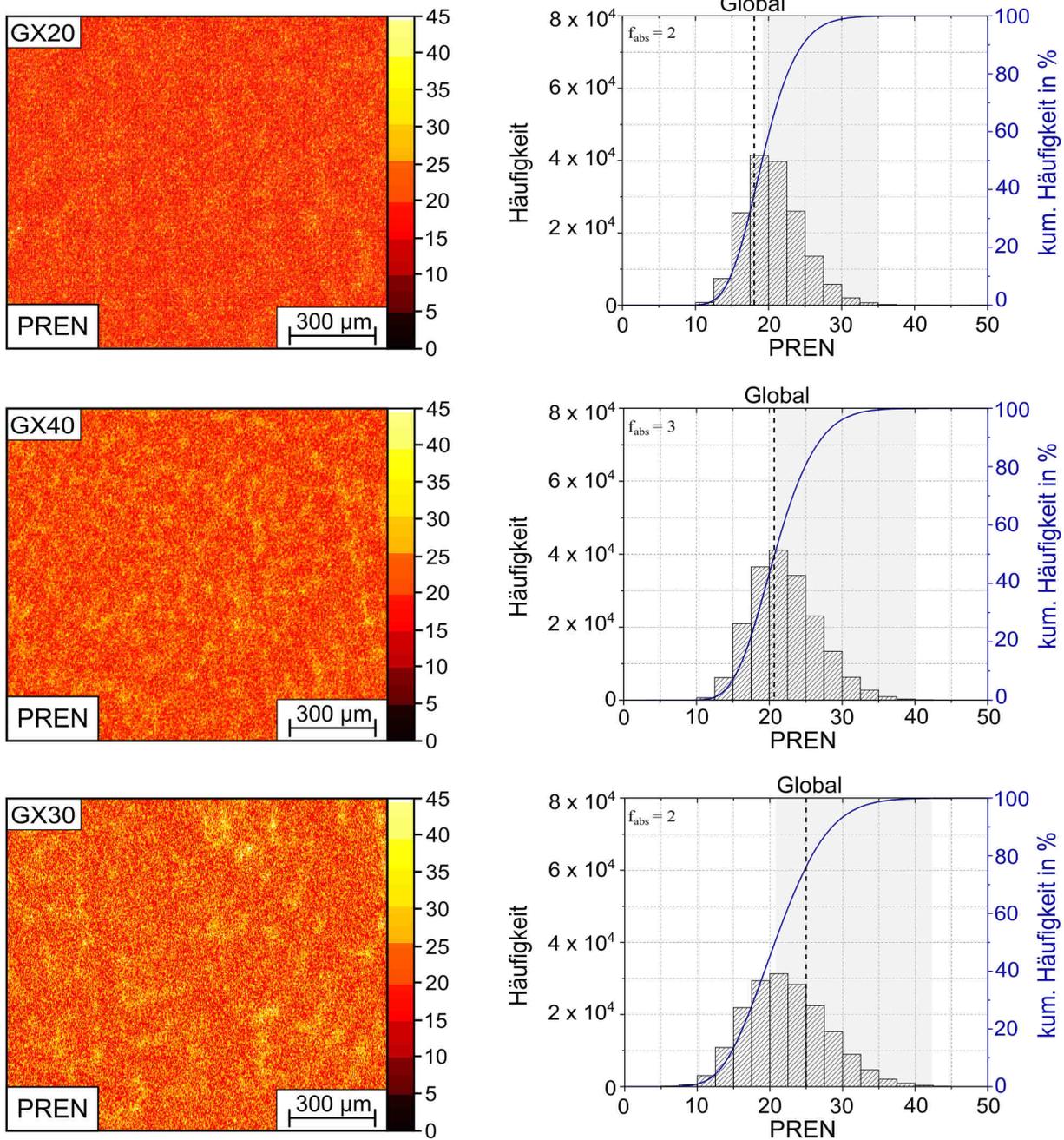


Abbildung 48: Auf Basis von mittels EDX gemessenen lokalen Elementgehalten (s. Abbildung 39, 40 und 41) berechnete lokale PREN bei konstantem C+N-Gehalt gemäß Tabelle 10; der grau-markierte Bereich kennzeichnet den Anteil mit einer PREN oberhalb des Medianwertes.

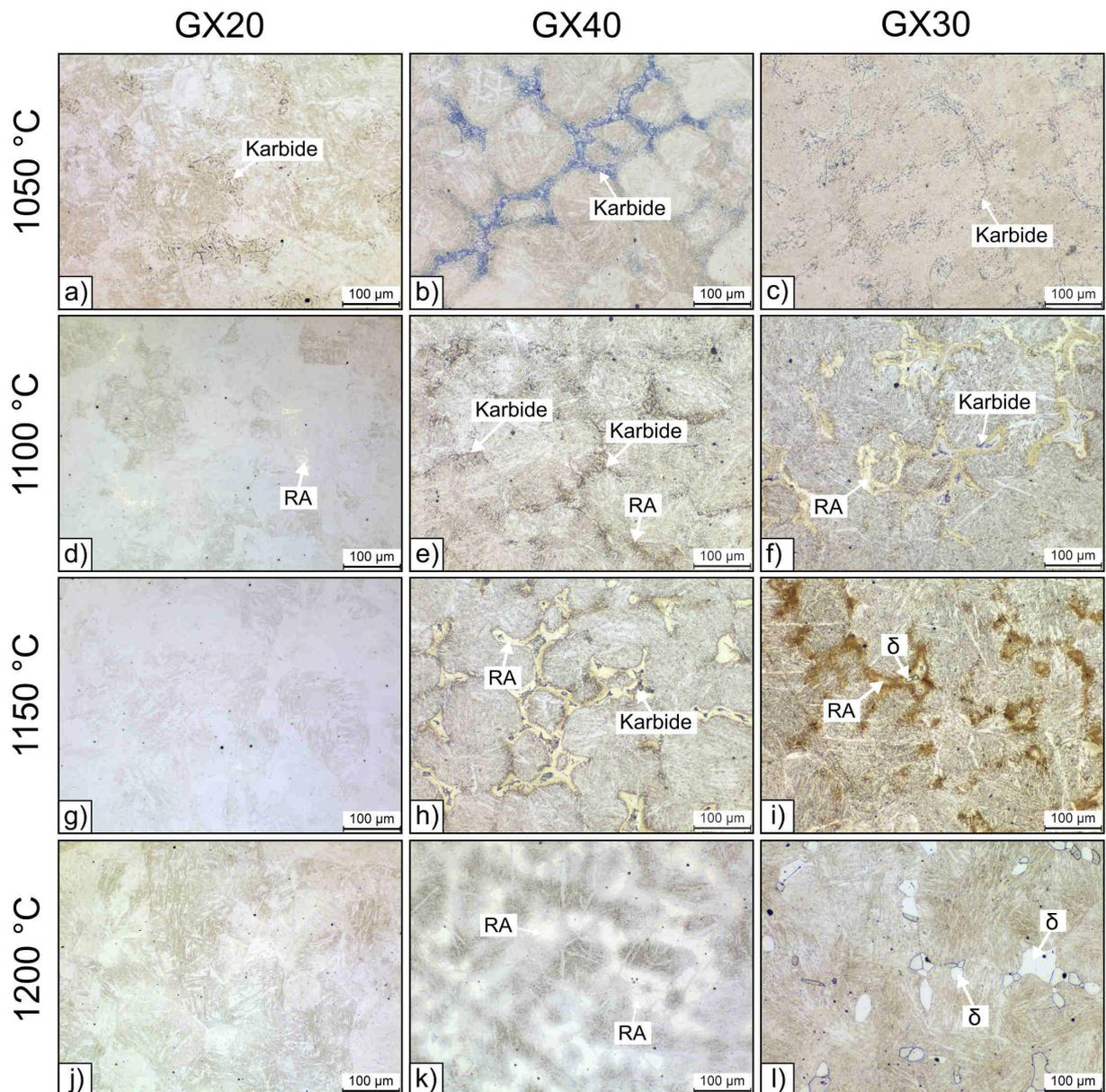


Abbildung 49: Gefüge der Stähle GX20, GX40 und GX30 im AQ-Zustand nach dem Härten (Ölabschreckung) mit konventionell einfacher Austenitisierung bei unterschiedlichen Austenitisierungstemperaturen ($t_{\text{AUS}}=30$ min), LiMi-Aufnahmen, geätzt mit V2A-Beize.

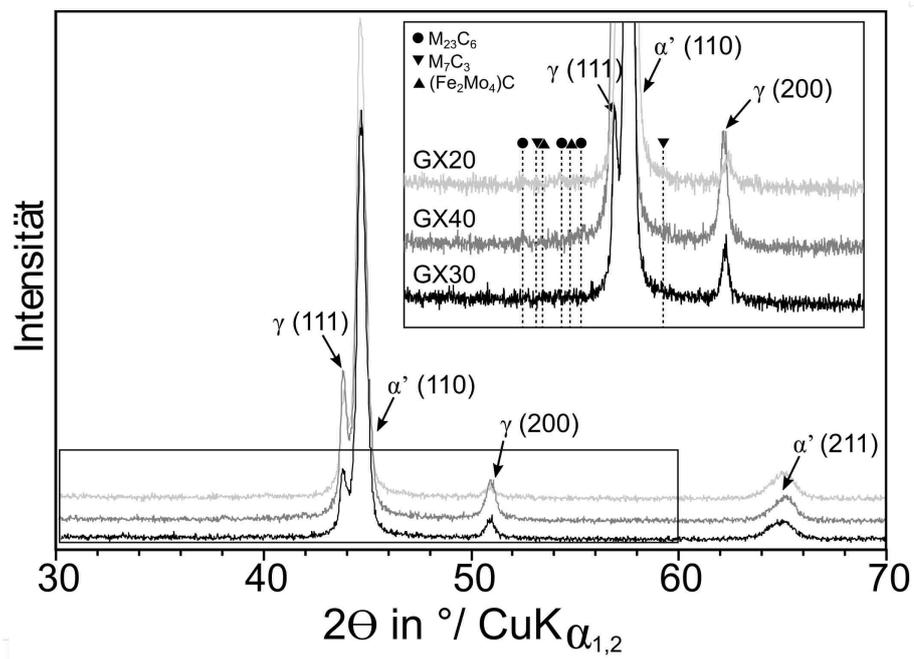


Abbildung 50: Gemessenes Röntgendiffraktogramm der Stähle GX20, GX40 und GX30 im AQ-Zustand nach konventioneller einstufiger Austenitisierung bei 1050 °C für 30 min (Ölabschreckung).

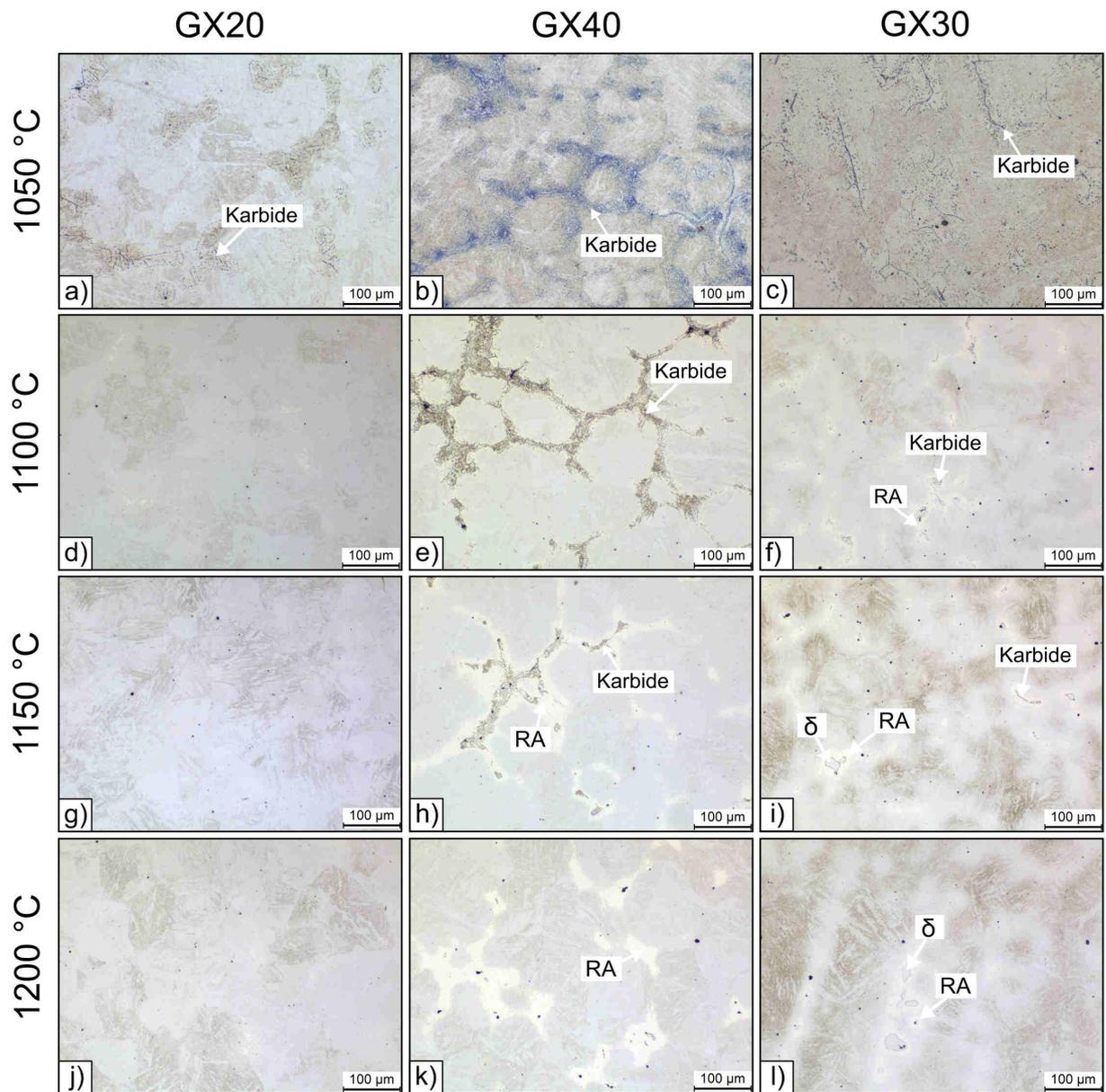


Abbildung 51: Gefüge der Stähle GX20, GX40 und GX30 im CT-Zustand nach dem Tiefkühlen bei -80 °C für 2 h nach konventionell einfacher Austenitisierung bei unterschiedlichen Austenitierungstemperaturen ($t_{\text{AUS}} = 30$ min), LiMi-Aufnahmen, geätzt mit V2A-Beize.

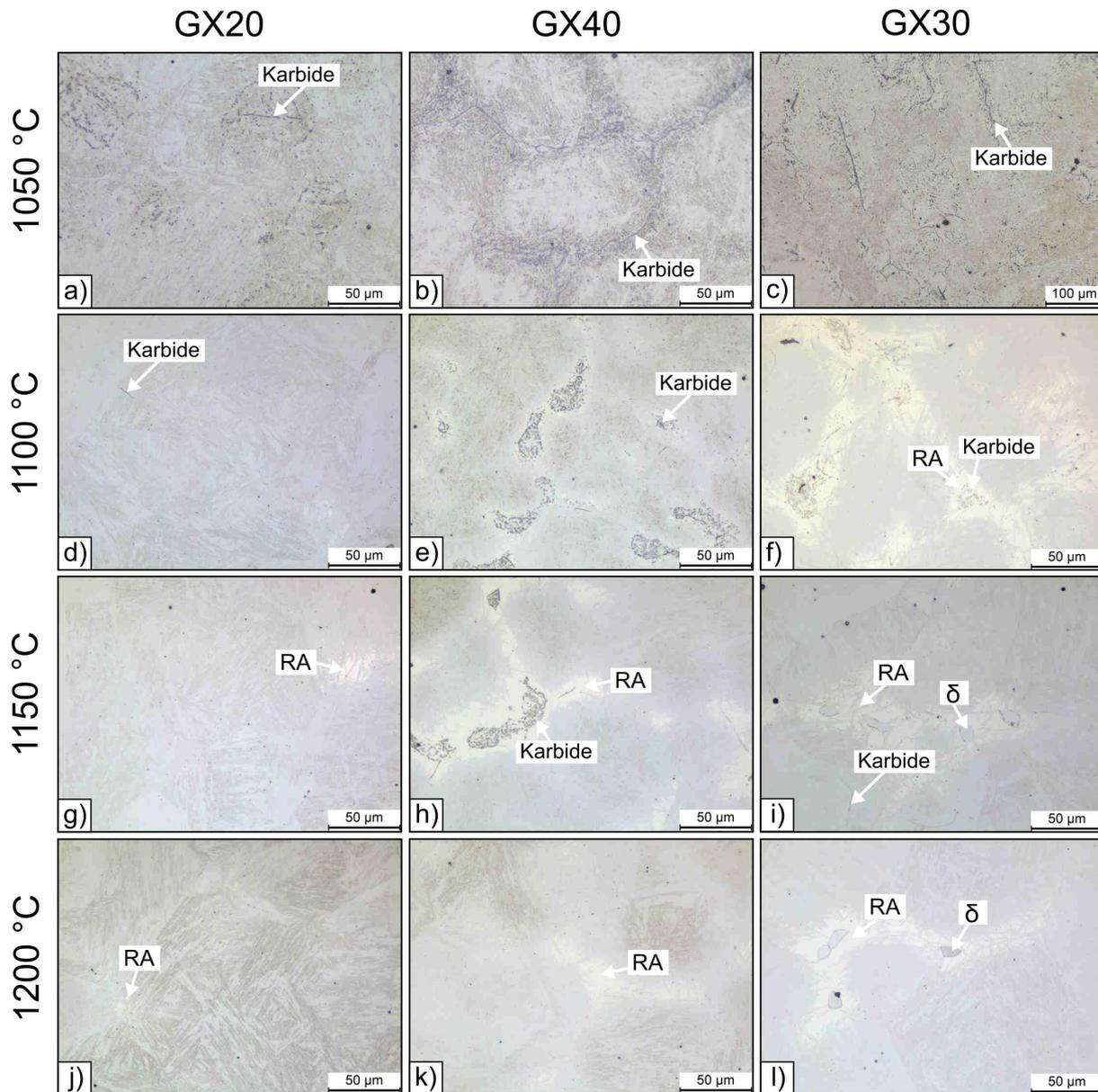


Abbildung 52: Gefüge der Stähle GX20, GX40 und GX30 im DCT-Zustand nach dem Tiefkühlen bei -196 °C für 2 h nach konventionell einfacher Austenitisierung bei unterschiedlichen Austenitisierungstemperaturen ($t_{\text{AUS}} = 30$ min), LiMi-Aufnahmen, geätzt mit V2A-Beize.

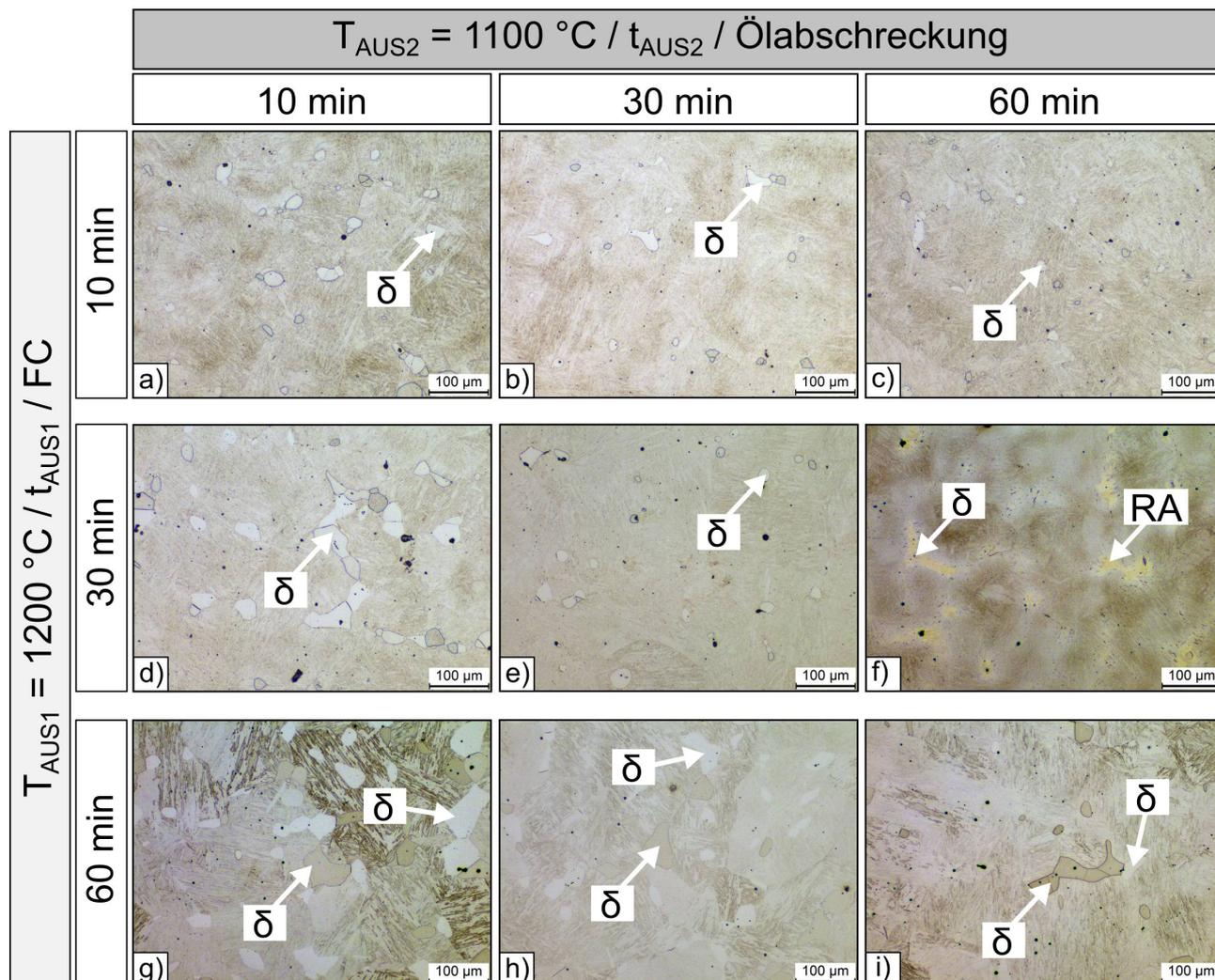


Abbildung 53: Gefüge des Stahls GX30 im AQ-Zustand nach zweistufiger Austenitisierung mit unterschiedlichen Austenitisierungszeiten t_{AUS1} und t_{AUS2} , LiMi-Aufnahmen, geätzt mit V2A-Beize.

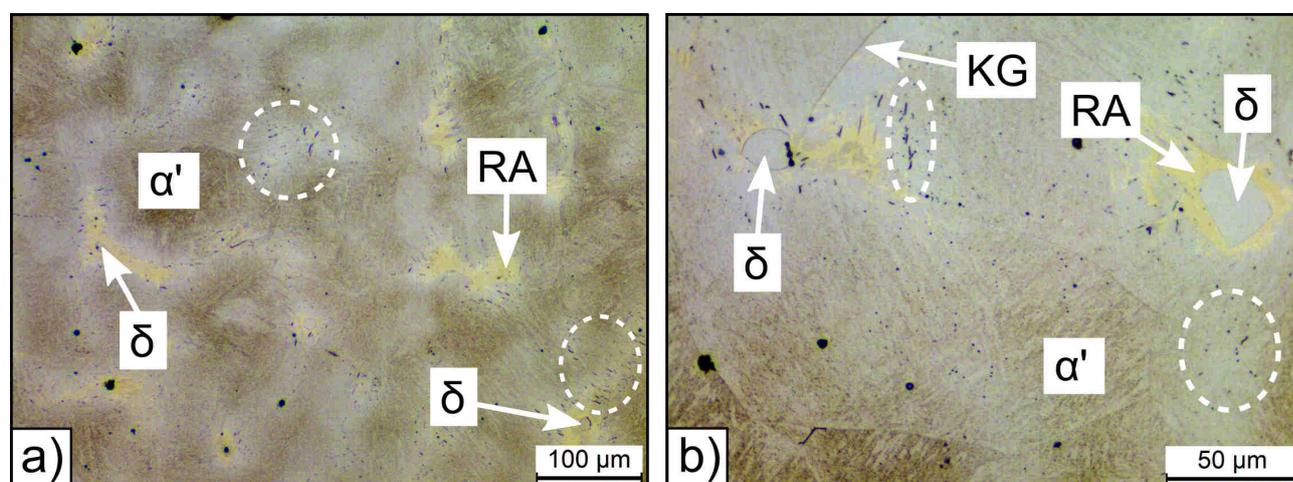


Abbildung 54: Detailaufnahmen des Gefüges des Stahls GX30 im AQ-Zustand nach zweistufiger Austenitisierung bei $1200 \text{ }^\circ\text{C}/30 \text{ min}/\text{FC} + 1100 \text{ }^\circ\text{C}/60 \text{ min}/\text{Ölabschreckung}$; LiMi-Aufnahme, geätzt mit V2A-Beize.

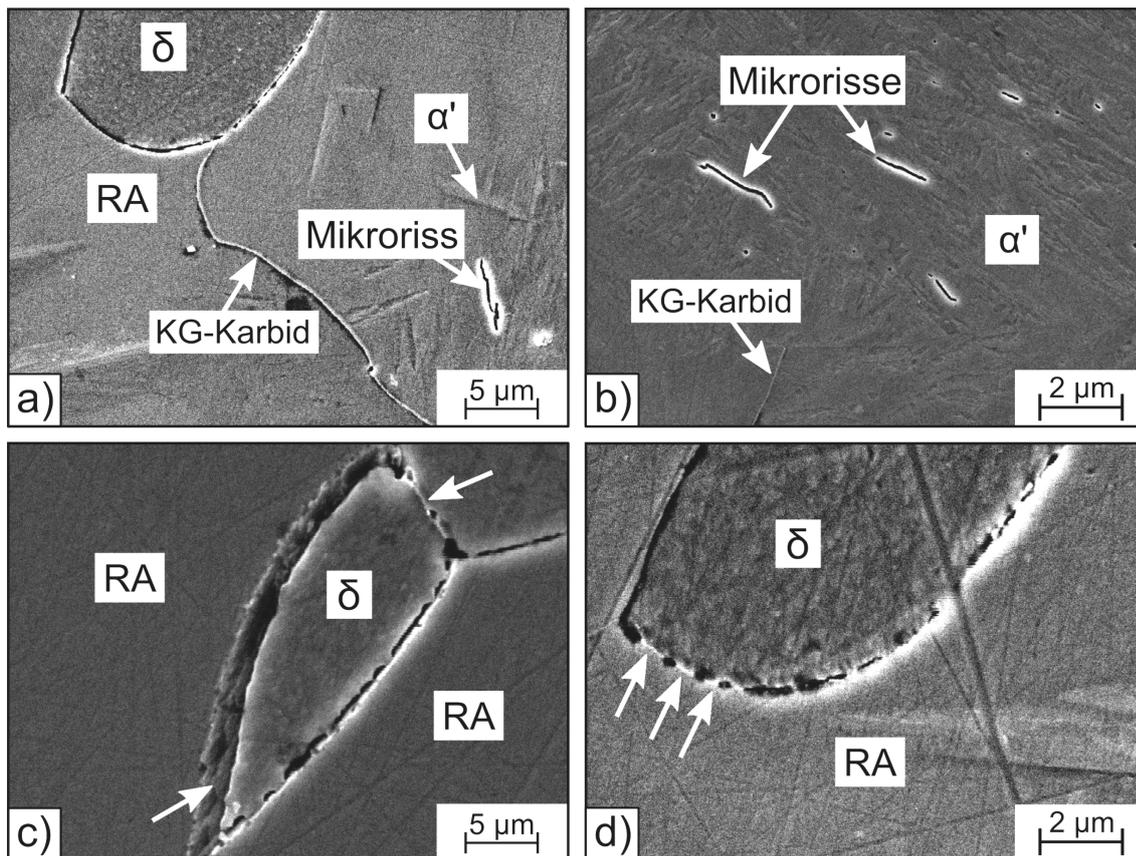


Abbildung 55: Gefüge des Stahls GX30 im AQ-Zustand nach zweistufiger Austenitisierung bei 1200 °C/30 min/FC + 1100 °C/60 min an unterschiedlichen Stellen; a) Im interdendritischen RA eingebettetes δ -Ferritkorn mit Korngrenzkarboniden mit partieller Martensitbildung in umliegenden RA-Bereichen, b) Mikrorissbildung innerhalb des Martensits, c-d) Korngrenzausscheidungen an δ -Ferrit; REM-Aufnahmen (SE-Kontrast).

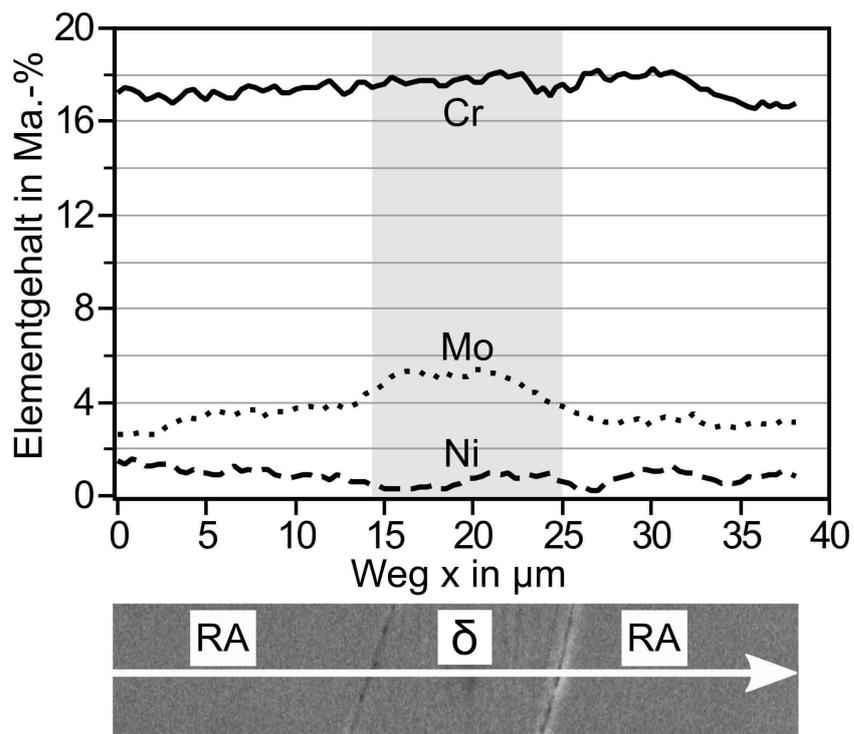


Abbildung 56: Mittels EDX (Linescan) gemessene lokale Konzentrationsverläufe der Elemente Cr, Mo und Ni im Bereich des δ -Ferrits und RA (IR) im Stahl GX30 im AQ-Zustand nach zweistufiger Austenitisierung bei 1200 °C/30 min/FC + 1100 °C/60 min; Der grau-markierte Bereich kennzeichnet die Elementkonzentration im δ -Ferrit.

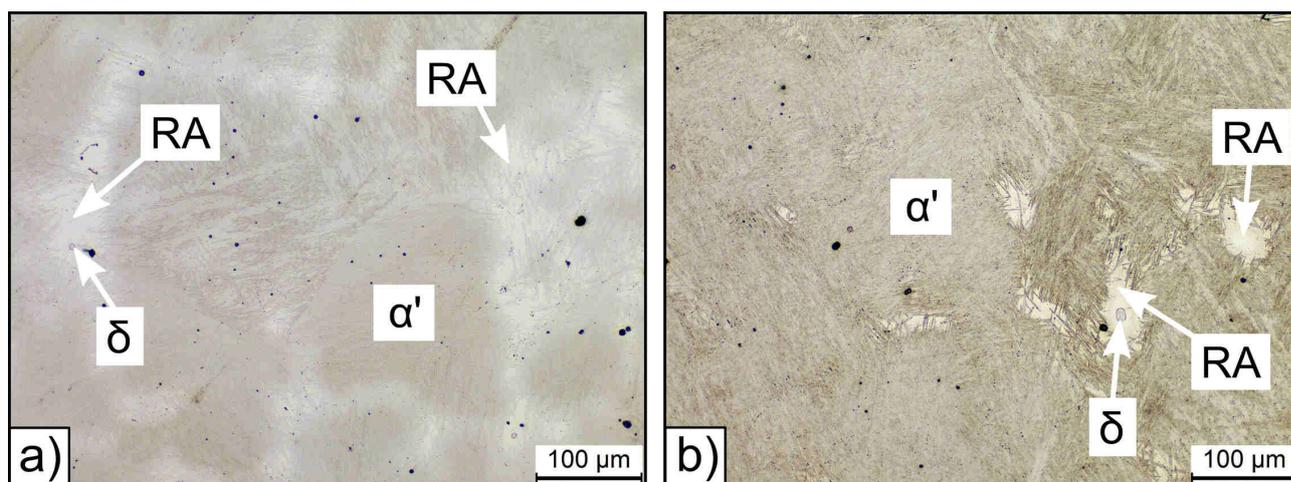


Abbildung 57: Gefüge des Stahls GX30 im tiefgekühlten Zustand nach zweistufiger Austenitisierung bei 1200 °C/30 min/FC + 1100 °C/60 min; a) CT-Behandlung (-80 °C/2 h), b) DCT-Behandlung (-196 °C/2 h), LiMi-Aufnahmen, geätzt mit V2A-Beize.

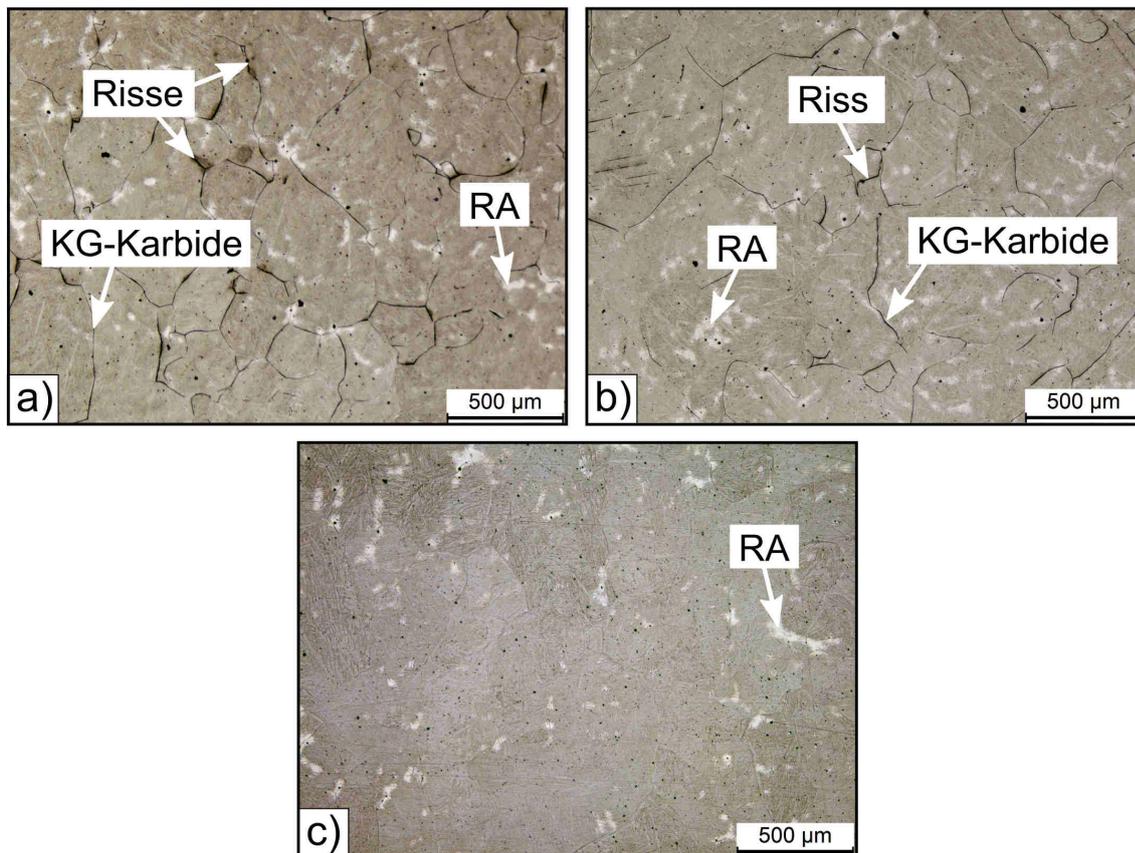


Abbildung 58: Gefüge des Stahls GX30 im CT-Zustand (ca. $-80\text{ °C}/2\text{ h}$) nach zweistufiger Austenitisierung ($1200\text{ °C}/30\text{ min}/\text{FC} + 1100\text{ °C}/60\text{ min}$) und Härten mit unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten bzw. $t_{8/5}$ -Zeiten; a) $t_{8/5} = 196\text{ s}$ ($p_N = 1,2\text{ bar}$), b) $t_{8/5} = 98\text{ s}$ ($p_N = 3,5\text{ bar}$), c) $t_{8/5} = 82\text{ s}$ ($p_N = 5,8\text{ bar}$), LiMi-Aufnahmen, geätzt mit V2A-Beize.

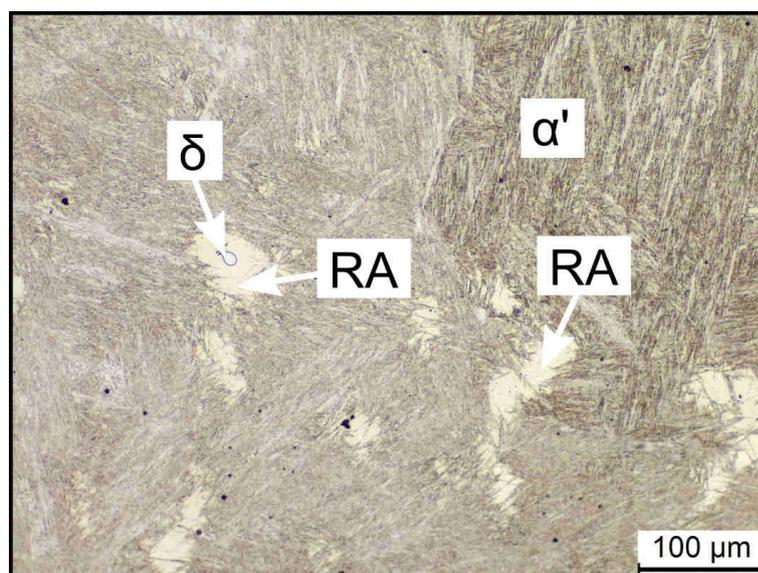


Abbildung 59: Detailaufnahme des in Abbildung 58 c dargestellten Gefüges des Stahls GX30.

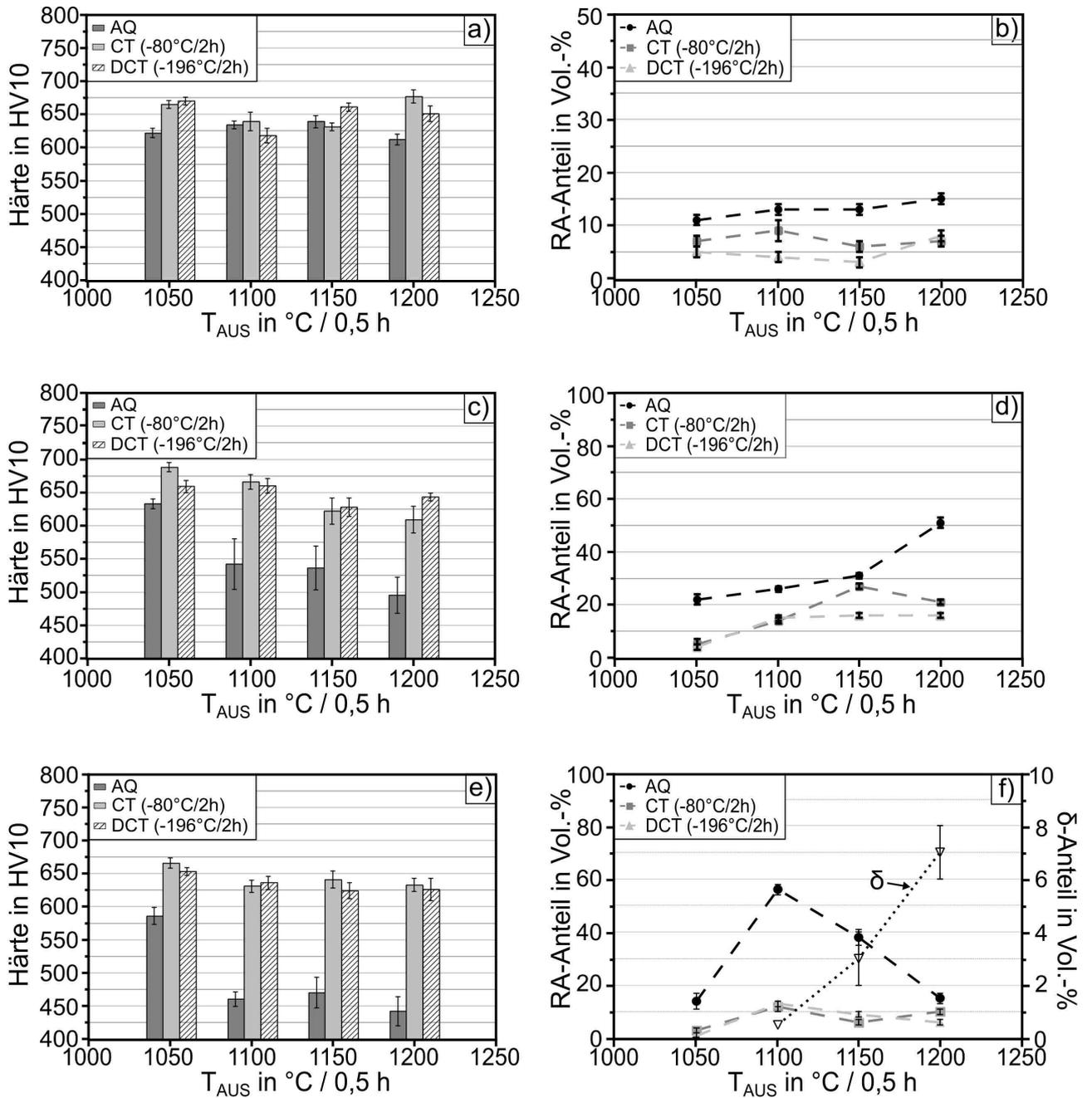


Abbildung 60: Graphische Darstellung der in Tabelle 18 und 22 angegebenen Werte der Härte und des RA-Anteils der Stähle GX20 (a,b), GX40 (c,d) und GX30 (e,f) nach dem Härten (AQ) und Tiefkühlen bei $-80\text{ °C}/2\text{h}$ (CT) bzw. $-196\text{ °C}/2\text{h}$ (DCT) in Abhängigkeit der Austenitierungstemperatur; KEA, $t_{AUS} = 30\text{ min}$, Ölabschreckung.

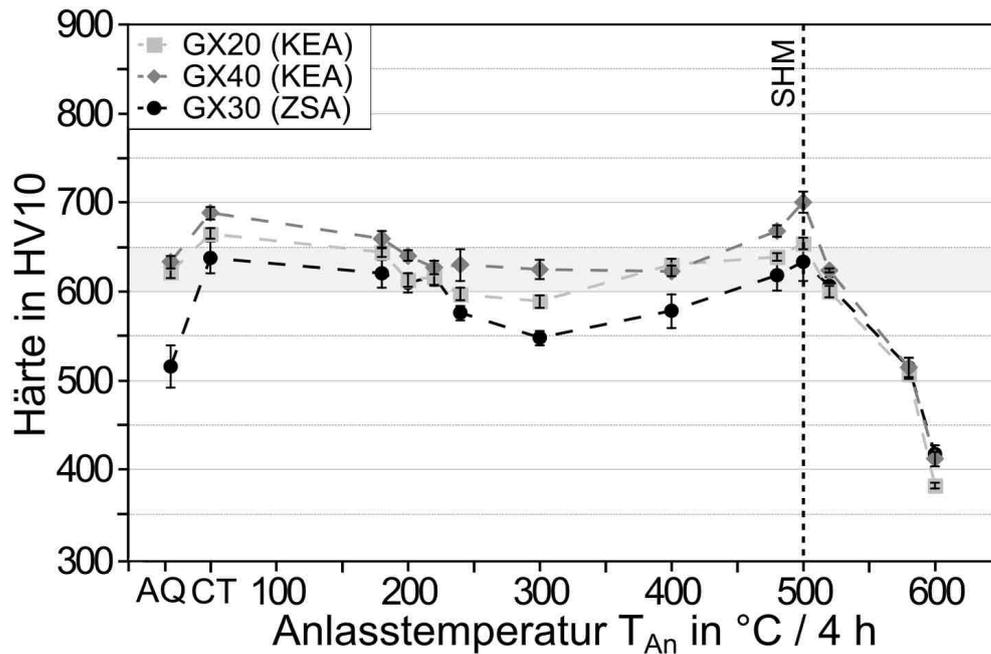


Abbildung 61: Härte-Anlass-Kurven der Stähle GX20, GX40 und GX30 für den Temperaturbereich von RT bis 600 °C nach konventionell einstufiger (1050 °C/30 min, KEA) und neu entwickelter zweistufiger Austenitisierung (1200 °C/30 min/FC + 1100 °C/60 min/Ölabschreckung, ZSA) inklusive der AQ- und CT-Zustände; Die gestrichelte Linie kennzeichnet die Anlass-temperatur zur Einstellung des Sekundärhärtemaximums (SHM), der grau-markierte Bereich kennzeichnet die Zielhärte.

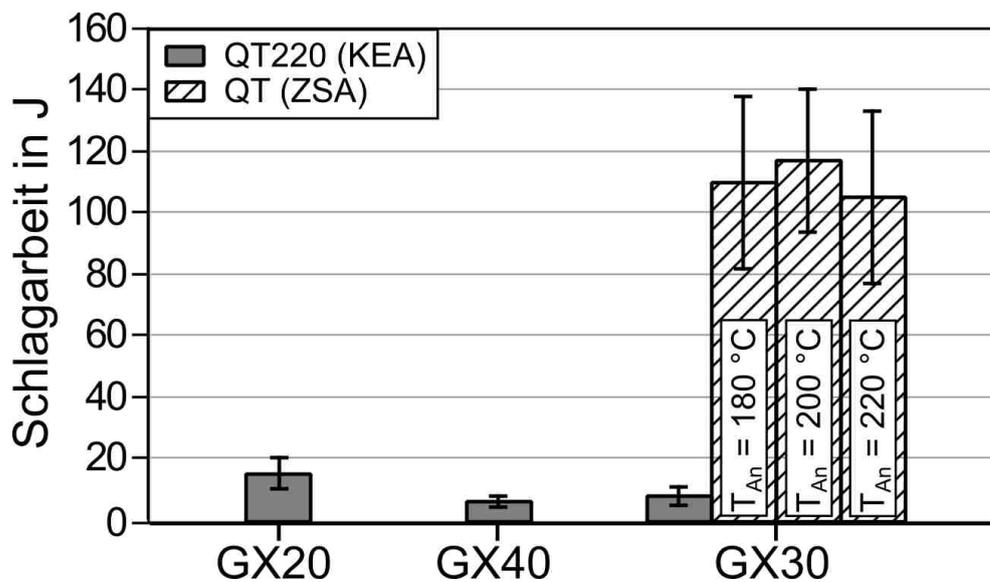


Abbildung 62: Graphische Darstellung der in Tabelle 25 angegebenen Werte der Schlagarbeit der Stähle GX20, GX40 und GX30 im gehärteten (+CT) und angelassenen Zustand (QT) nach konventionell einstufiger (1050 °C/30 min/Ölabschreckung, KEA) und neu entwickelter zweistufiger Austenitisierung (1200 °C/30 min/FC + 1100 °C/60 min/Ölabschreckung, ZSA).

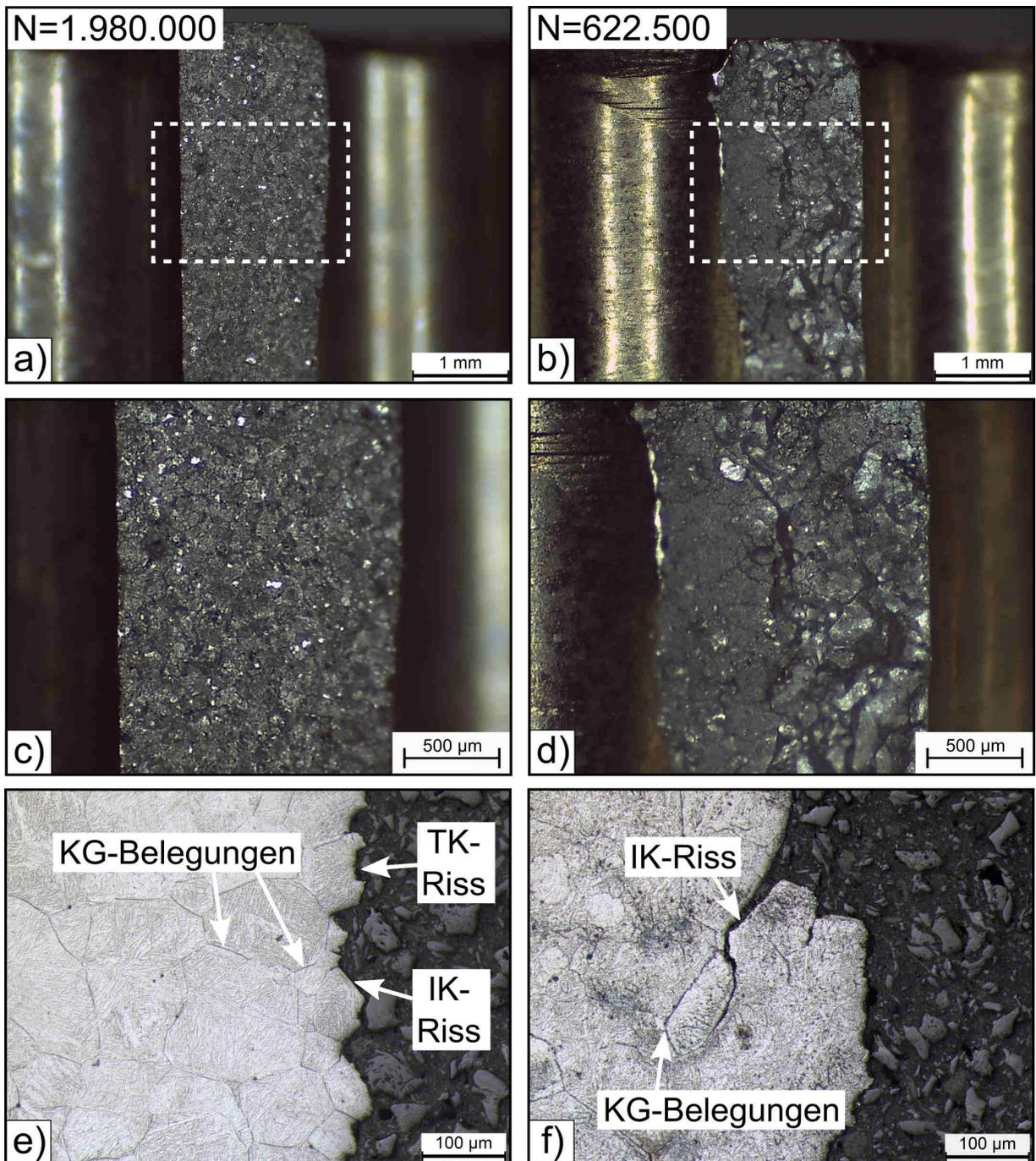


Abbildung 63: Bruchflächen der Stähle GX20 und GX40 nach den Dauerschwingversuchen; WB-Zustand: Gehärtet (+ CT) und angelassen (QT220) mit konventionell einstufiger Austenitisierung (1050 °C/30 min/Ölabschreckung, KEA); a-d) SteMi-Aufnahme (Draufsicht), e-f) LiMi-Aufnahme (Querschliff).

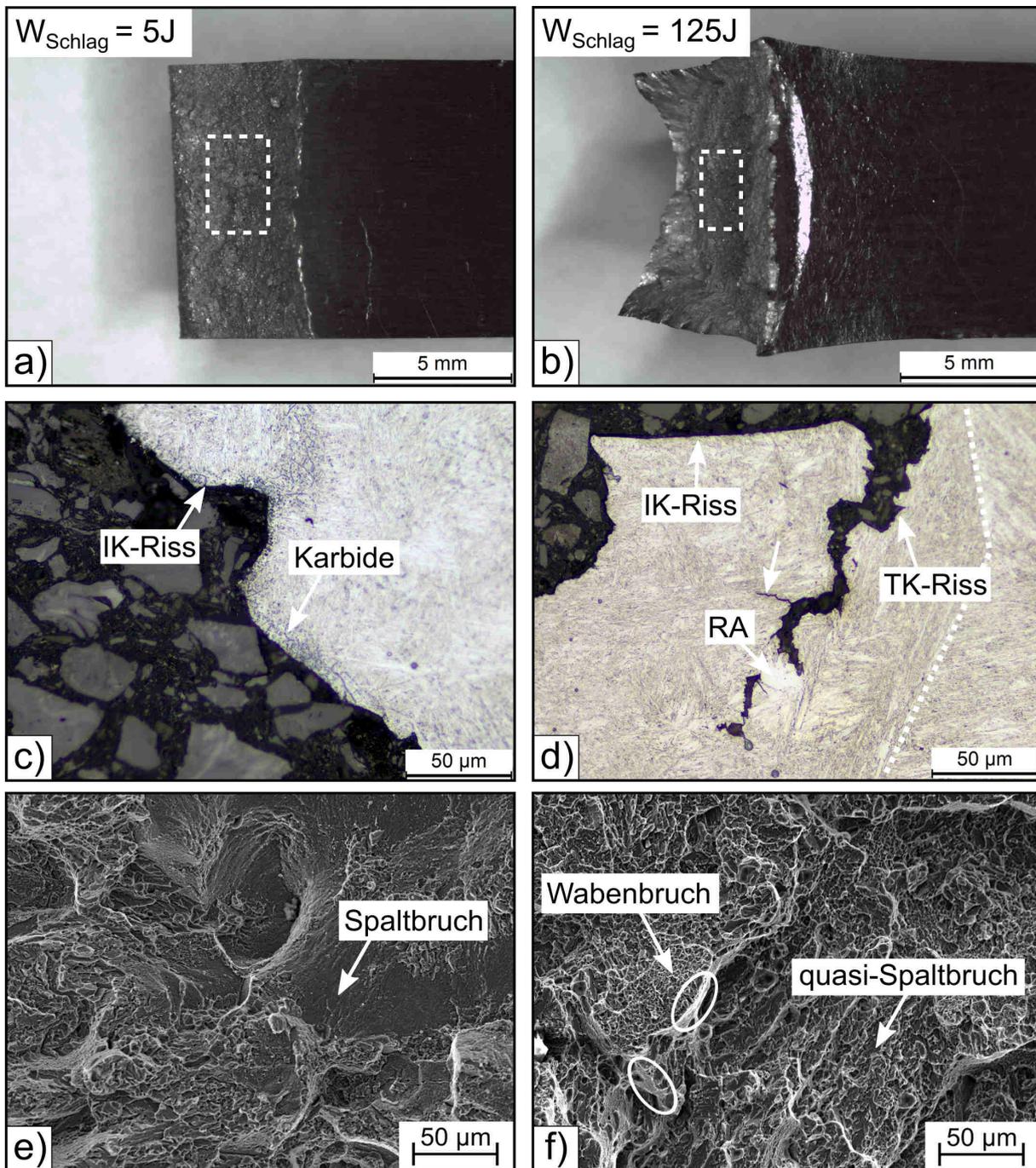


Abbildung 64: Vergleich von Bruchflächen einer geprüften Schlagbiegeprobe des Stahls GX30 im gehärtet (+CT) und angelassenen Zustand nach konventioneller Austenitisierung (1050 °C/30 min/Ölabschreckung, a, c, e) und nach zweistufiger Austenitisierung (1200 °C/30 min/FC + 1100 °C/60 min/Ölabschreckung, b, d, f); a-b SteMi-Aufnahme (Draufsicht), c-d LiMi-Aufnahme (Querschliff), e-f REM-Aufnahme, SE-Kontrast (Draufsicht); die gestrichelte Linie im Teilbild d) kennzeichnet die ehemalige Austenitkorngröße.

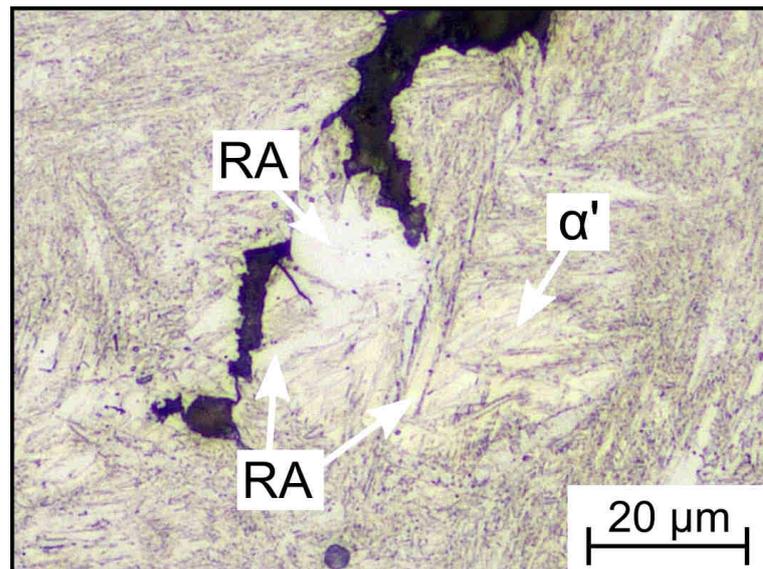


Abbildung 65: Detailaufnahme der in Abbildung 64 d dargestellten Risspitze. Zu sehen ist eine partielle Umwandlung von RA in Martensit in der Nähe von stabilen RA-Bereichen.

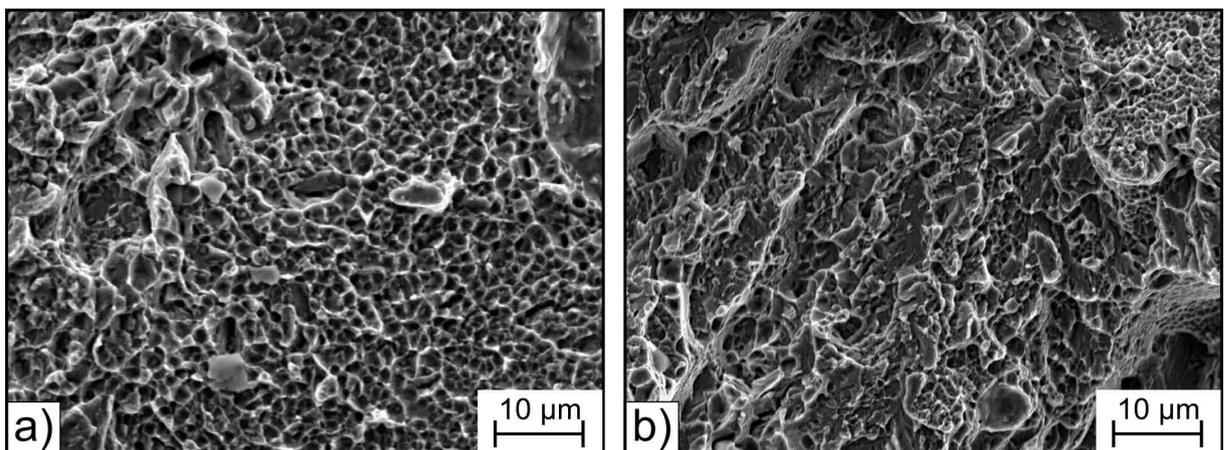


Abbildung 66: Detailaufnahme der in Abbildung 64 f dargestellten Bruchfläche. Zu sehen ist die vergrößerte Darstellung von Waben im Bereich des duktilen Bruchs (a) sowie Spaltbruchflächen im Bereich des quasi-Spaltbruchs (b).

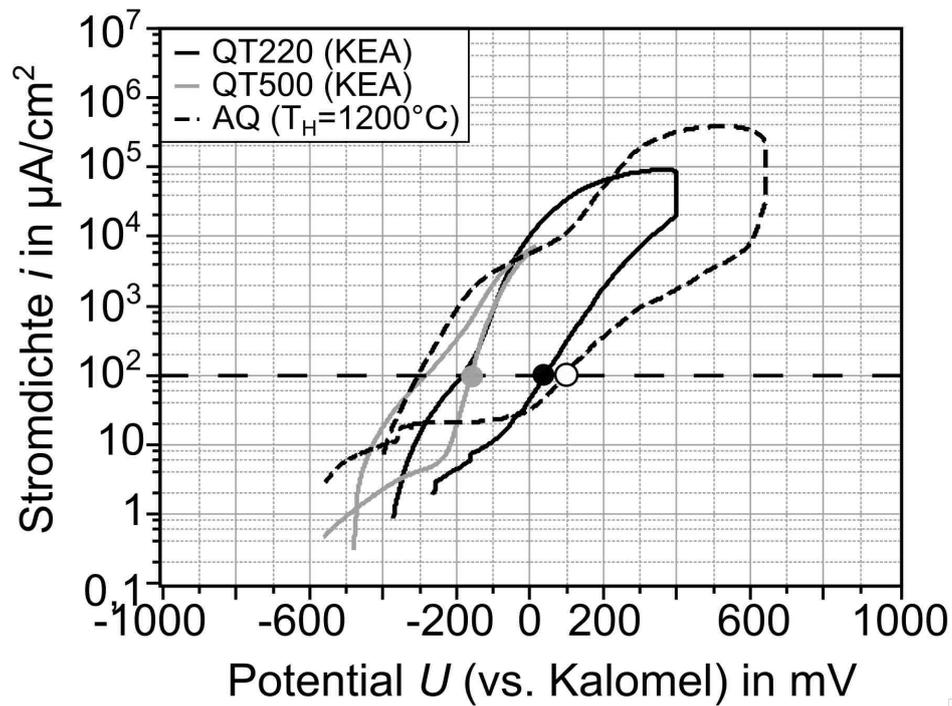


Abbildung 67: SPK des Stahls GX20 von unterschiedlichen Anlasszuständen; Wärmebehandlung: 1050 °C/30 min/Ölabschreckung + DC (-80 °C/2 h), KEA, Elektrolyt: verdünnte Kochsalzlösung (NaCl, 1 %), $T = 25$ °C (RT).

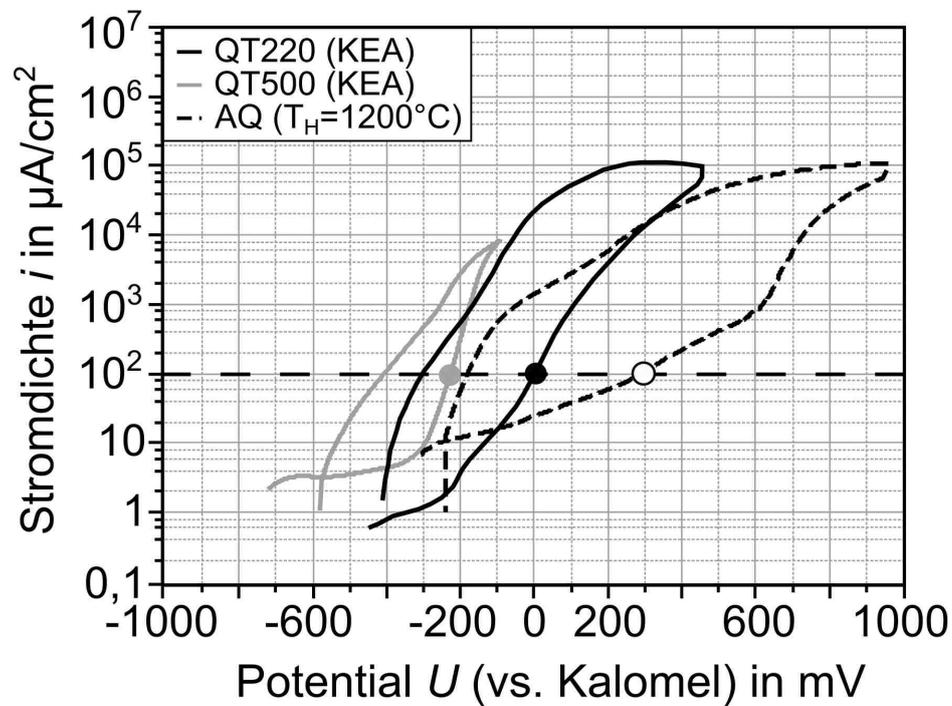


Abbildung 68: SPK des Stahls GX40 von unterschiedlichen Anlasszuständen; Wärmebehandlung: 1050 °C/30 min/Ölabschreckung + DC (-80 °C/2 h), KEA, Elektrolyt: verdünnte Kochsalzlösung (NaCl, 1 %), $T = 25$ °C (RT).

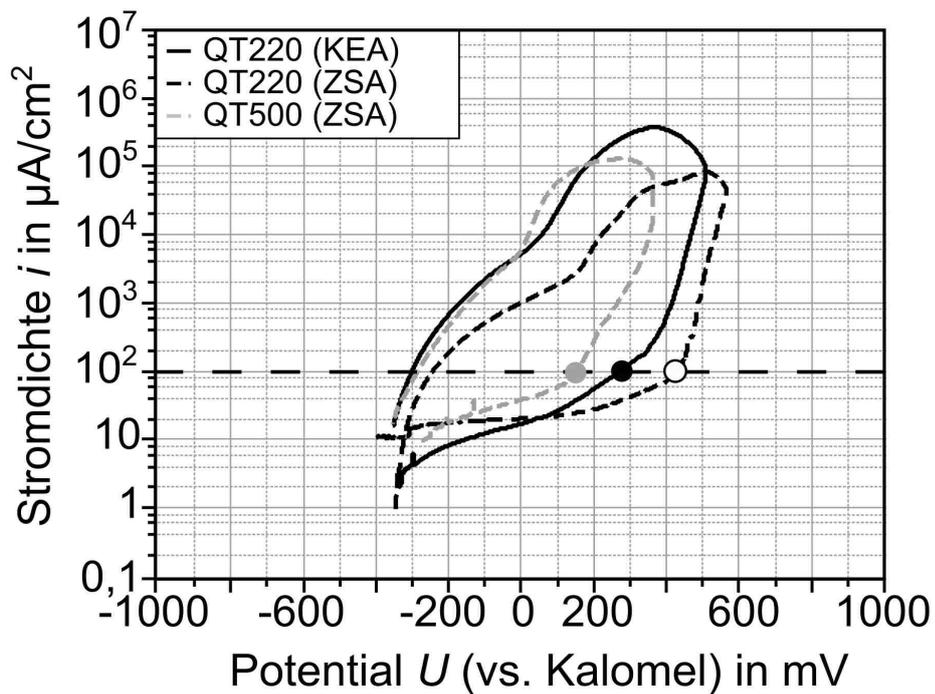


Abbildung 69: SPK des Stahls GX30 von unterschiedlichen Anlasszuständen; Wärmebehandlung: 1200 °C/0,5 h/FC + 1100°C/1 h/Ölabschreckung + DC (-80 °C/2 h), ZSA, Elektrolyt: verdünnte Kochsalzlösung (NaCl, 1 %), T = 25 °C (RT).

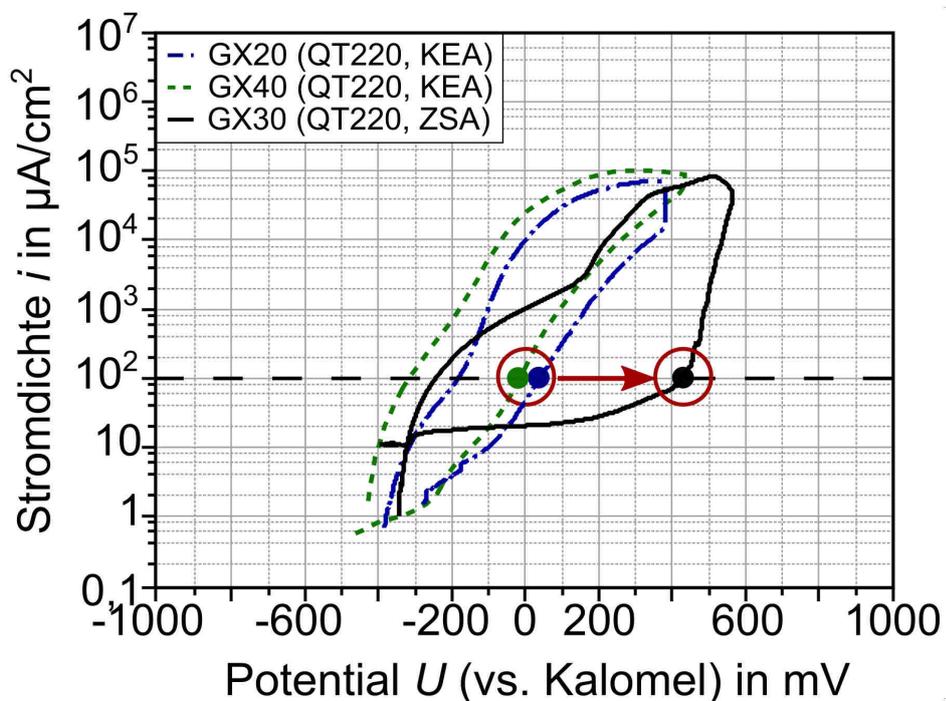


Abbildung 70: Vergleichende Darstellung der SPK der Stähle GX20, GX40 und GX30 bei gleicher Anlassbehandlung (220 °C/4 h); Die Stähle GX20 und GX40 wurden mit konventionell einfacher Austenitisierung gehärtet (1050 °C/30 min/Ölabschreckung + DC (-80 °C/2 h, KEA); der Stahl GX30 wurde zweistufig austenitisiert (1200 °C/0,5 h/FC + 1100°C/1 h/Ölabschreckung, ZSA) Elektrolyt: verdünnte Kochsalzlösung (NaCl, 1 %), T = 25 °C (RT).

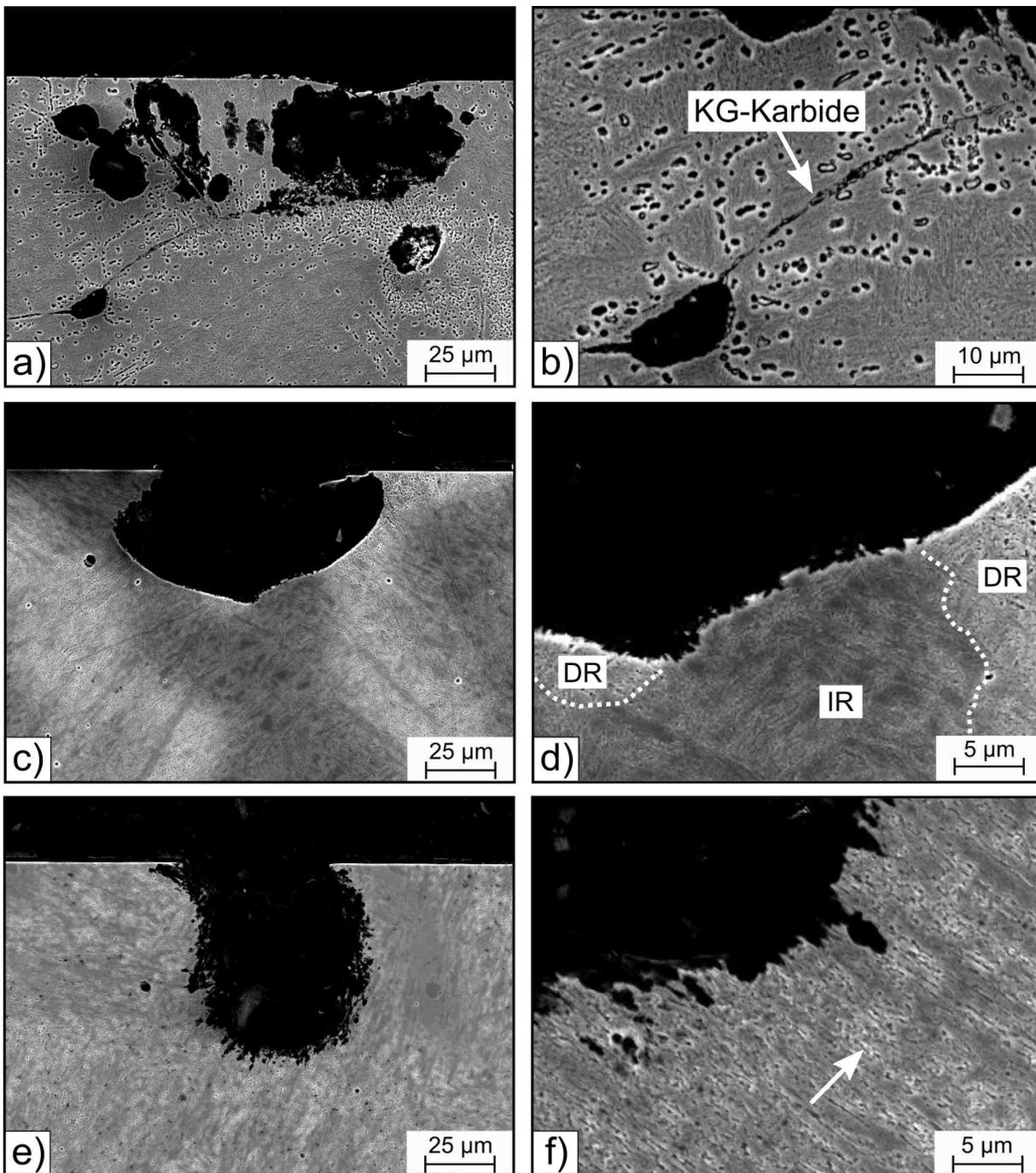


Abbildung 71: Lochkorrosionserscheinungen im Stahl GX30 in Abhängigkeit des Wärmebehandlungszustands; Querschliff, REM-Aufnahmen (SE-Kontrast); a-b) 1050 °C/30 min/Ölabschreckung + DC (-80 °C/2 h) + 220 °C/ 4 h (QT220, KEA), c-d) 1200 °C/30 min/FC + 1100°C/60 min/Ölabschreckung + DC (-80 °C/2 h) + 220 °C/ 4 h (QT220, ZSA), e-f) 1200 °C/0,5 h/FC + 1100°C/1 h/Ölabschreckung + DC (-80 °C/2 h) + 500 °C/ 4 h (QT500, ZSA).



Abbildung 72: Demonstrator (Separationstrommel) aus dem neu entwickelten Stahl GX30 für die Anwendung in der Lebensmittelindustrie.

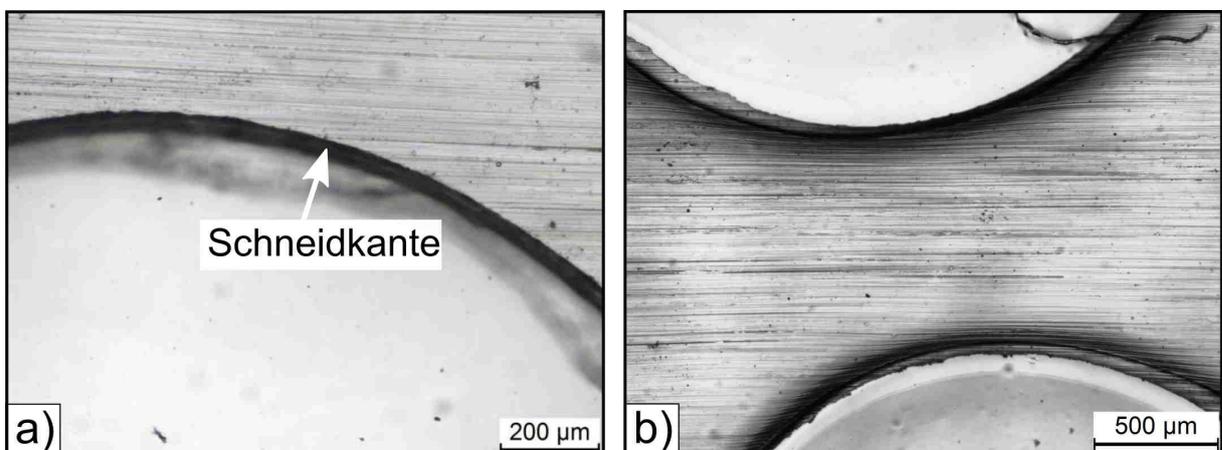


Abbildung 73: LiMi-Aufnahmen von Oberflächenrepliken (Celluloseacetat) im Bereich der Schneidkante auf der Separatortrommel (vor dem Einsatz).

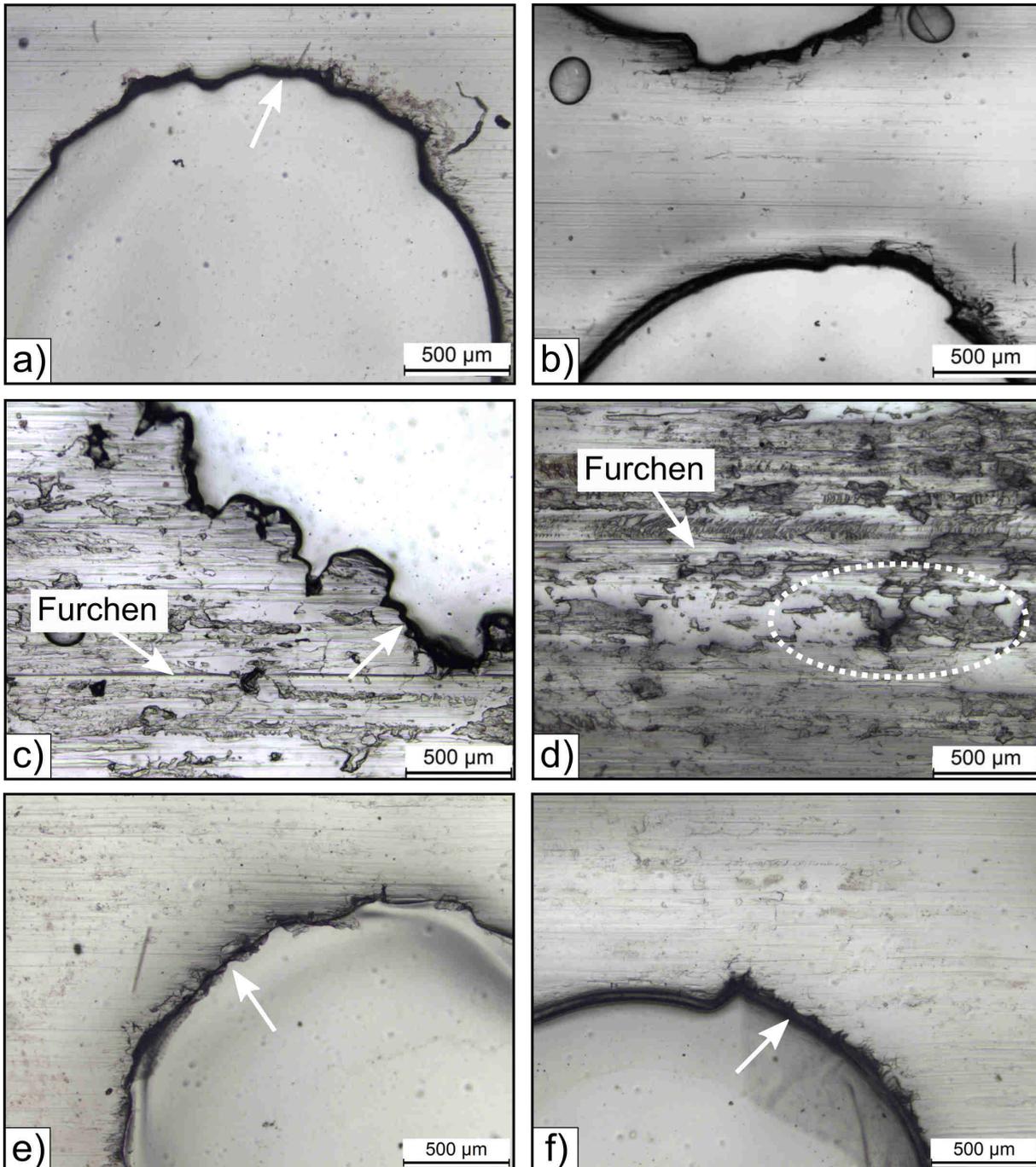


Abbildung 74: LiMi-Aufnahmen von Oberflächenrepliken (Celluloseacetat) der Stähle GX20, GX40 und GX30 im Bereich der Bohrungskante und im Stegbereich (Zwischenraum) auf der Separatortrommel (nach dem Einsatz); a-b) GX20, c-d) GX40, e-f) GX30; die gestrichelte Linie kennzeichnet den Bereich der Oberflächenzerrüttung; die Pfeile kennzeichnen die Schädigung der Schneidkanten.

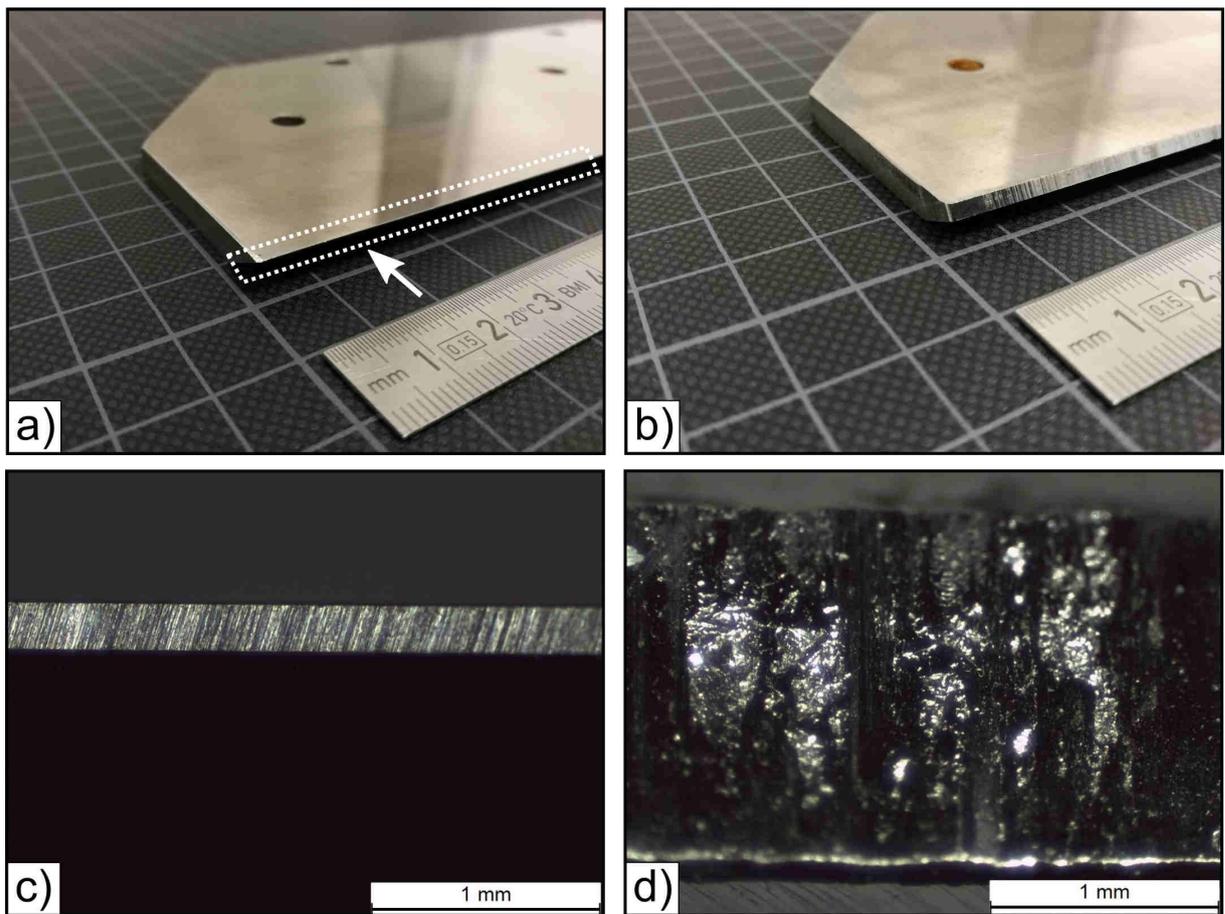


Abbildung 75: Aufnahmen der Abstreiferklinge aus dem Stahl X46Cr13 (1.4034) im Ausgangszustand (a,c) und (b,d); der gestrichelte Bereich kennzeichnet die Kontaktfläche der Abstreiferklinge; der Pfeil kennzeichnet die betrachtete Klingenseite.

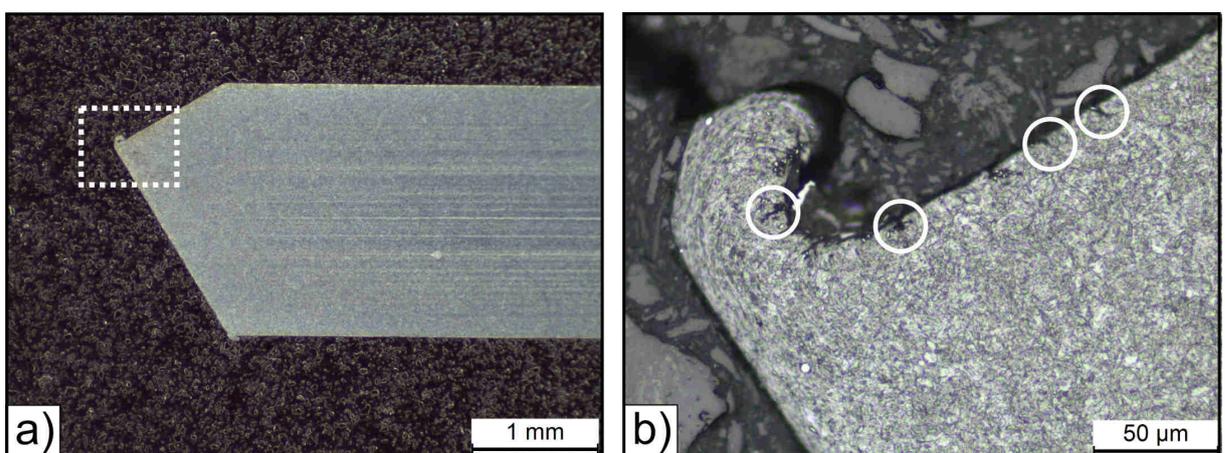


Abbildung 76: Mikroskopische Aufnahmen der Abstreiferklinge aus dem Stahl X46Cr13 (1.4034) nach dem Einsatz gegen die Demonstratortrommel aus dem Stahl GX30; a) Übersichtsaufnahme, b) Detailaufnahme der in a) dargestellten plastischen Verformung im Bereich der Kontaktfläche; die Markierungen kennzeichnen die Bildung von Mikrorissen in oberflächennahen Bereichen.

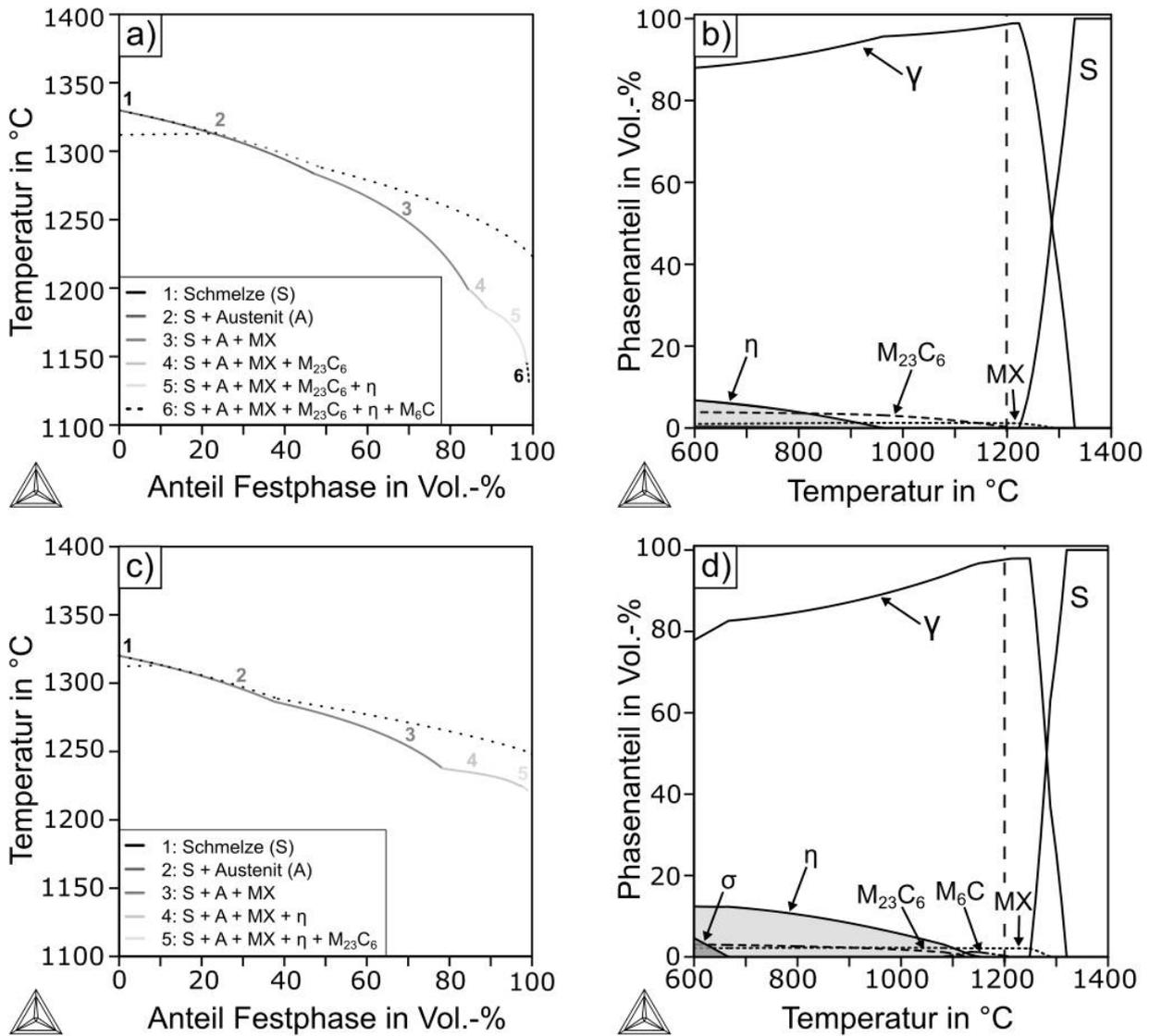


Abbildung 77: Mittels Thermo-Calc[®] berechnete Erstarrungssequenz nach Scheil (a,c) und globale Phasenmengendiagramme (b,d) der Stähle 1.4957 (a,b) und 5Mo-2W (c,d) auf Basis der Ist-Zusammensetzung gemäß Tabelle 10; die gestrichelte Linie kennzeichnet die konventionelle Lösungsglühtemperatur $T_{LG, konv} = 1200$ °C.

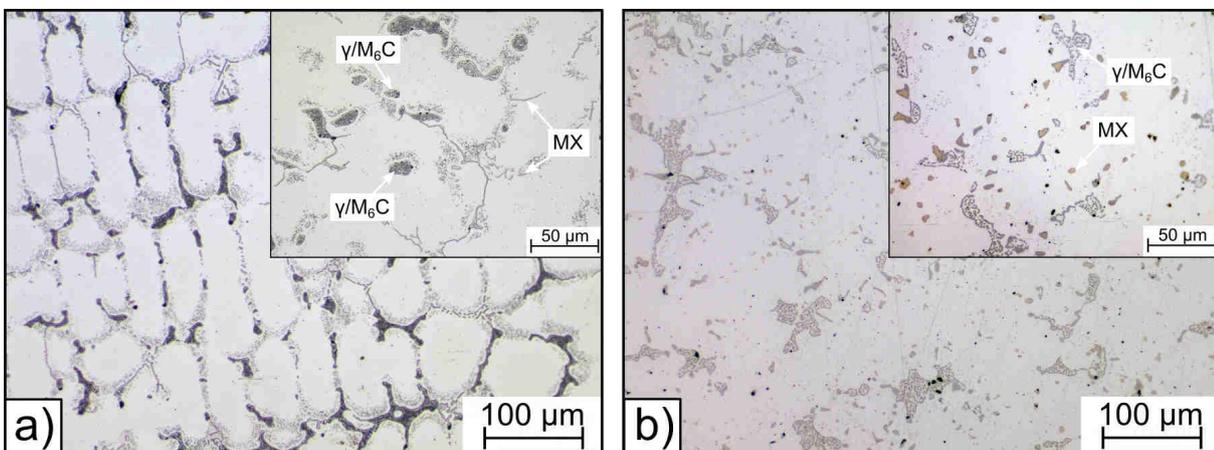


Abbildung 78: Gefüge des Stahls 1.4957 (a) und 5Mo-2W (b) im Zustand nach dem Lösungsglühlen bei 1200 °C für 1 h (WQ) in unterschiedlichen Vergrößerungen, LiMi-Aufnahmen, geätzt mit V2A-Beize.

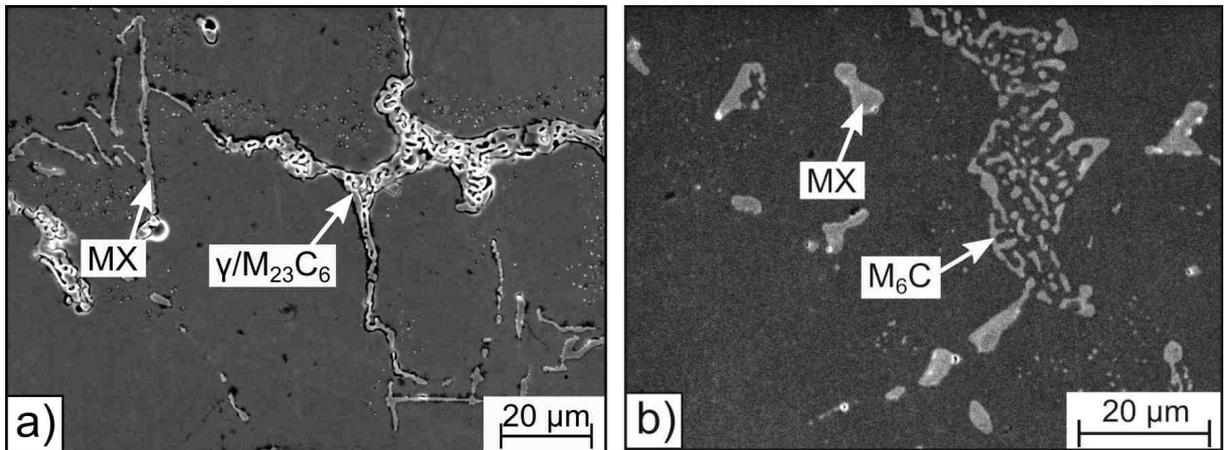


Abbildung 79: Gefüge des Stahls 1.4957 (a) und 5Mo-2W (b) im AQ-Zustand nach dem Lösungsglühen bei 1200 °C für 1 h (WQ); REM-Aufnahmen, SE-Kontrast.

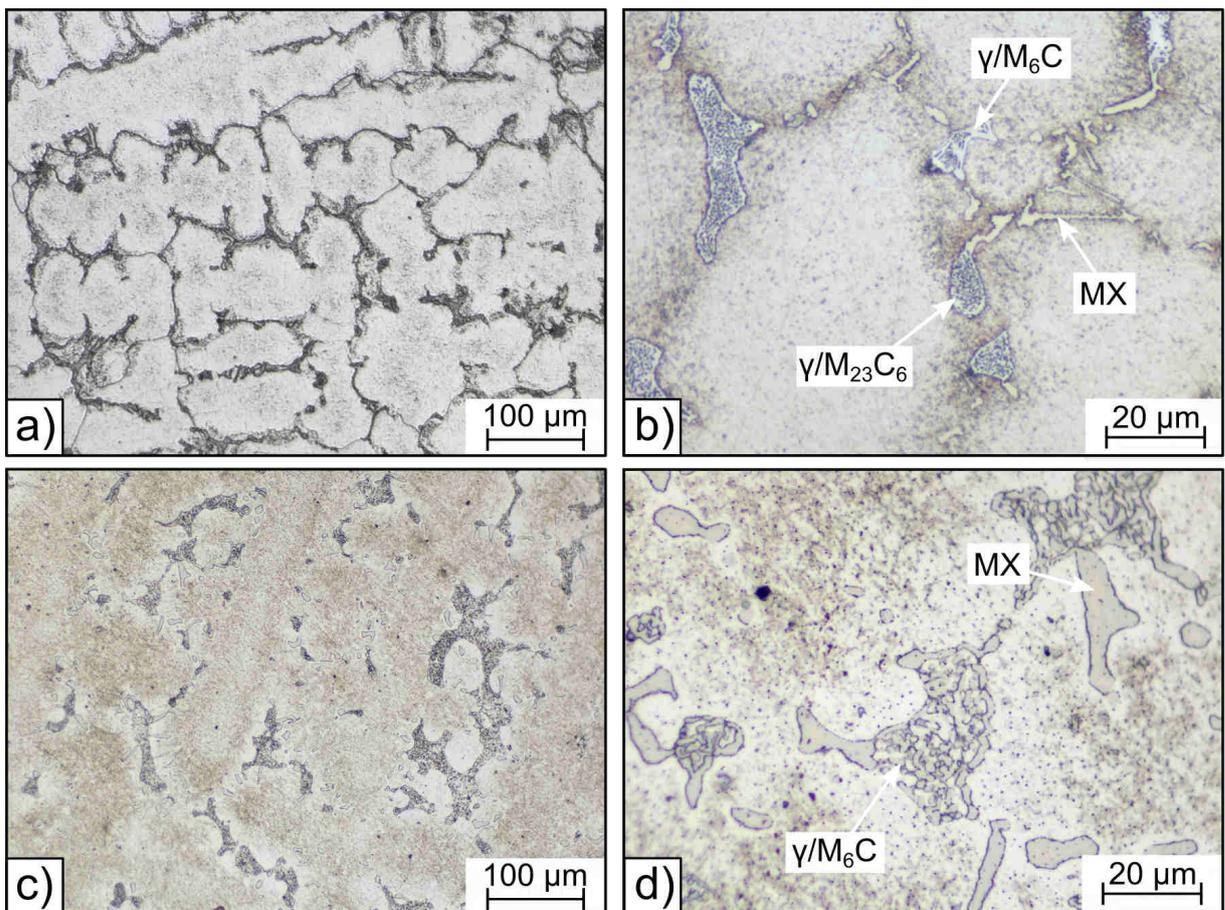


Abbildung 80: Gefüge der Stähle 1.4957 (a, b) und 5Mo-2W (c, d) im Zustand nach dem Auslagern (b, d) in unterschiedlichen Vergrößerungen [531], WB-Parameter: 1200 °C/1 h/WQ + 820 °C/4 h/AC, LiMi-Aufnahmen, geätzt mit V2A-Beize; (reproduziert mit Erlaubnis von *Metals*).

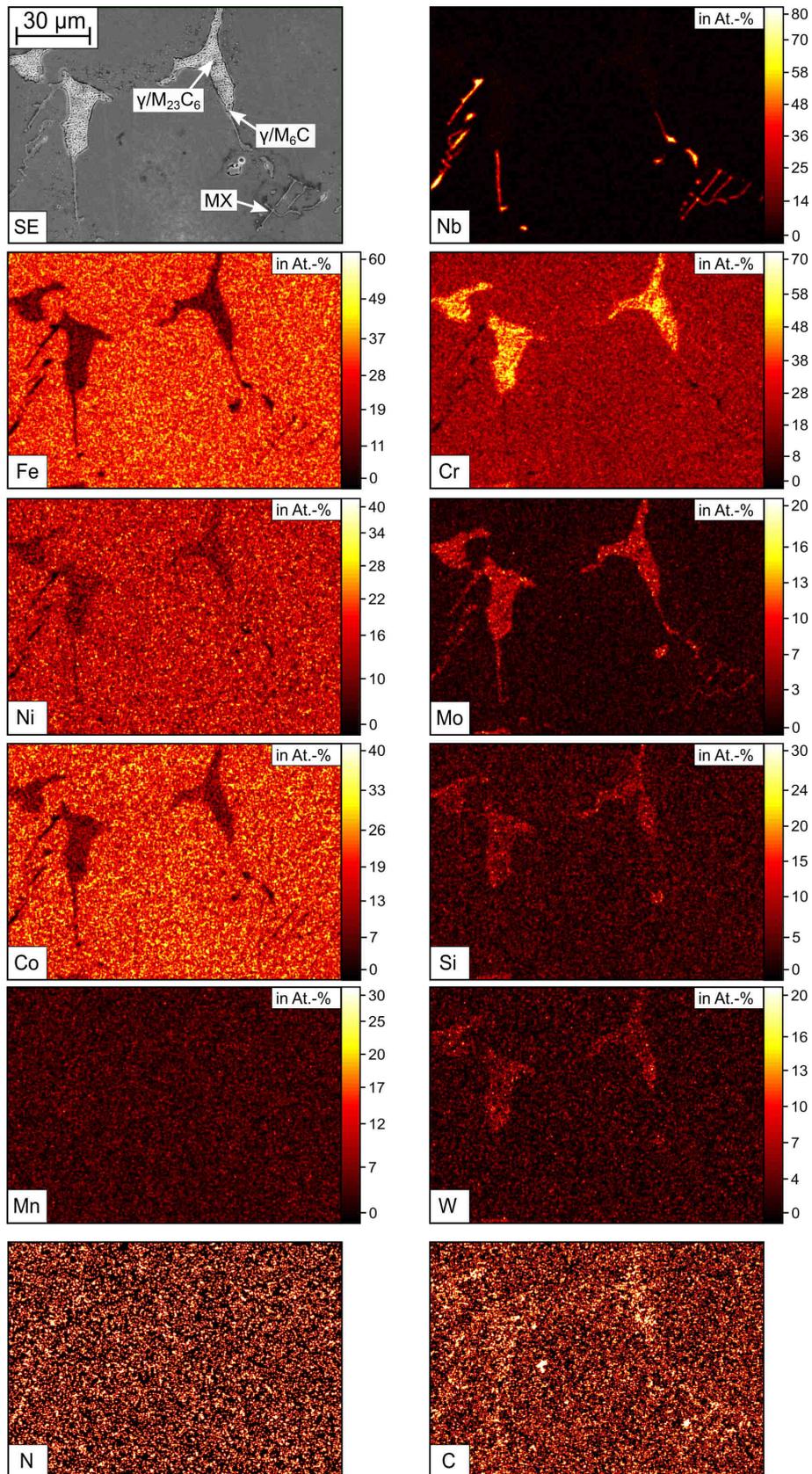


Abbildung 81: Mittels EDX gemessene Konzentrationsverteilung aller Legierungselemente im Stahl 1.4957 im AQ-Zustand nach dem Lösungsglühn bei 1200 °C für 1 h (WQ); REM-Aufnahme (SE-Kontrast).

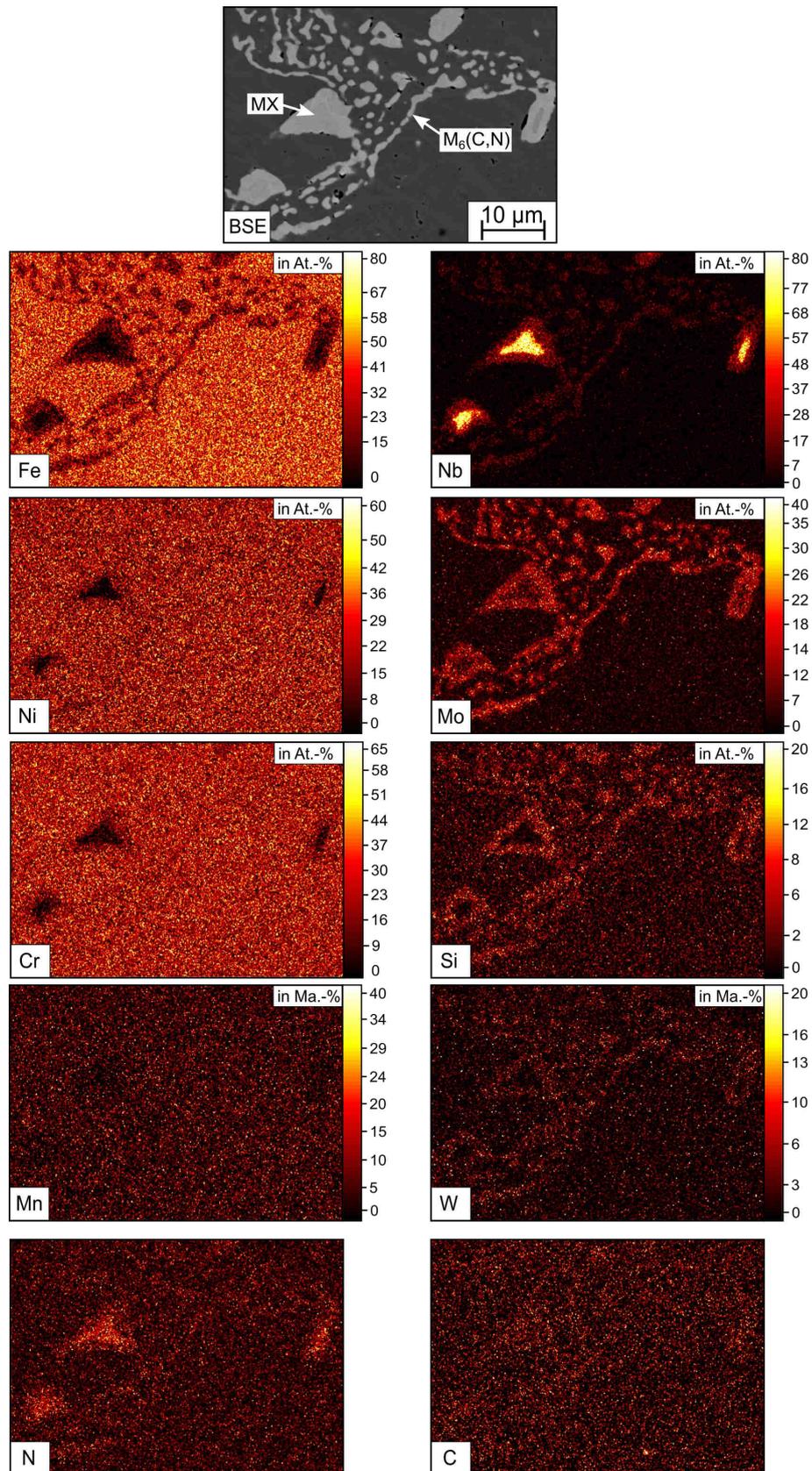


Abbildung 82: Mittels EDX gemessene Konzentrationsverteilung aller Legierungselemente im Stahl 5Mo-2W im AQ-Zustand nach dem Lösungsglühen bei 1200 °C für 1 h (WQ); REM-Aufnahme (BSE-Kontrast) [532].

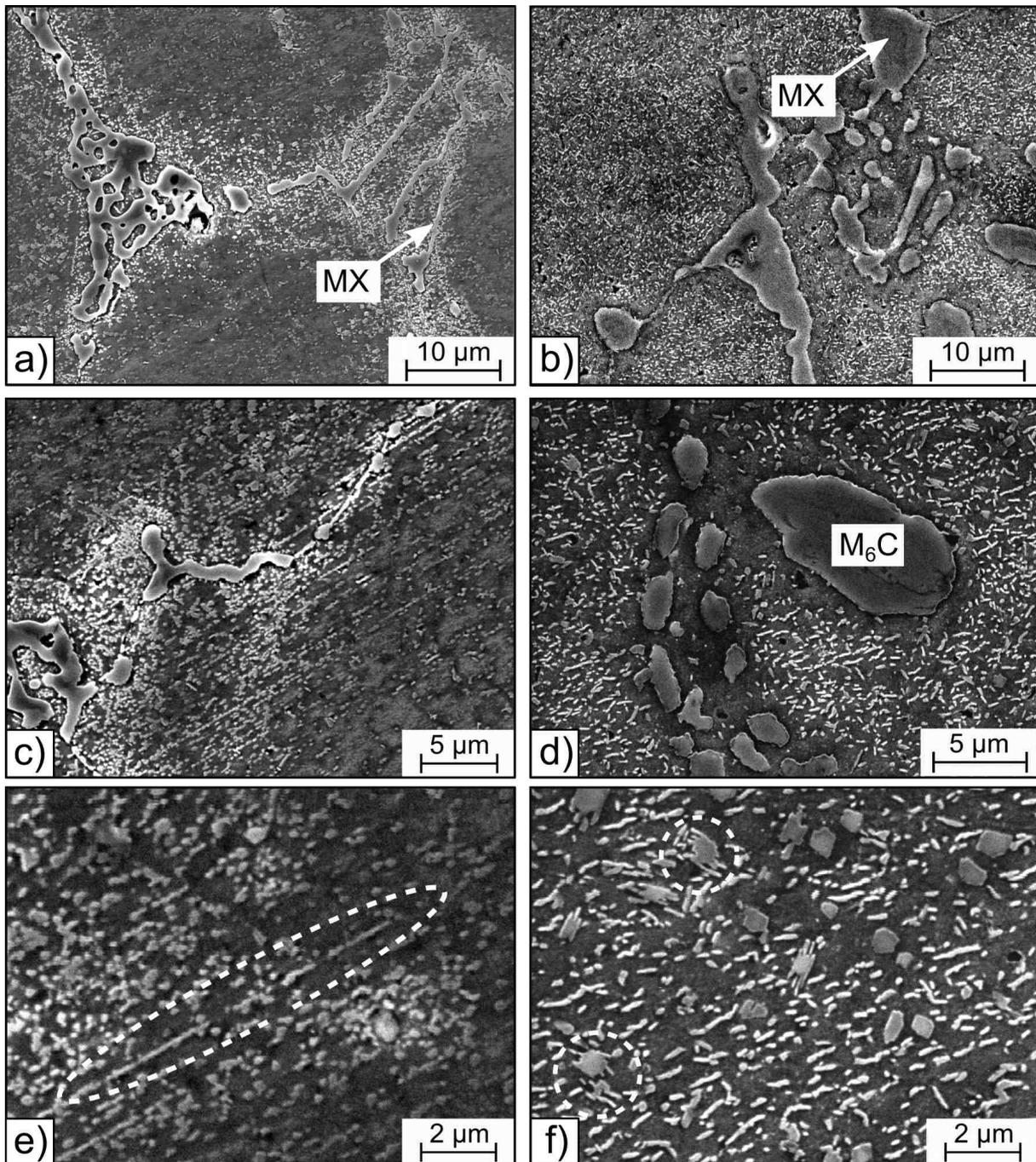


Abbildung 83: Gefüge der Stähle 1.4957 (a, c, e) und 5Mo-2W (b, d, f) im Zustand nach dem Auslagern bei 820 °C für 4 h (PH820) in unterschiedlichen Vergrößerungen; REM-Aufnahmen (SE-Kontrast); die gestrichelten Markierungen kennzeichnen die linienförmige Koagulation von Teilchen im Stahl 1.4957 sowie die Bildung von lamellaren Teilchen an globularen Ausscheidungen im Stahl 5Mo-2W.

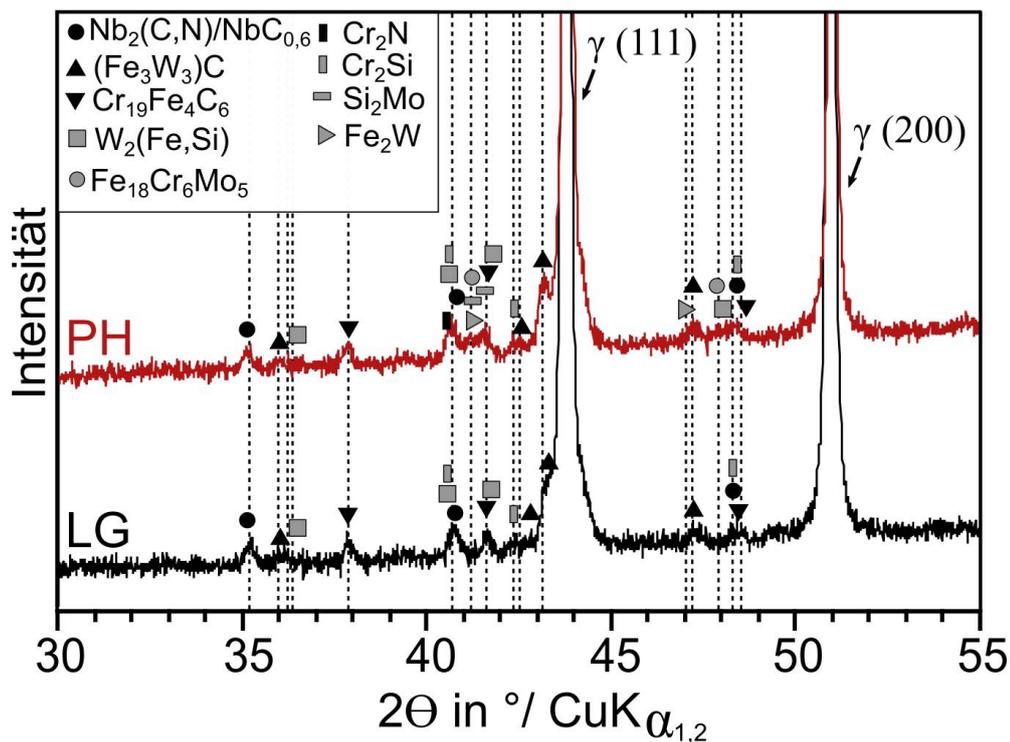


Abbildung 84: Mittels XRD aufgenommenes Röntgendiffraktogramm des Stahls 1.4957 im Zustand nach dem Lösungsglühen (1200 °C/1 h/WQ, LG) und Auslagern (820 °C/4 h/AC, PH820).

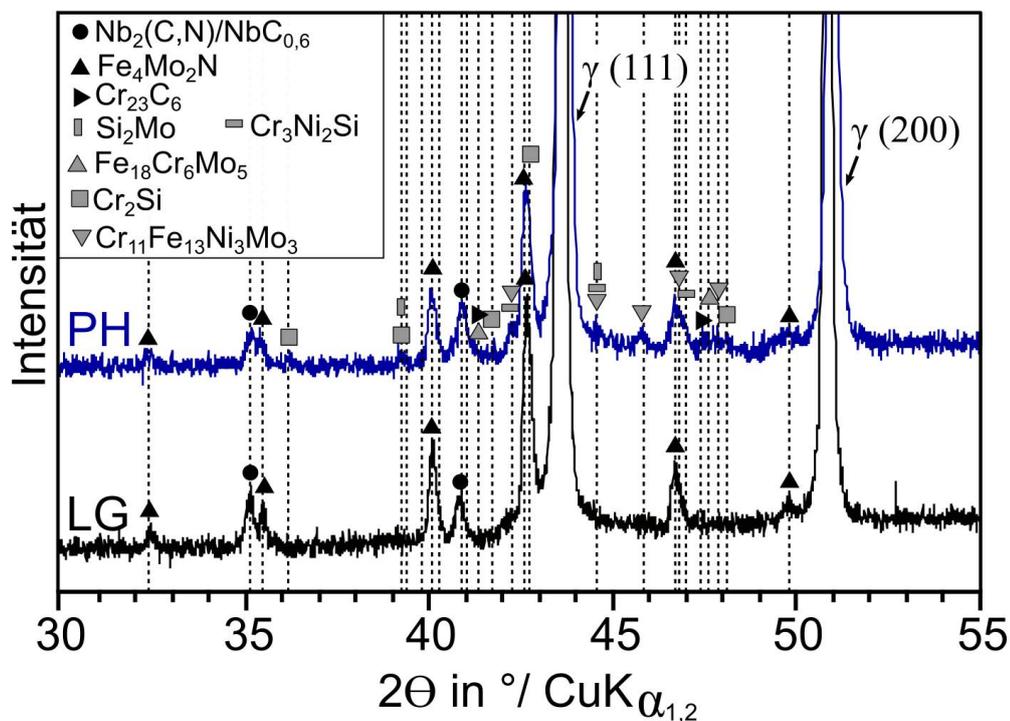


Abbildung 85: Mittels XRD aufgenommenes Röntgendiffraktogramm des Stahls 5Mo-2W im Zustand nach dem Lösungsglühen (1200 °C/1 h/WQ, LG) und Auslagern (820 °C/4 h/AC, PH820).

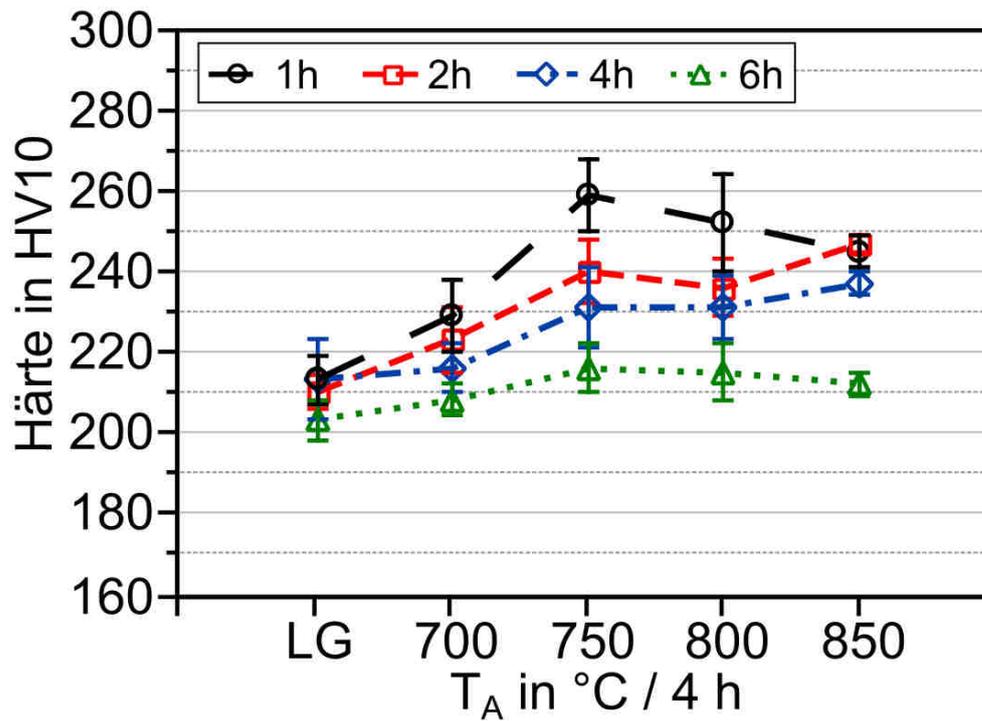


Abbildung 86: Makrohärte des Stahls 1.4957 nach dem Lösungsglühen und Auslagern in Abhängigkeit der Lösungsglühzeit t_{LG} ; $T_{LG} = 1200$ °C; $t_A = 4$ h.

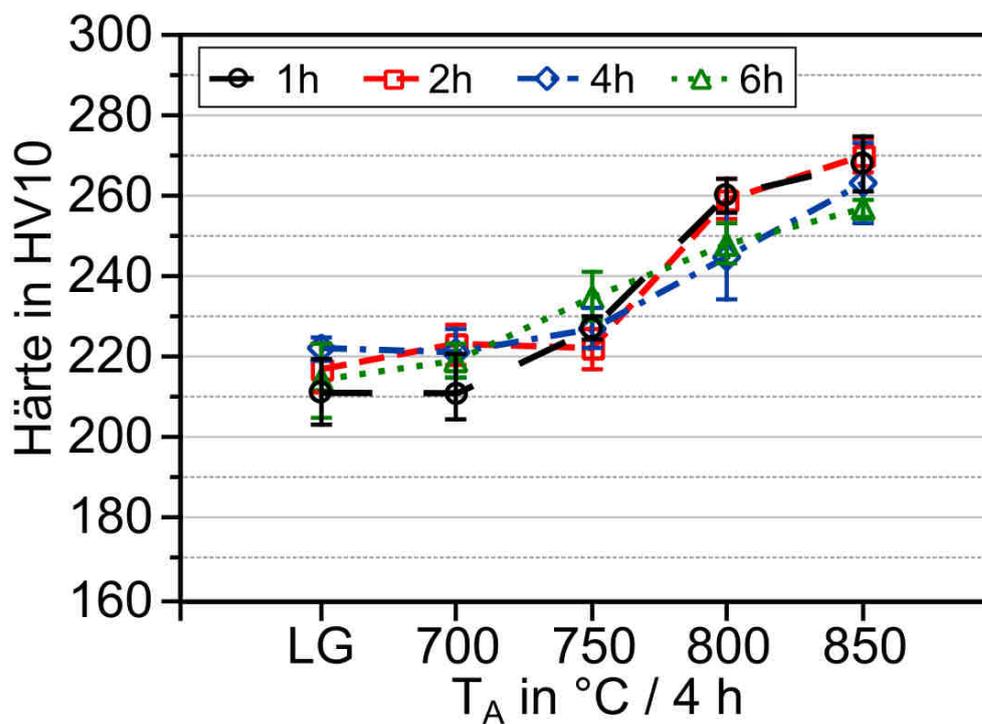


Abbildung 87: Makrohärte des Stahls 5Mo-2W nach dem Lösungsglühen und Auslagern in Abhängigkeit der Lösungsglühzeit t_{LG} ; $T_{LG} = 1200$ °C; $t_A = 4$ h.

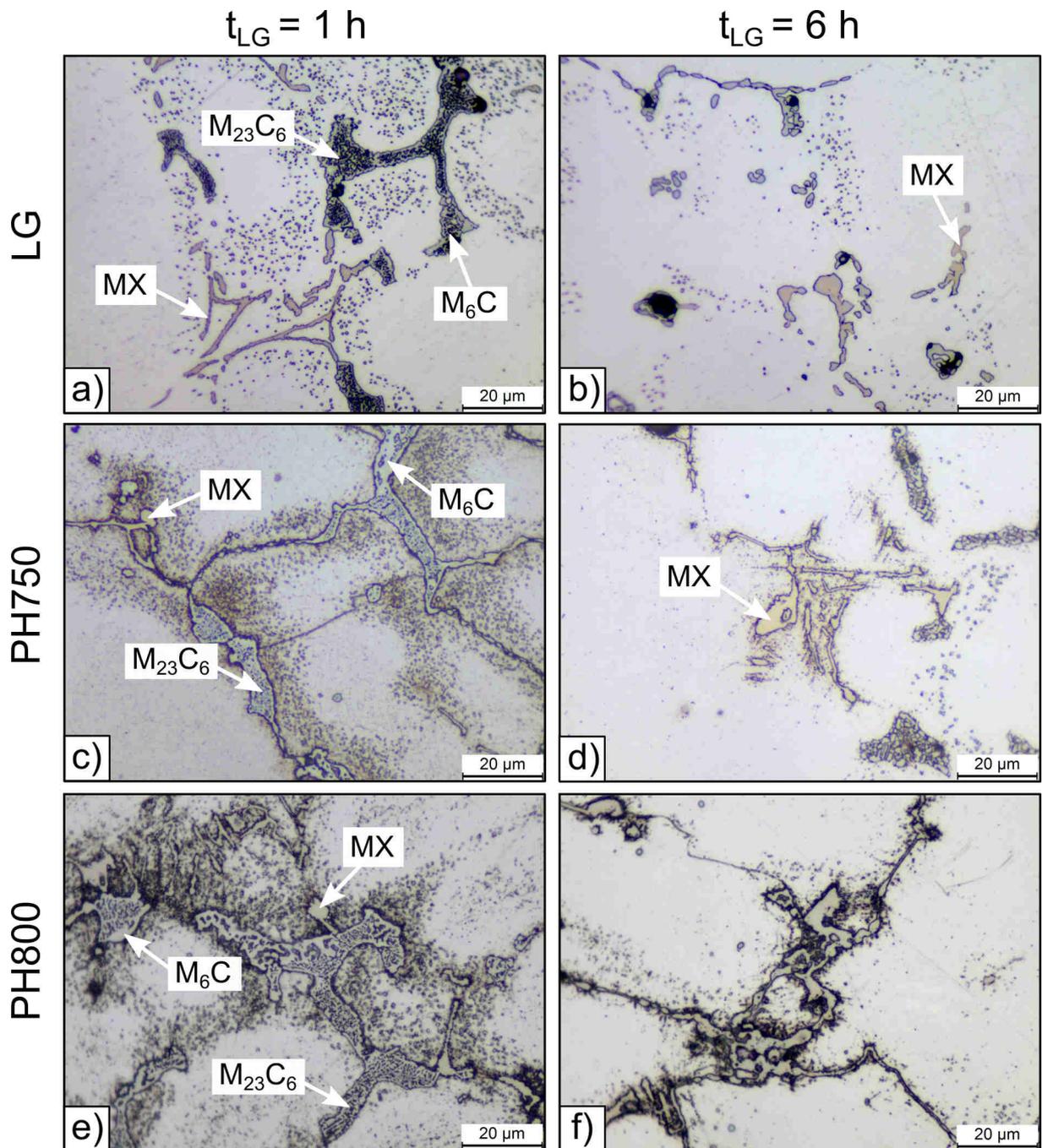


Abbildung 88: Einfluss der Lösungsglühzeit auf die Gefügeentwicklung des Stahls 1.4957. Zu sehen sind die Zustände nach dem Lösungsglühen (LG) und isothermen Auslagern (PH) bei 750 °C und 800 °C, WB-Parameter: 1200 °C/1-6 h/WQ + 750-800 °C/4 h/AC, LiMi-Aufnahmen.

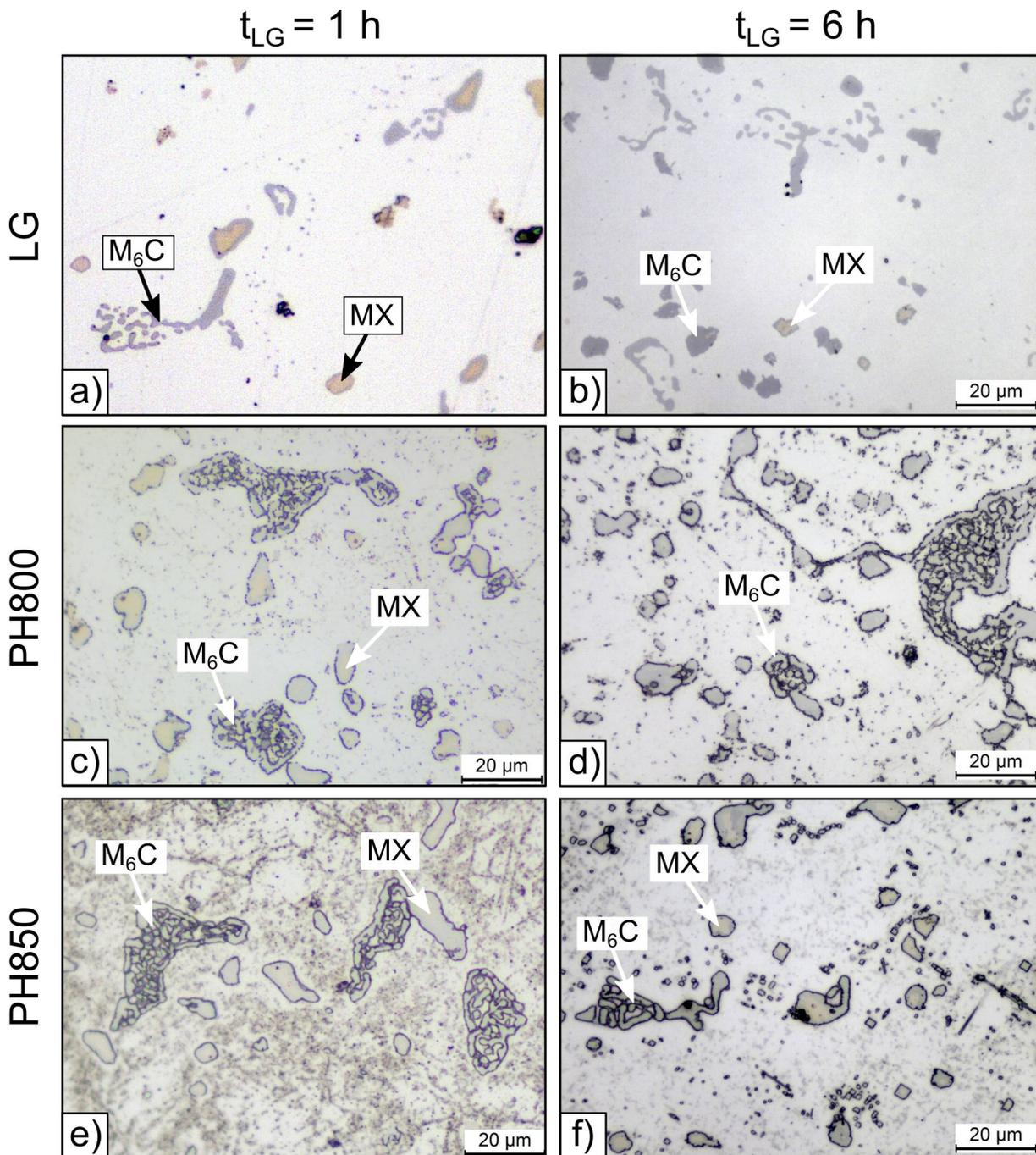


Abbildung 89: Einfluss der Lösungsglühzeit auf die Gefügeentwicklung des Stahls 5Mo-2W. Zu sehen sind die Zustände nach dem Lösungsglühn (LG) und isothermen Auslagern (PH) bei 800 °C und 850 °C, WB-Parameter: 1200 °C/1-6 h/WQ + 800-850 °C/4 h/AC, LiMi-Aufnahmen.

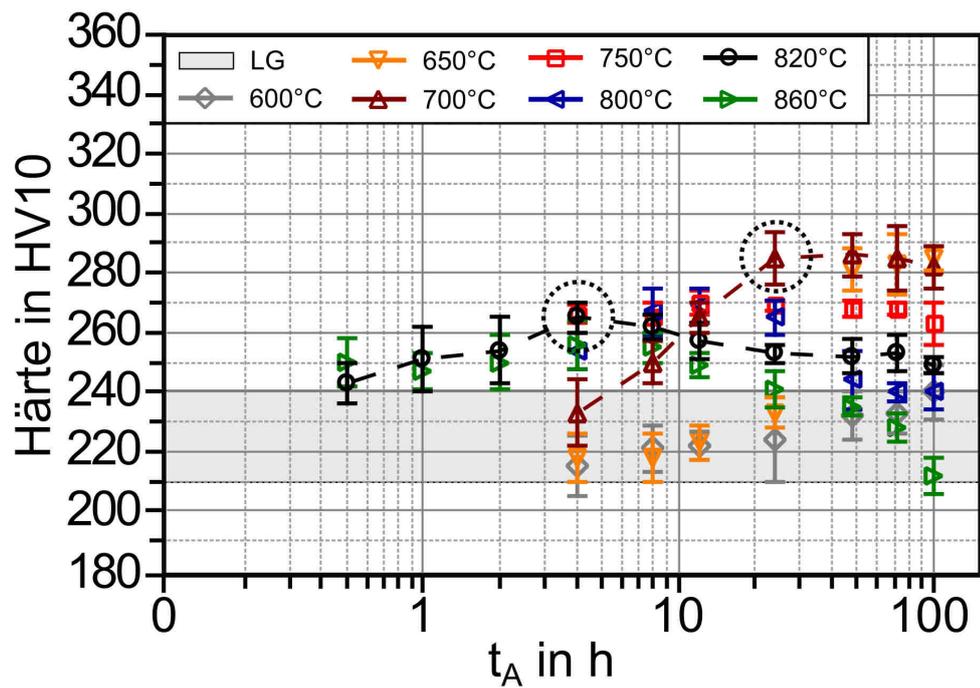


Abbildung 90: Einfluss der Auslagerungszeit und -temperatur auf die Härte des Stahls 1.4957 bei RT; WB-Parameter: $1200\text{ °C}/1\text{ h}/\text{WQ} + T_A/t_A/\text{AC}$; die Kreismarkierung kennzeichnet das Härtemaximum bei einer Auslagerungstemperatur von $T_A = 820\text{ °C}$ und $T_A = 700\text{ °C}$ (s. gestrichelte Linie).

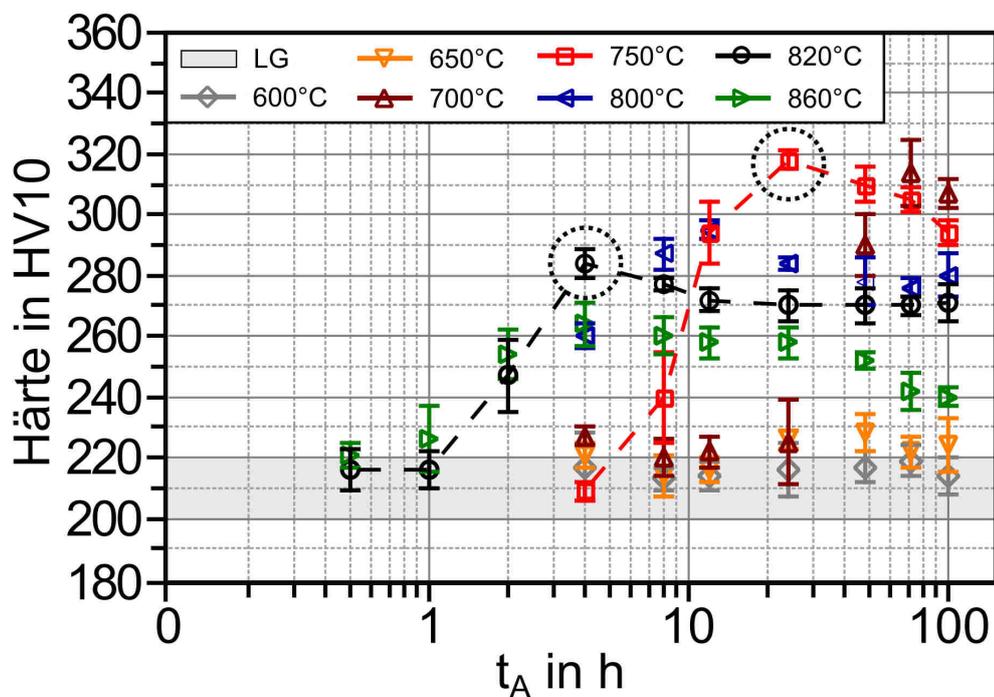


Abbildung 91: Einfluss der Auslagerungszeit und -temperatur auf die Härte des Stahls 5Mo-2W bei RT; WB-Parameter: $1200\text{ °C}/1\text{ h}/\text{WQ} + T_A/t_A/\text{AC}$; die Kreismarkierung kennzeichnet das Härtemaximum bei einer Auslagerungstemperatur von $T_A = 820\text{ °C}$ und $T_A = 750\text{ °C}$ (s. gestrichelte Linie).

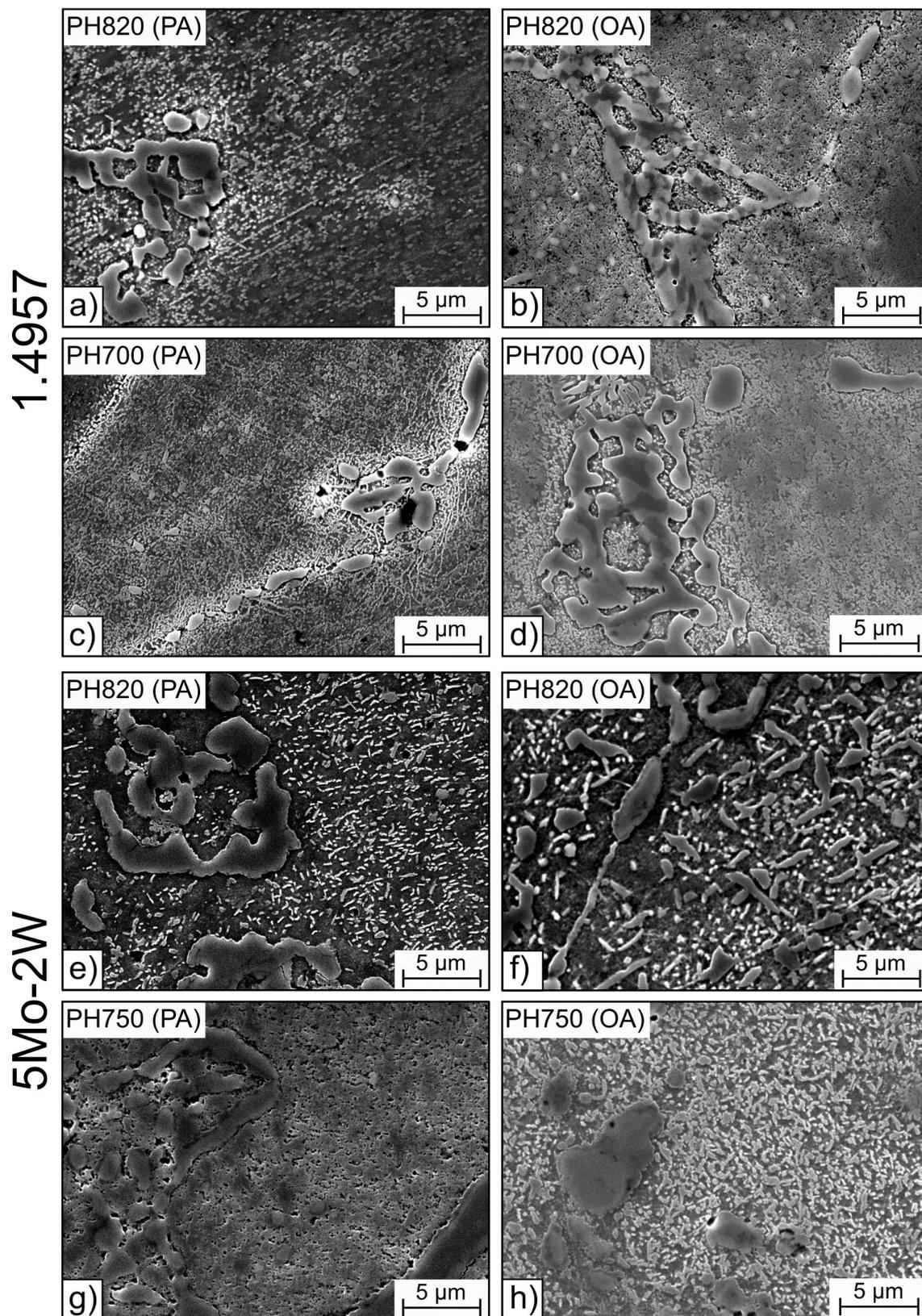


Abbildung 92: Gefüge des Stahls 1.4957 (a-d) und 5Mo-W2 (e-h) nach dem Lösungsglühen (1200 °C/1 h/WQ, LG) und Auslagern bei 820 °C (PH820) und 700-750 °C (PH700, PH750) in den Zuständen Peak-Aged (PA) und Over-Aged (OA); PH820 (LG + 820°C/4 h/AC), PH700 (LG + 700°C/24 h/AC), PH750 (LG + 750°C/24 h/AC); REM-Aufnahmen (SE-Kontrast).

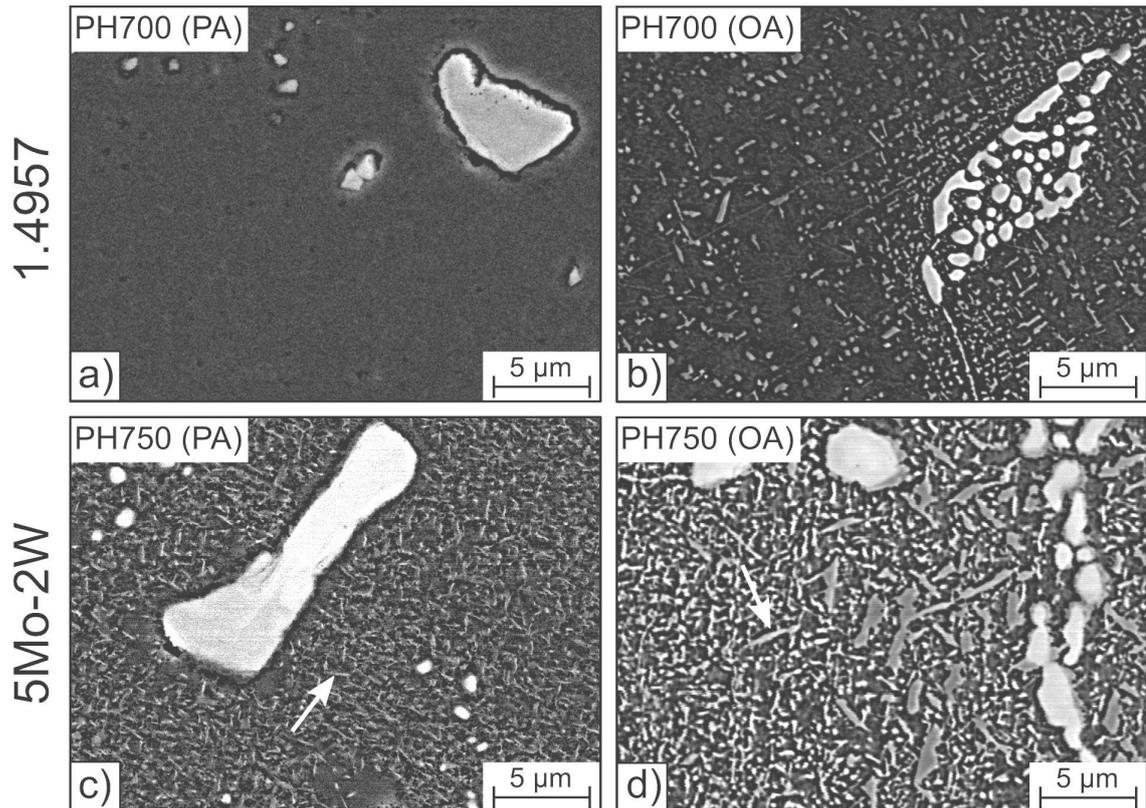


Abbildung 93: Detailaufnahmen des Gefüges der Stähle 1.4957 (a,b) und 5Mo-2W (c,d) in den Zuständen Peak-Aged (PA) und Over-Aged (OA) nach dem Auslagern bei 700 °C bzw. 750 °C (PH700, PH750) für 24 h (PA) bzw. für 72 h (1.4957) und 100 h (5Mo-2W, OA); REM-Aufnahmen (BSE-Kontrast). Zu sehen ist die Vergrößerung von nadeligen Teilchen in der Matrix, die im Stahl 5Mo-2W deutlicher ausfällt als im Stahl 1.4957 (s. Pfeile).

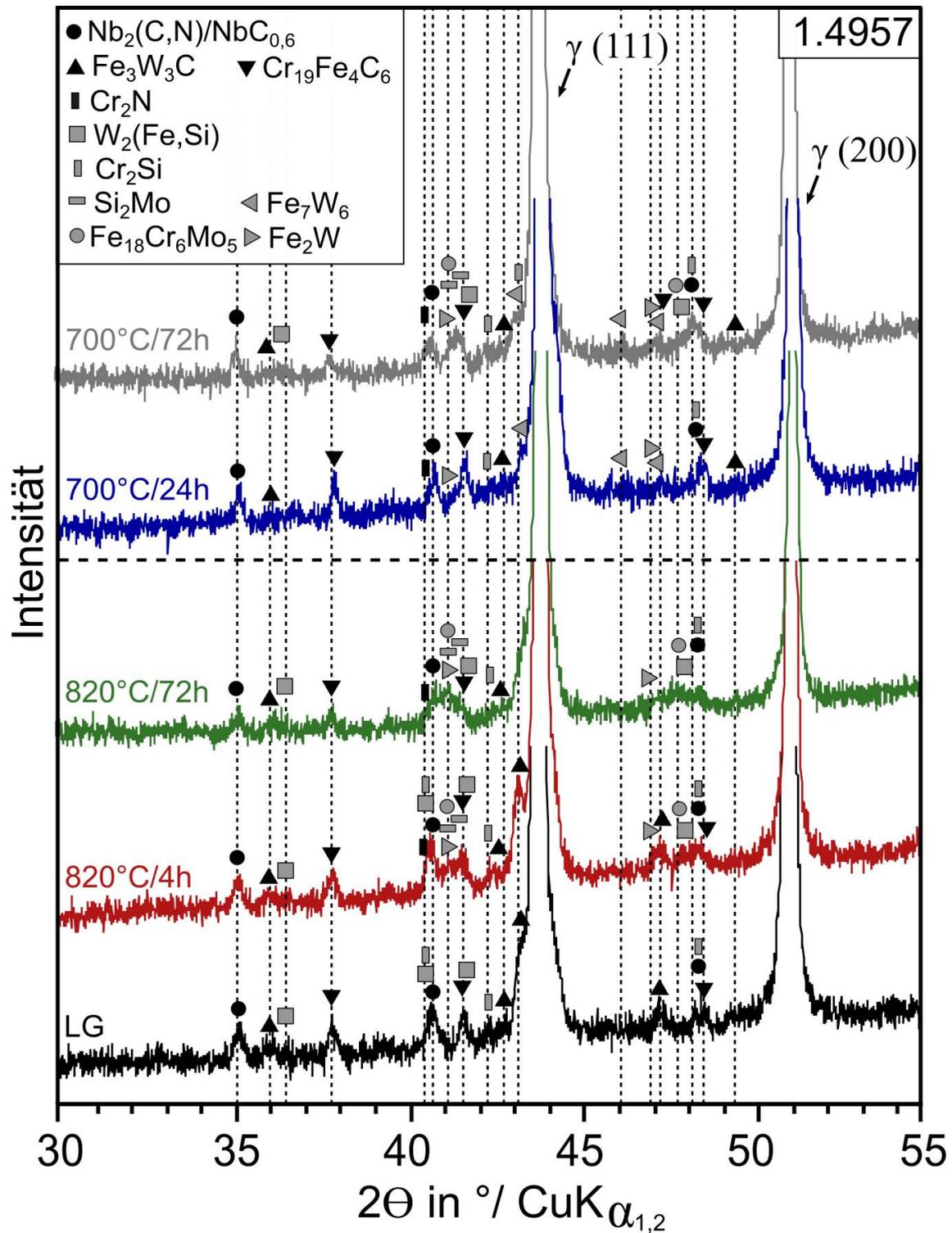


Abbildung 94: Mittels XRD aufgenommenes Röntgendiffraktogramm des Stahls 1.4957 in den Zuständen Peak-Aged (PA) und Over-Aged (OA) im Vergleich zum Zustand nach dem Lösungsglühen (1200 °C/1 h/WQ, LG) und Auslagern bei 820 °C/4-72 h/AC bzw. 700 °C/24-72 h/AC.

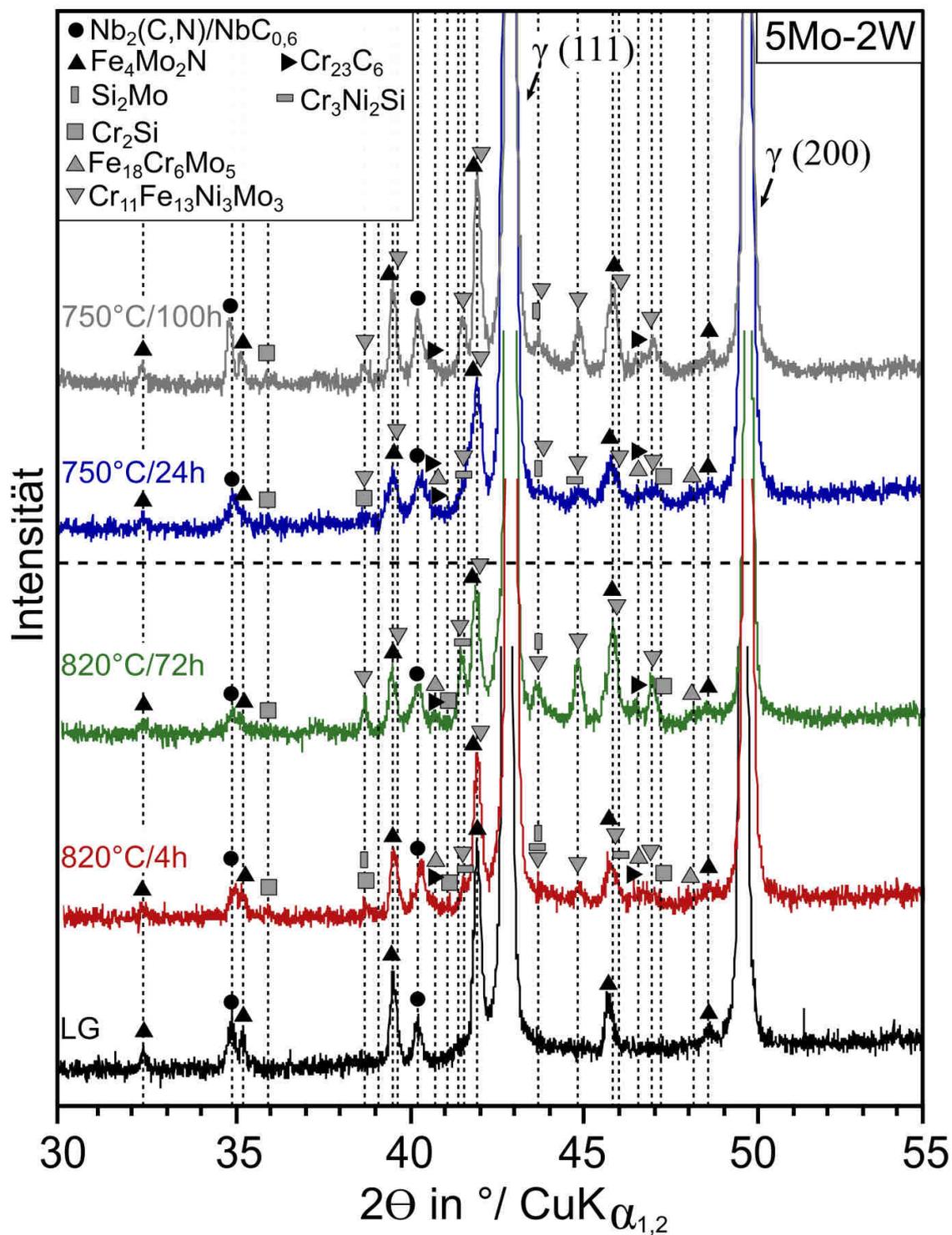
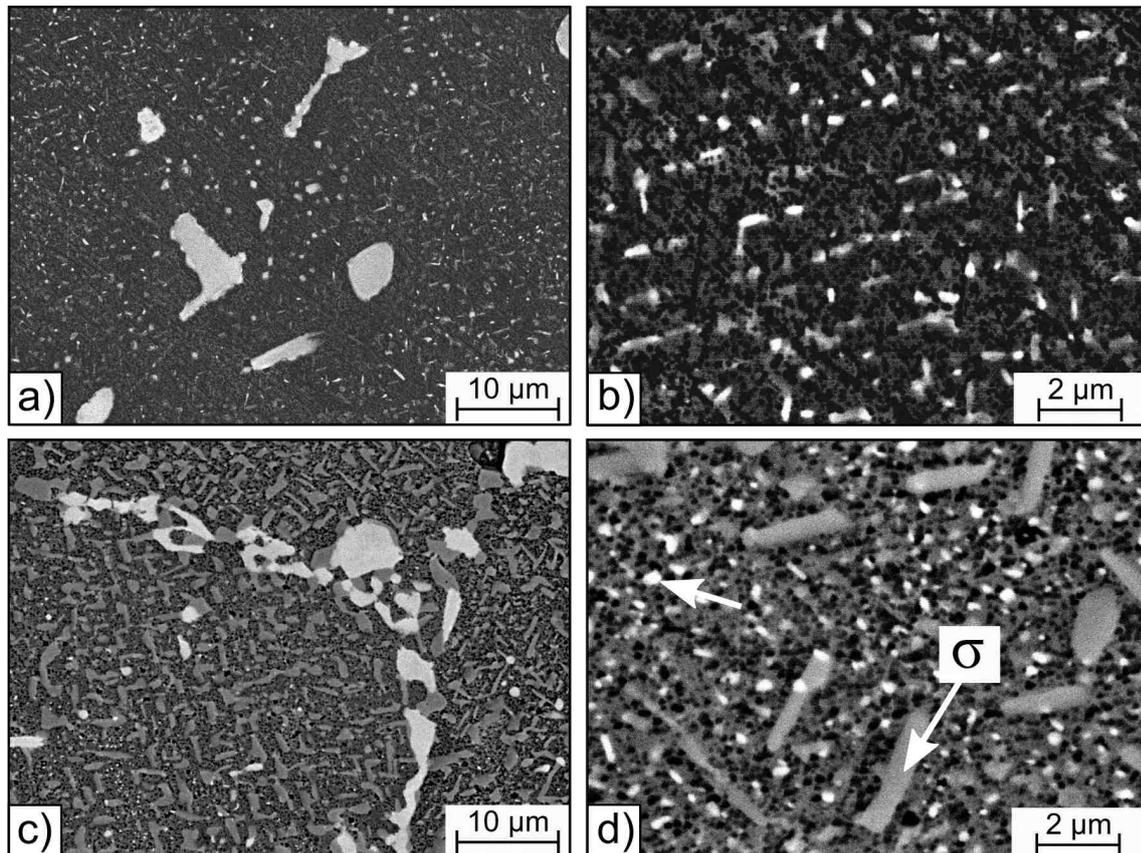


Abbildung 95: Mittels XRD aufgenommenes Röntgendiffraktogramm des Stahls 5Mo-2W in den Zuständen Peak-Aged (PA) und Over-Aged (OA) im Vergleich zum Zustand nach dem Lösungsglühen (1200 °C/1 h/WQ, LG) und Auslagern bei 820 °C/4-72 h/AC bzw. 750 °C/24-100 h/AC.



Messpunkt	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	W
σ (At.-%)	41 ± 2	33 ± 9	20 ± 2	3 ± 0	2 ± 0	3 ± 0

Abbildung 96: Gefüge des Stahls 1.4957 (a, b) und 5Mo-2W (c, d) im Zustand PH820 + 750 °C/1000 h/AC in unterschiedlichen Vergrößerungen inklusive der mittels EDX gemessenen chemischen Zusammensetzung der σ -Phase; REM-Aufnahmen (BSE-Kontrast).

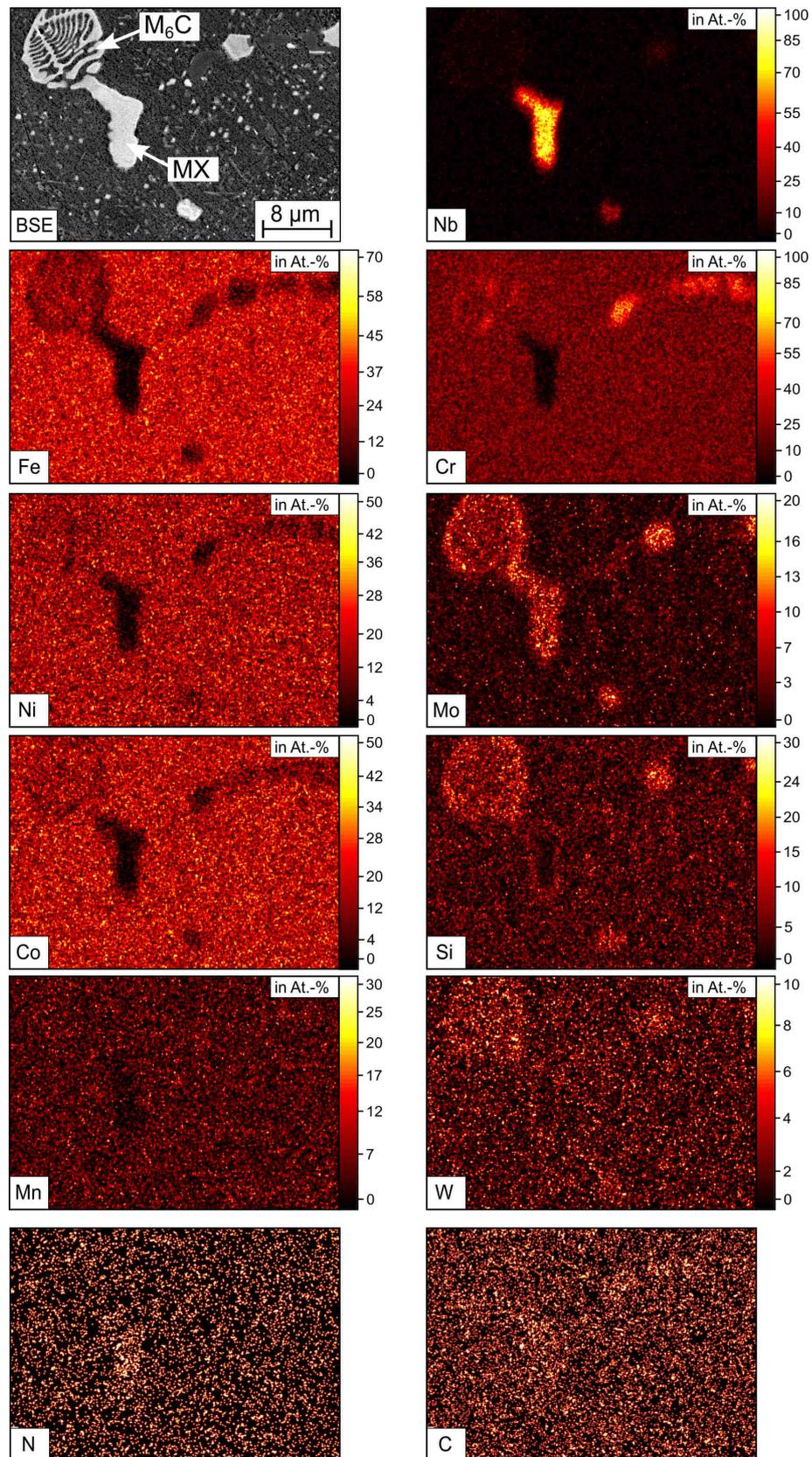


Abbildung 97: Mittels EDX gemessene Konzentrationsverteilung aller Legierungselemente im Stahl 1.4957 im Zustand PH820 + 750 °C/1000 h/AC.

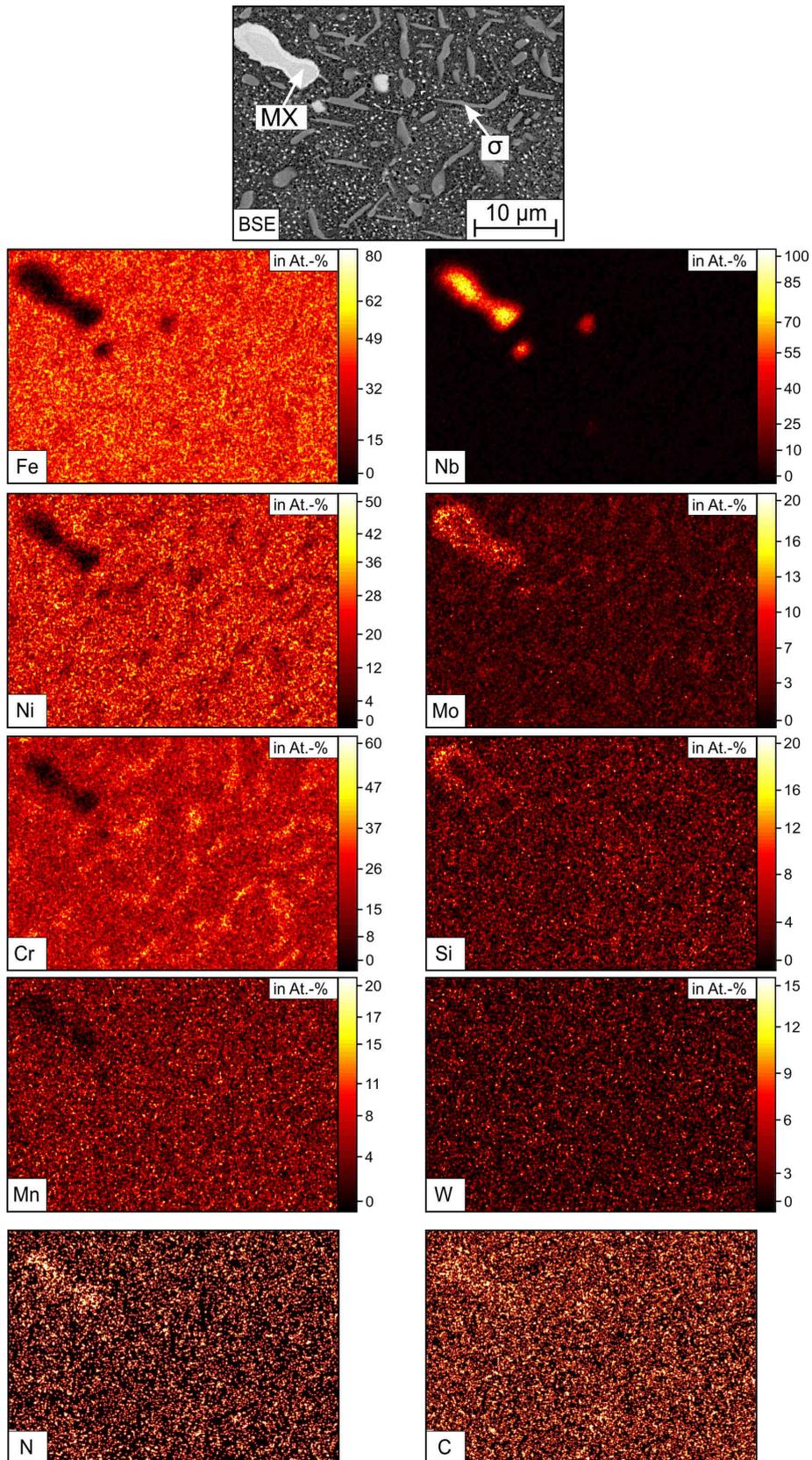


Abbildung 98: Mittels EDX gemessene Konzentrationsverteilung aller Legierungselemente im Stahl 5Mo-2W im Zustand PH820 + 750 °C/1000 h/AC.

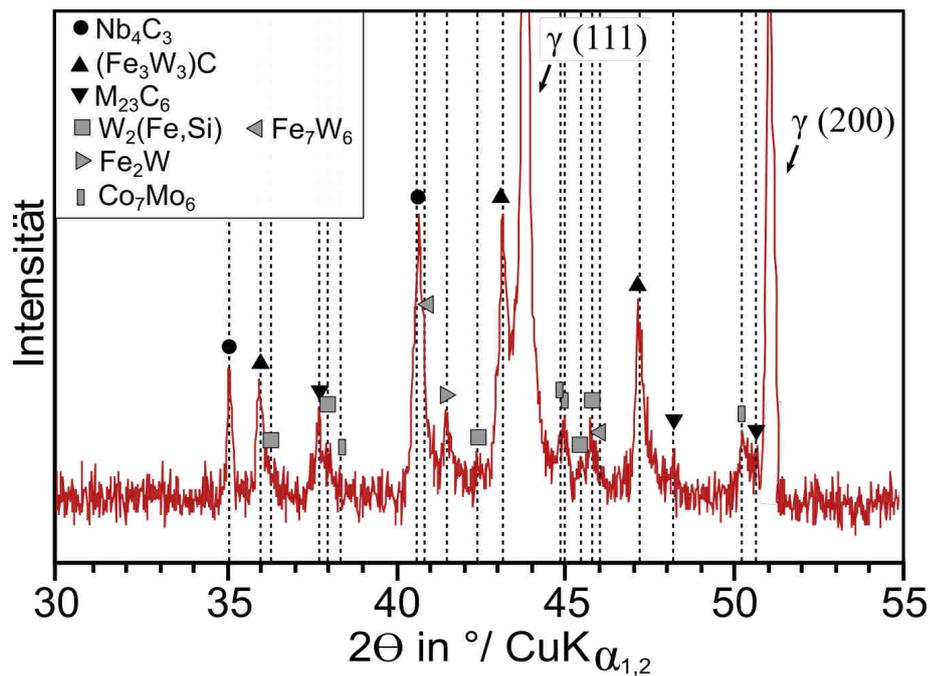


Abbildung 99: Mittels XRD aufgenommenes Röntgendiffraktogramm des Stahls 1.4957 im Zustand PH820 + 750 °C/1000 h/AC.

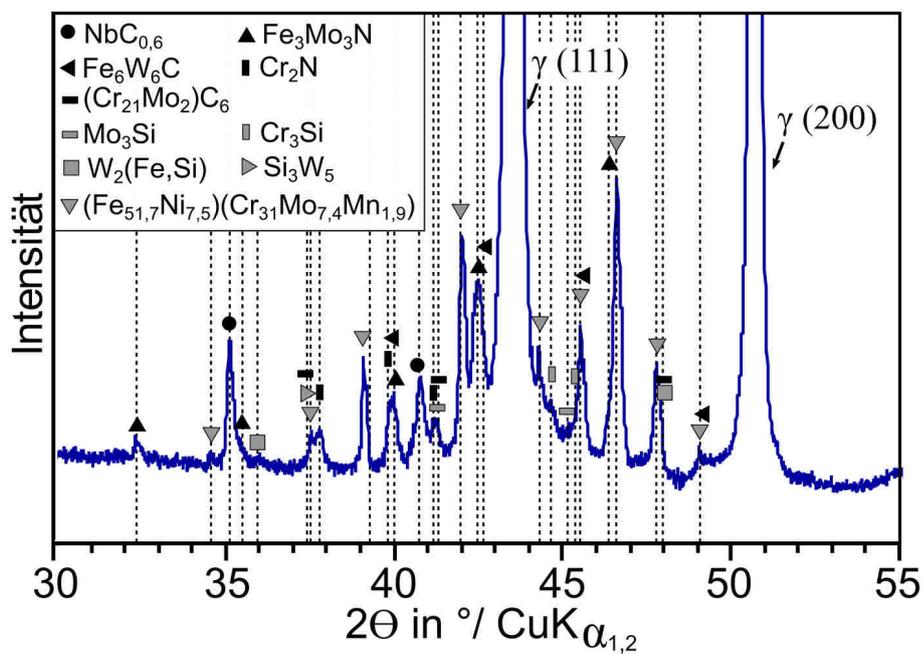


Abbildung 100: Mittels XRD aufgenommenes Röntgendiffraktogramm des Stahls 5Mo-2W im Zustand PH820 + 750 °C/1000 h/AC.

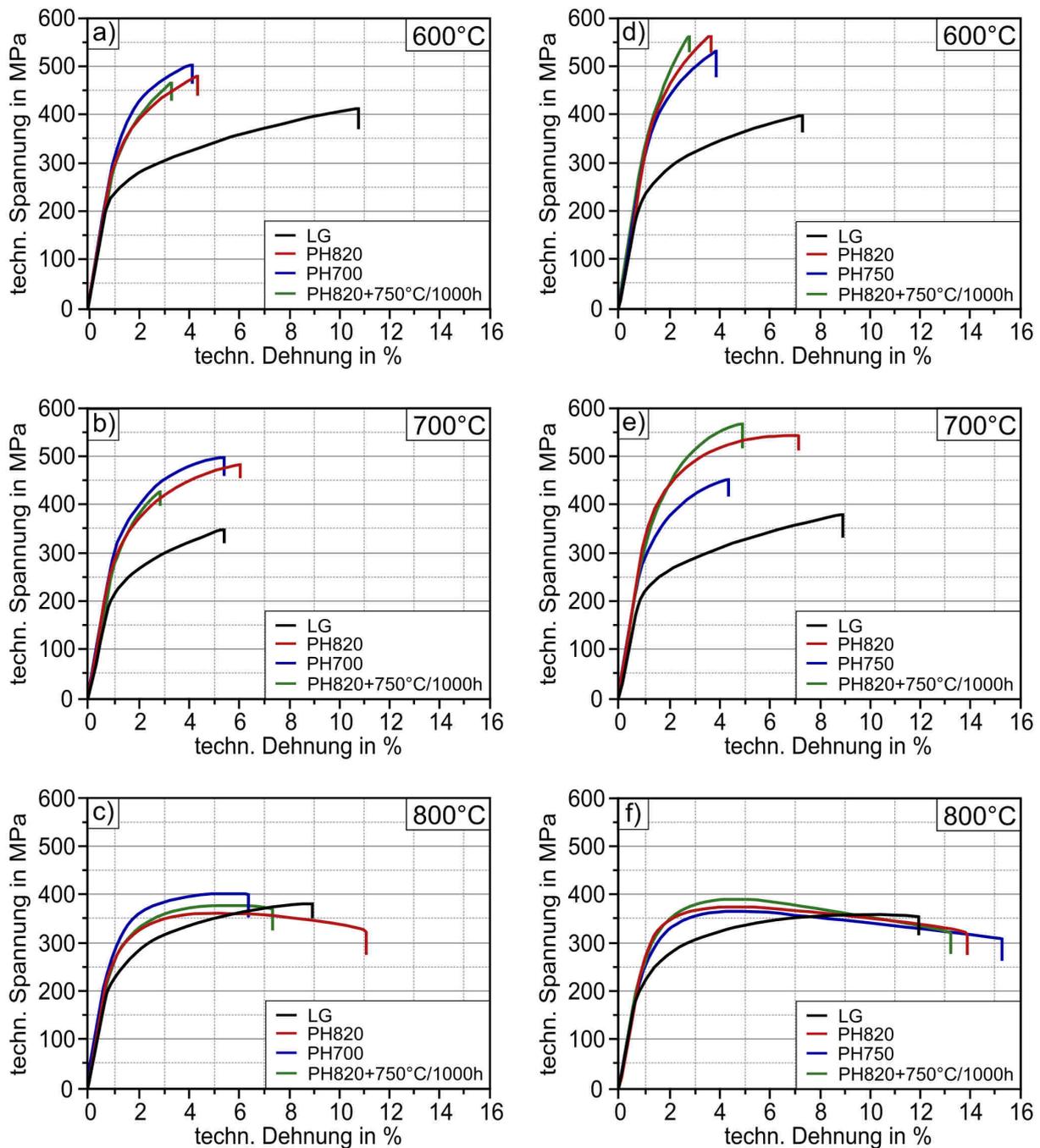


Abbildung 101: Aus Zugversuchen ermittelte technische Spannungs-Dehnungs-Kurven des Stahls 1.4957 (a-c) und 5Mo-2W (d-f) im Zustand nach dem Lösungsglühen (1200 °C/1 h/WQ, LG) und Auslagern bei 820 °C für 4 h (PH820) bzw. 700 °C/750 °C für 24 h (PH700, PH750) sowie nach einer Langzeitauslagerung 750 °C für 1000 h (PH820 + 750 °C/1000 h/AC).

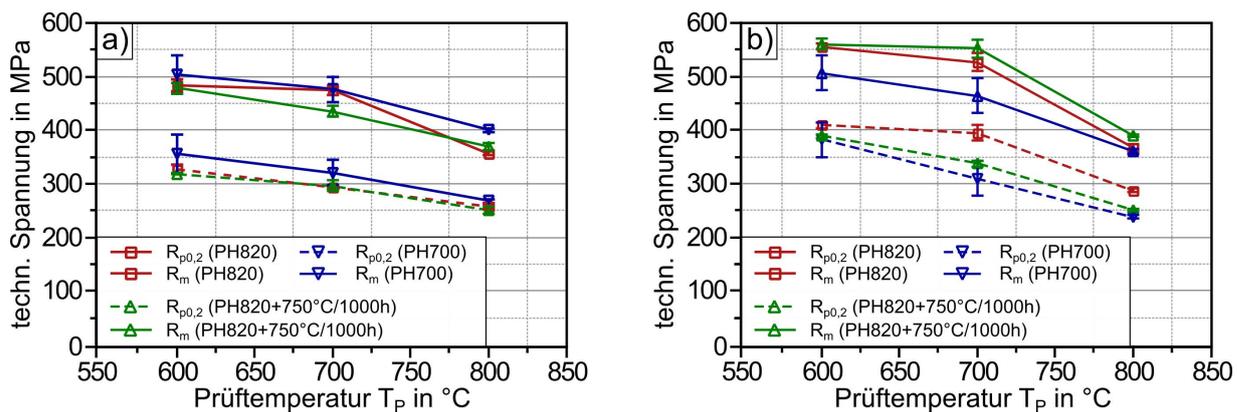


Abbildung 102: Vergleich der aus den Zugversuchen ermittelten Werte für die 0,2%-Dehngrenze ($R_{p0,2}$) und Zugfestigkeit (R_m) des Stahls 1.4957 und 5Mo-2W nach dem Auslagern bei 820 °C für 4 h (PH820) bzw. 700°C-750 °C für 24 h (PH700/750) und nach einer Langzeitauslagerung (PH820 + 750 °C/1000 h/AC); a) 1.4957, b) 5Mo-2W.

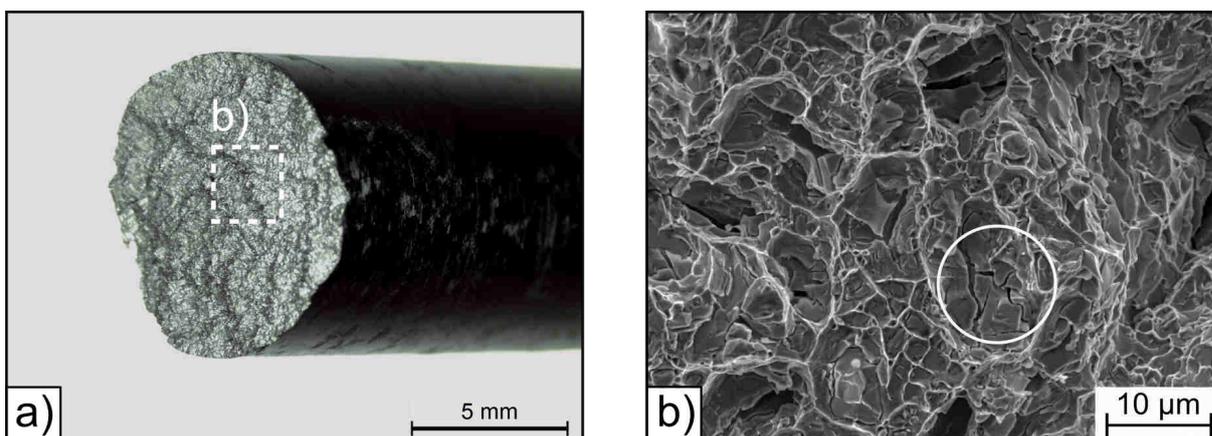


Abbildung 103: Bruchfläche einer an RT geprüften Zugprobe aus dem Stahl 5Mo-2W im Zustand nach dem Lösungsglühen (1200 °C/1 h/WQ, LG); a) SteMi-Aufnahme, b) REM-Aufnahme (SE-Kontrast).

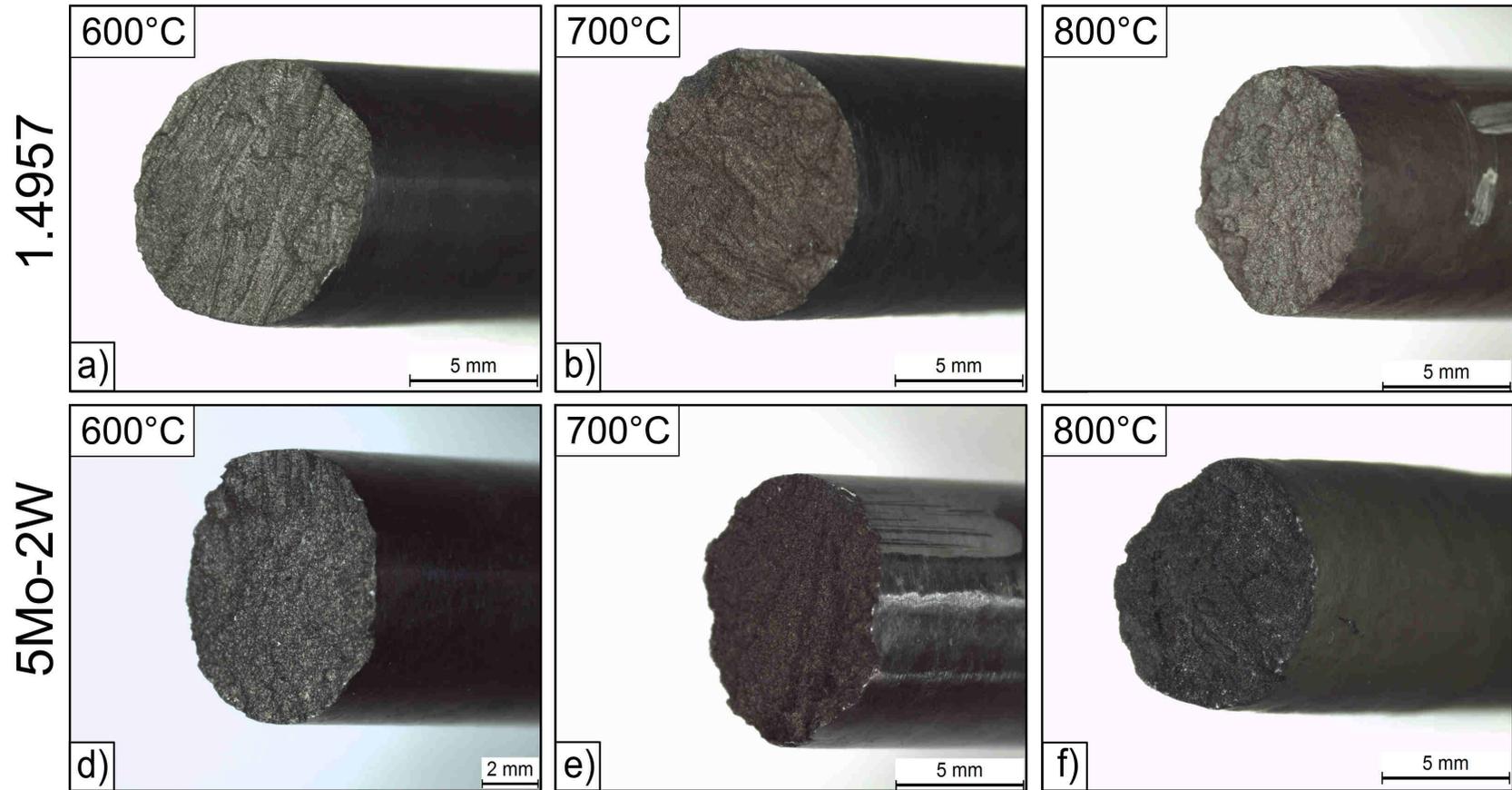


Abbildung 104: Makroaufnahmen der Bruchflächen der im Temperaturbereich von 600 °C bis 800 °C getesteten Zugproben des Stahls 1.4957 (a-c) und 5Mo-2W (d-f) im Zustand nach dem Auslagern bei 820 °C für 4 h (PH820); SteMi-Aufnahmen.

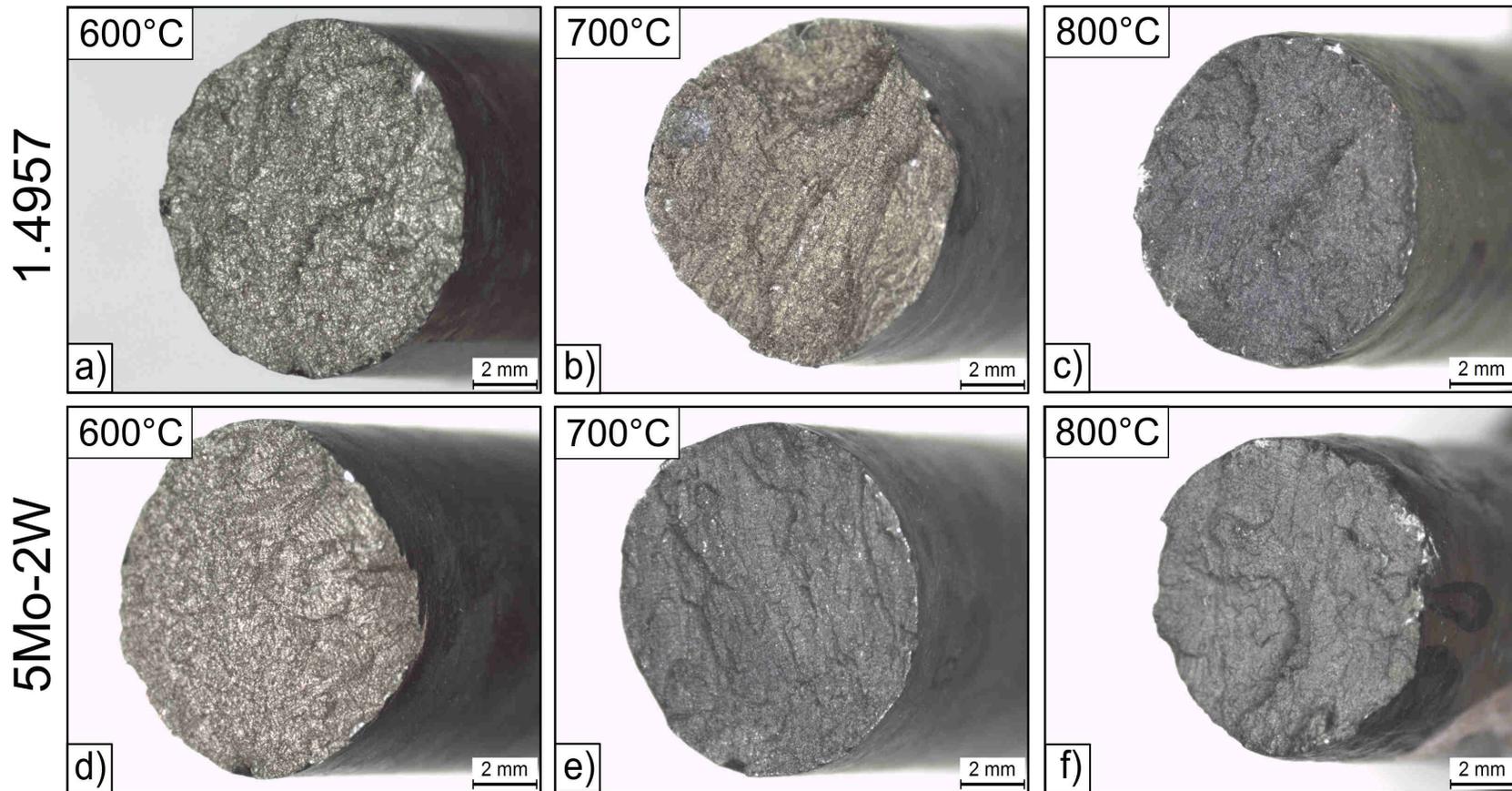


Abbildung 105: Makroskopische Aufnahmen der Bruchflächen der im Temperaturbereich von 600 °C bis 800 °C getesteten Zugproben des Stahls 1.4957 (a-c) und 5Mo-2W (d-f) im Zustand nach dem Auslagern bei 700 °C (PH700) bzw. 750 °C (PH750) für 24 h; SteMi-Aufnahmen.

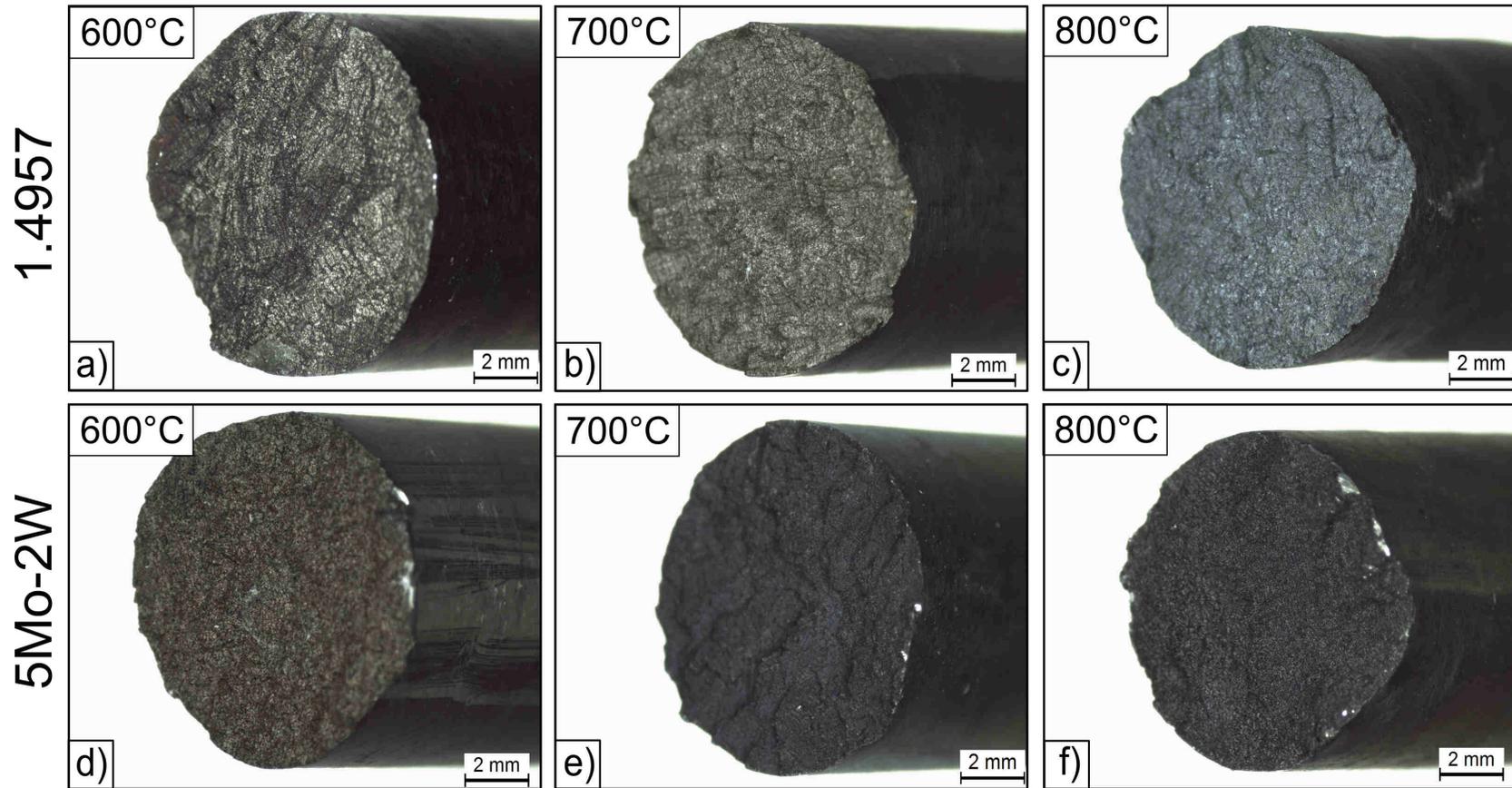


Abbildung 106: Makroskopische Aufnahmen der Bruchflächen der im Temperaturbereich von 600 °C bis 800 °C getesteten Zugproben des Stahls 1.4957 (a-c) und 5Mo-2W (d-f) im Zustand PH820 mit nachträglicher Langzeitauslagerung bei 750 °C für 1000 h; SteMi-Aufnahmen.

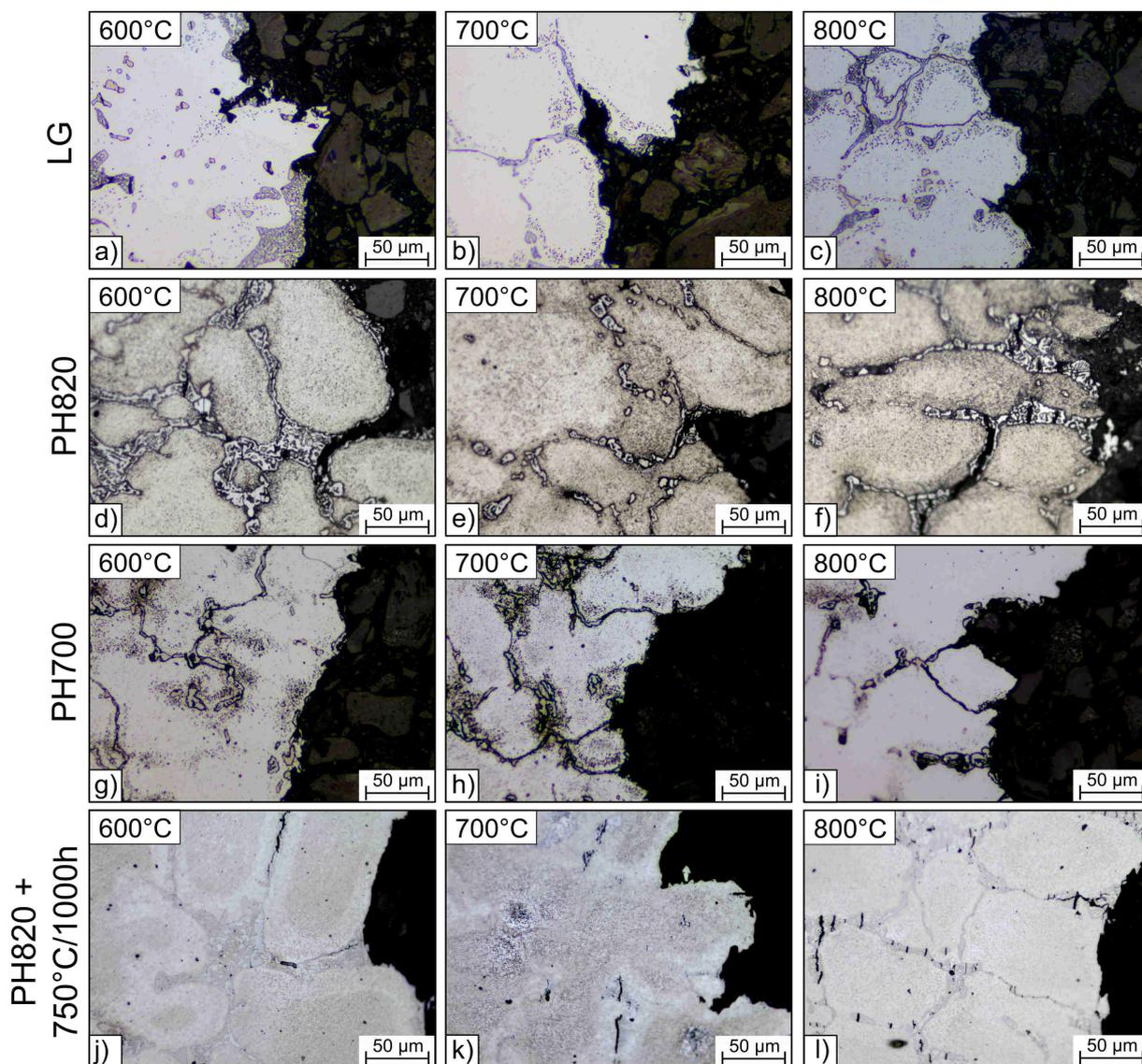


Abbildung 107: Gefügeaufnahmen von geprüften Zugproben des Stahls 1.4957 im Bereich des Bruchs im Zustand nach dem Lösungsglühen (1200 °C/1 h/WQ, LG) und Auslagern bei 820 °C/4 h (PH820) bzw. 700 °C/24 h (PH700) sowie nach einer Langzeitauslagerung bei 750 °C für 1000 h; LiMi-Aufnahmen; Querschliff zur Belastungsrichtung.

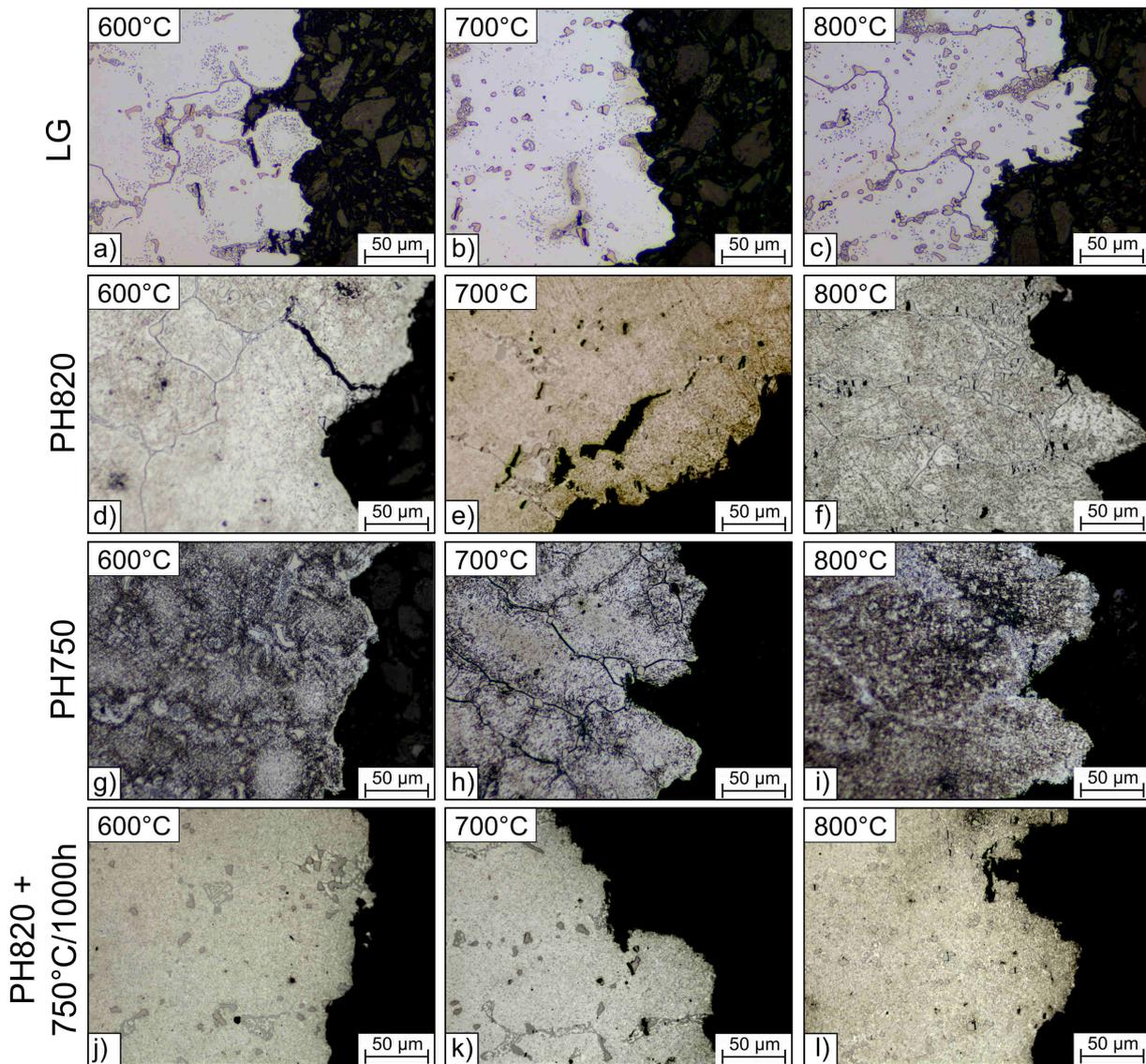


Abbildung 108: Gefügeaufnahmen von geprüften Zugproben des Stahls 5Mo-2W im Bereich des Bruchs im Zustand nach dem Lösungsglühen (1200 °C/1 h/WQ, LG) und Auslagern bei 820 °C/4 h (PH820) bzw. 750 °C/24 h (PH750) sowie nach einer Langzeitauslagerung bei 750 °C für 1000 h; LiMi-Aufnahmen; Querschliff zur Belastungsrichtung.

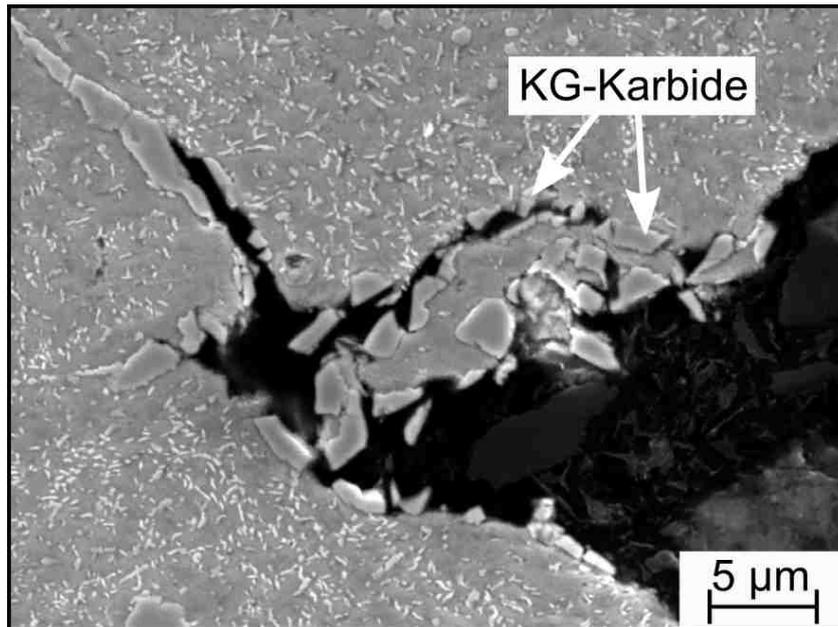


Abbildung 109: Oberflächenriss einer bei 600 °C geprüften Zugprobe des Stahls 5Mo-2W im Zustand PH820; REM-Aufnahme (SE-Kontrast); nach der Rissinitiierung wachsen Risse bevorzugt entlang grober nicht-aufgelöster eutektischer Karbide entlang von Korngrenzen, wobei das Karbidnetzwerk aufbricht.

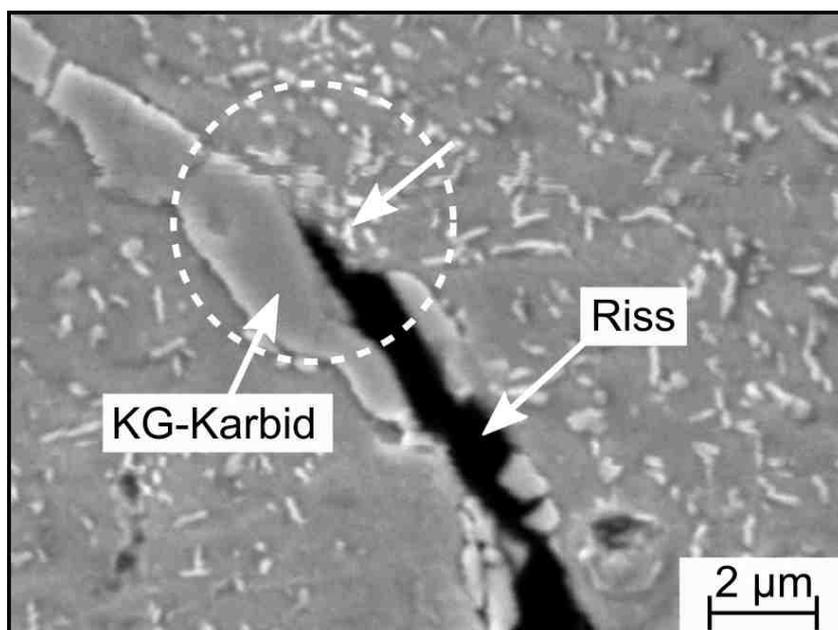


Abbildung 110: Detailansicht des in Abbildung 109 dargestellten Oberflächenrisses; der Riss stoppt an der Karbid/Matrix-Grenzfläche in der Nähe von feinen Teilchen in der Matrix.

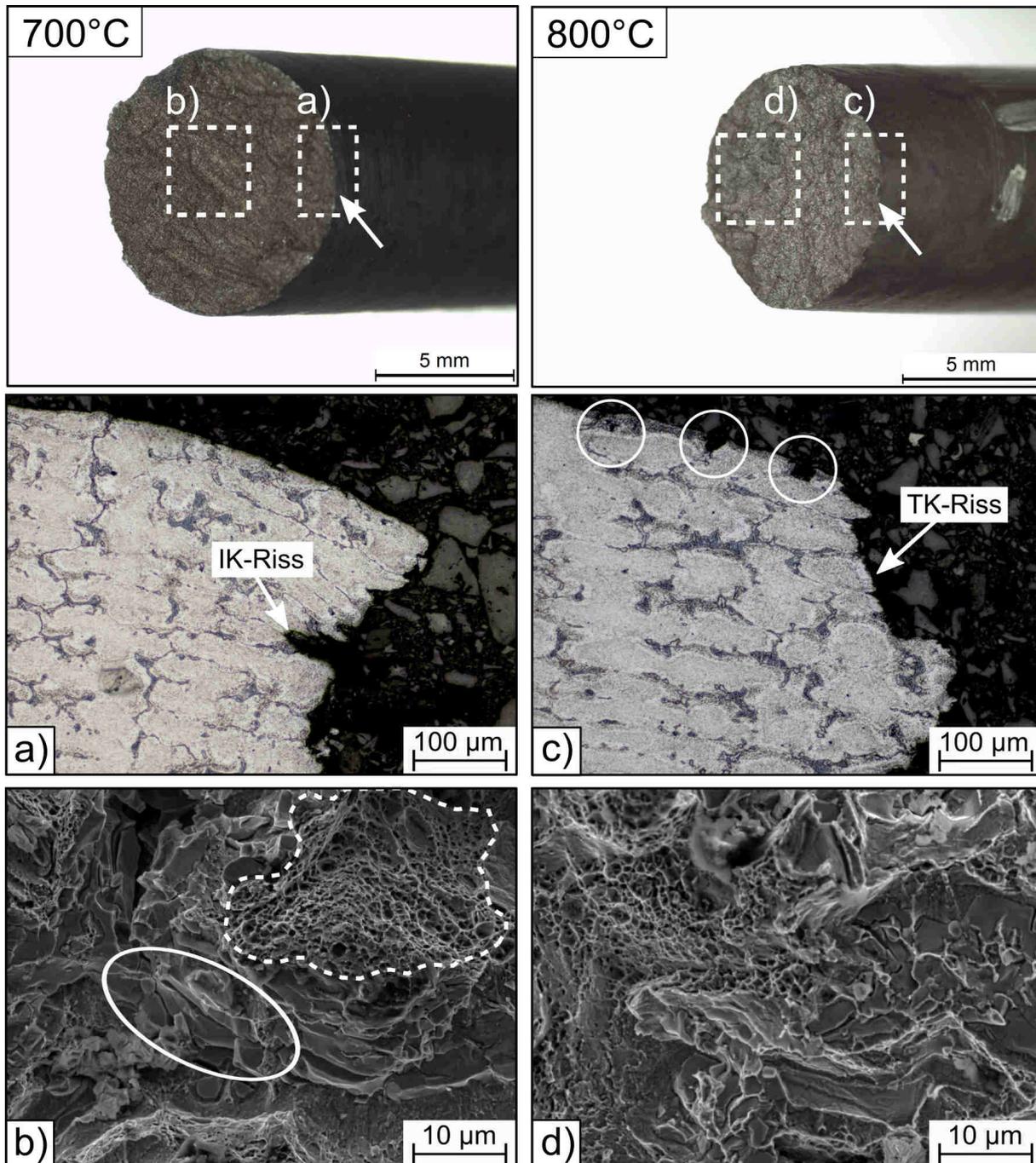


Abbildung 111: Fraktographische Aufnahmen der Zugproben des Stahls 1.4957 im Zustand PH820 nach Prüfung bei einer Temperatur von 700 °C (a,b) und 800 °C (c,d); a+c) LiMi-Aufnahmen; b+d) REM-Aufnahmen (SE-Kontrast); die Markierungen kennzeichnen Oberflächenrisse nach einer Prüfung bei 800 °C sowie Anteile eines duktilen Bruch neben Spaltbruchflächen in der Bruchfläche nach einer Prüfung bei 700°C.

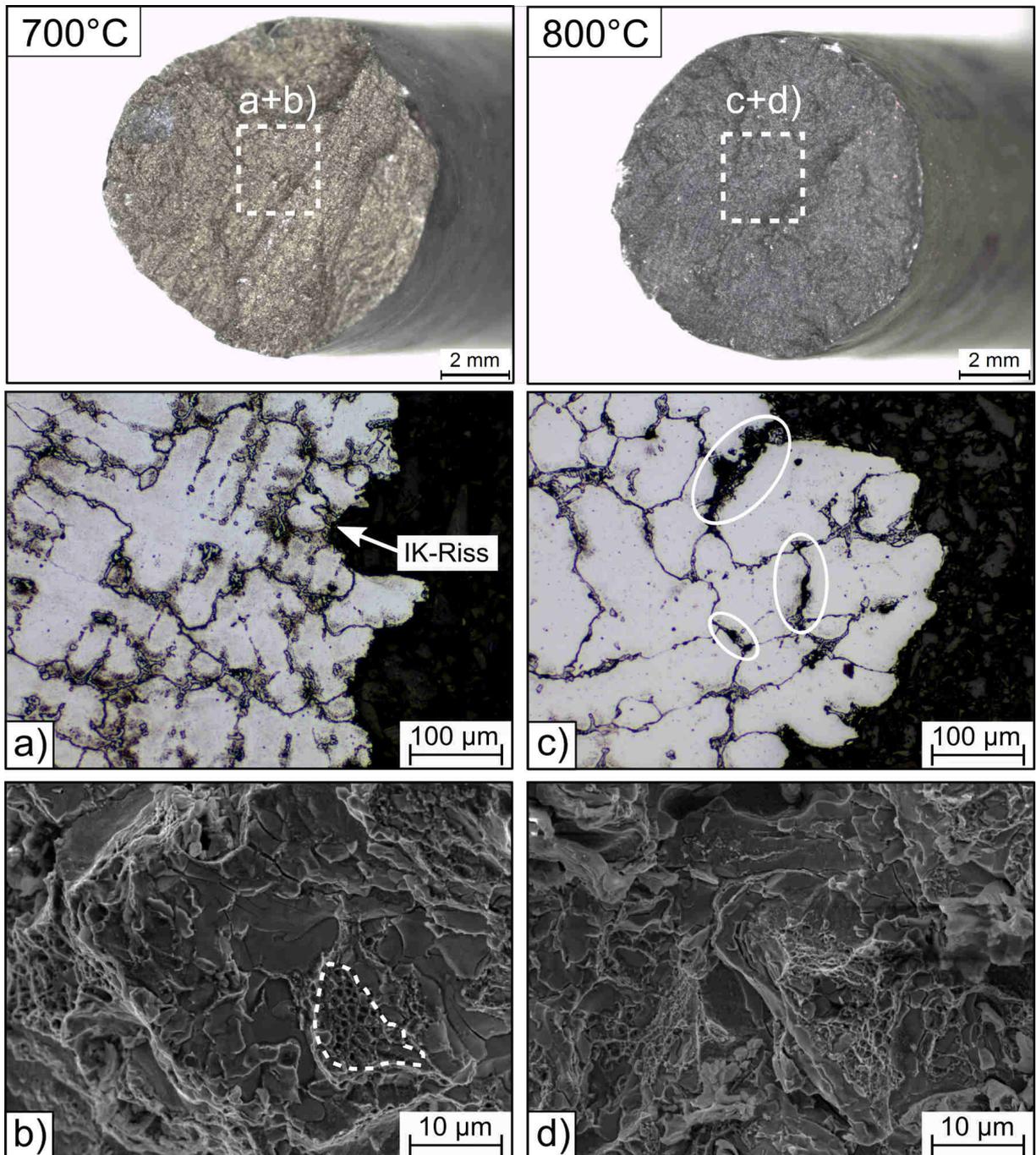


Abbildung 112: Fraktographische Aufnahmen der Zugproben des Stahls 1.4957 im Zustand PH700 nach Prüfung bei einer Temperatur von 700 °C (a,b) und 800 °C (c,d); a+c) LiMi-Aufnahmen; b+d) REM-Aufnahmen (SE-Kontrast); die Markierungen kennzeichnen interkristalline Risse sowie Anteile eines duktilen Bruchs.

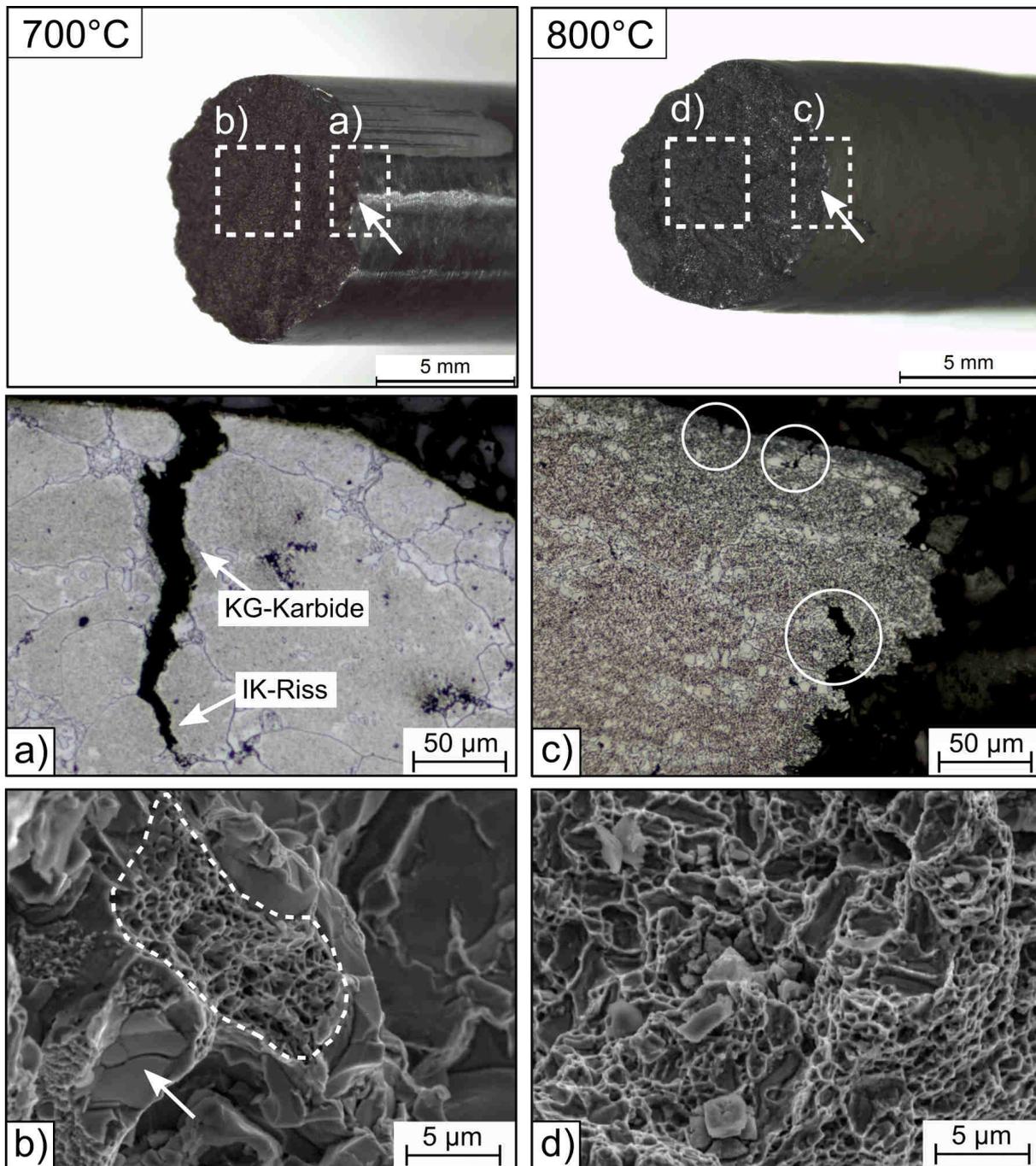


Abbildung 113: Fraktographische Aufnahmen der Zugproben des Stahls 5Mo-2W im Zustand PH820 nach Prüfung bei einer Temperatur von 700 °C (a,b) und 800 °C (c,d); a+c) LiMi-Aufnahmen; b+d) REM-Aufnahmen (SE-Kontrast); die Kreismarkierungen kennzeichnen den Rissstopp von Oberflächen- und internen Rissen; die gestrichelte Linie kennzeichnet den duktilen Bruch eines Kornes umgeben von Spaltbruchflächen (s. Pfeil).

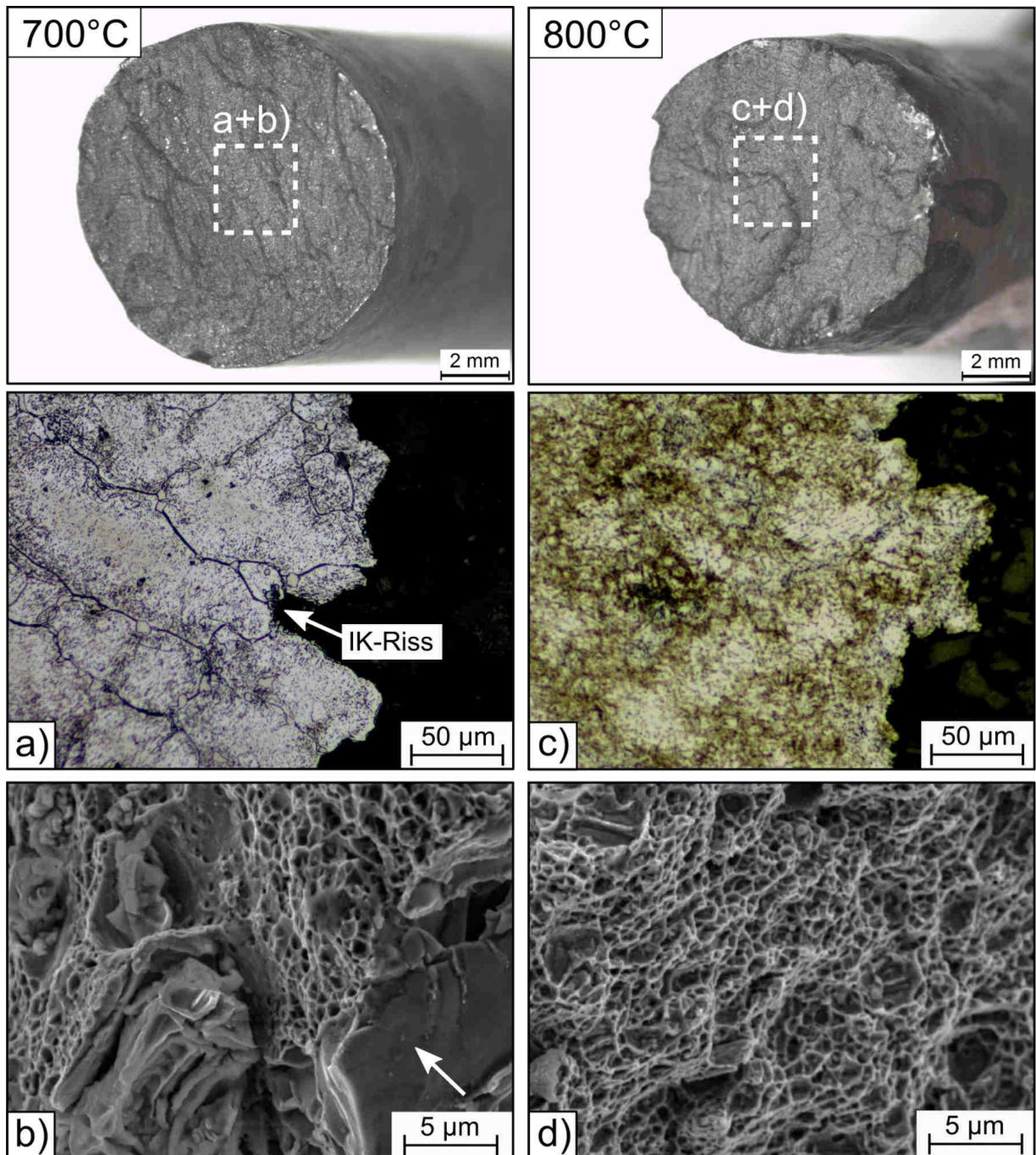


Abbildung 114: Fraktographische Aufnahmen der Zugproben des Stahls 5Mo-2W im Zustand PH750 nach Prüfung bei einer Temperatur von 700 °C (a,b) und 800 °C (c,d); a+c) LiMi-Aufnahmen; b+d) REM-Aufnahmen (SE-Kontrast); der Pfeil kennzeichnen eine Spaltbruchfläche innerhalb des duktilen Bruchs.

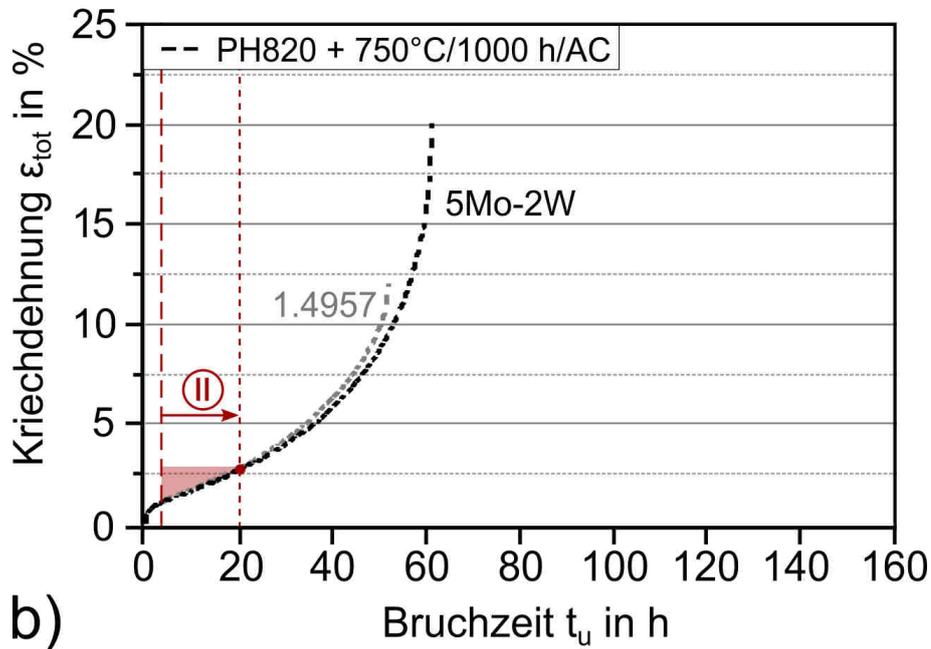
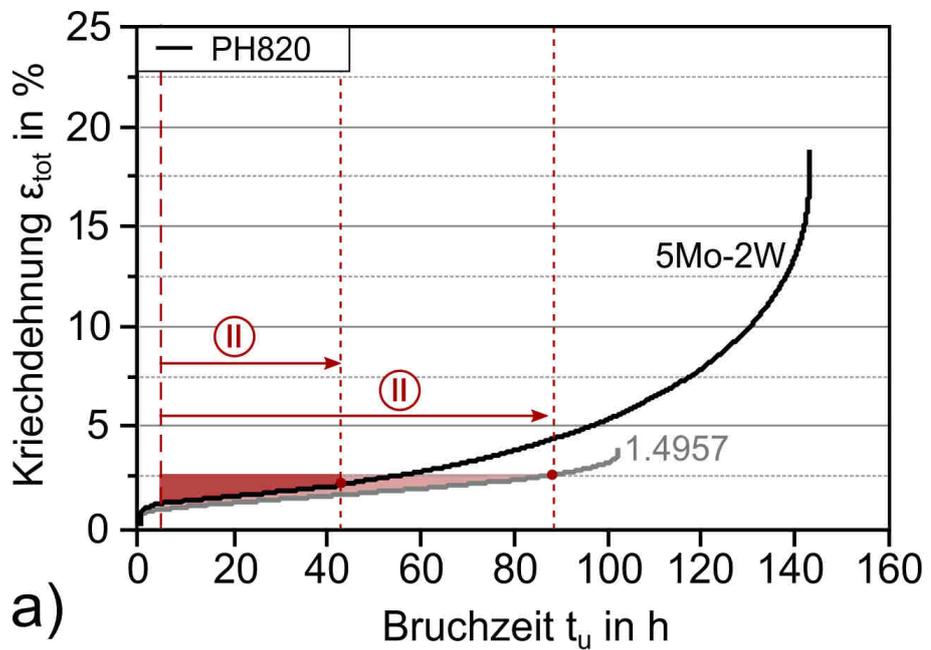


Abbildung 115: Aus Zeitstandversuchen ermittelte Kriechkurven der Stähle 1.4957 und 5Mo-2W im Zustand nach dem Auslagern bei 820 °C für 4 h (PH820, a) und nach einer Langzeitwärmehandlung bei 750 °C für 1000 h (PH820 + 750 °C/1000 h, b); Prüfparameter: $T_P = 816$ °C, $\sigma = 103$ MPa; die rot-markierten Flächen kennzeichnen den Sekundärbereich (stationäres Kriechen).

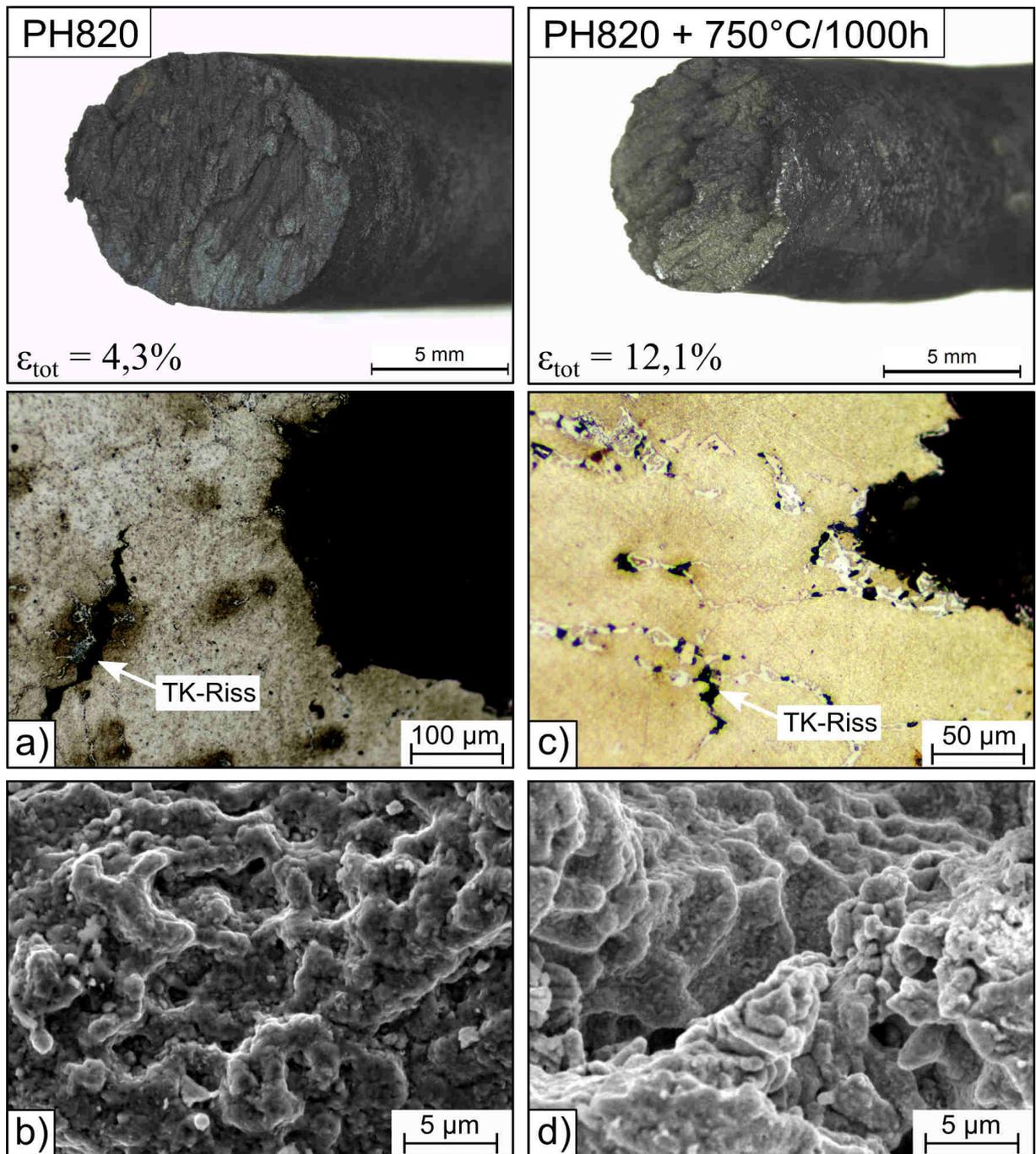


Abbildung 116: Fraktographische Aufnahmen der Bruchfläche des Stahls 1.4957 im Zustand PH820 (+ 750 °C/1000 h/AC) nach dem Zeitstandversuch.

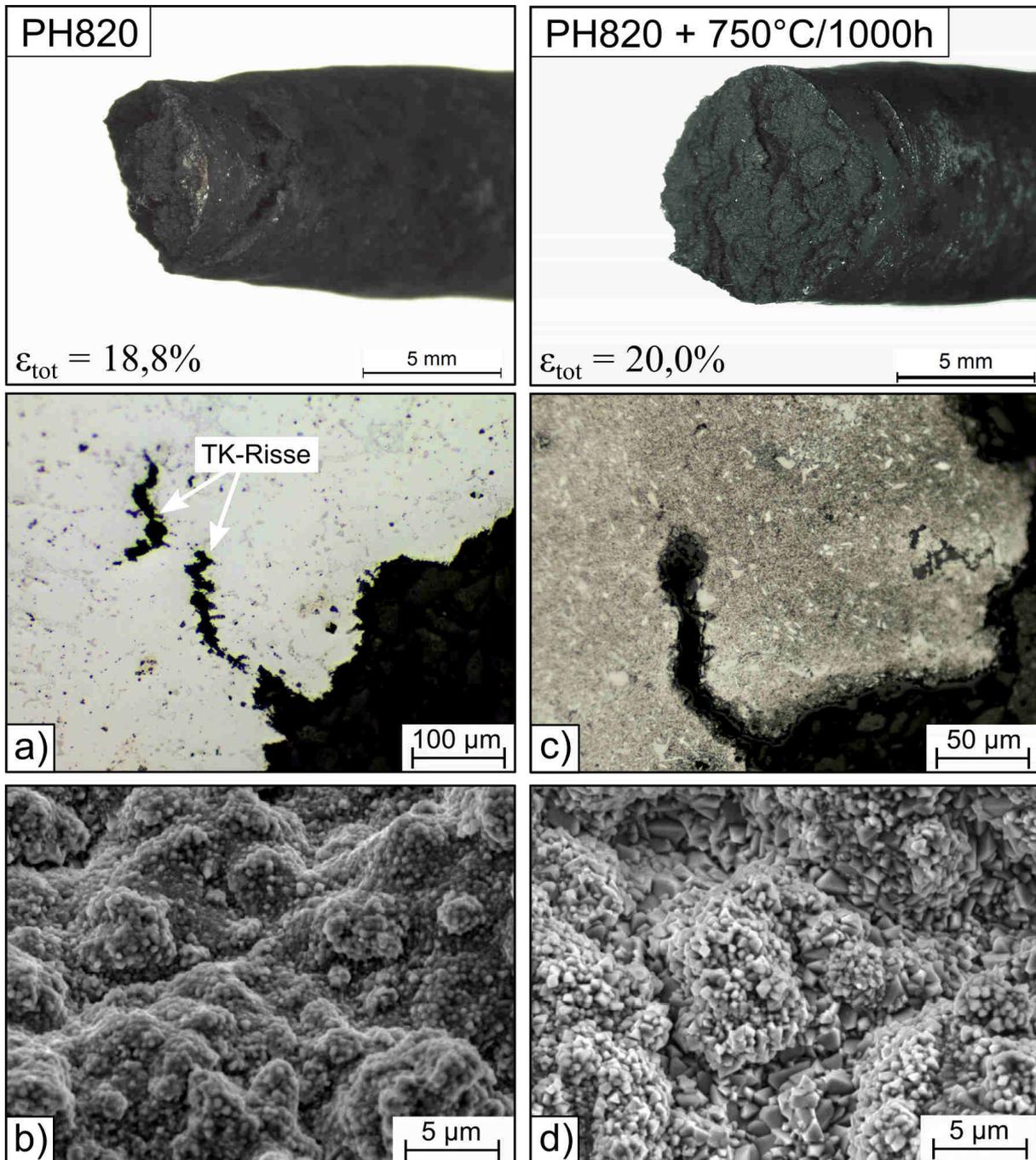


Abbildung 117: Fraktographische Aufnahmen der Bruchfläche des Stahls 5Mo-2W im Zustand PH820 (+ 750 °C/1000 h/AC) nach dem Zeitstandversuch.

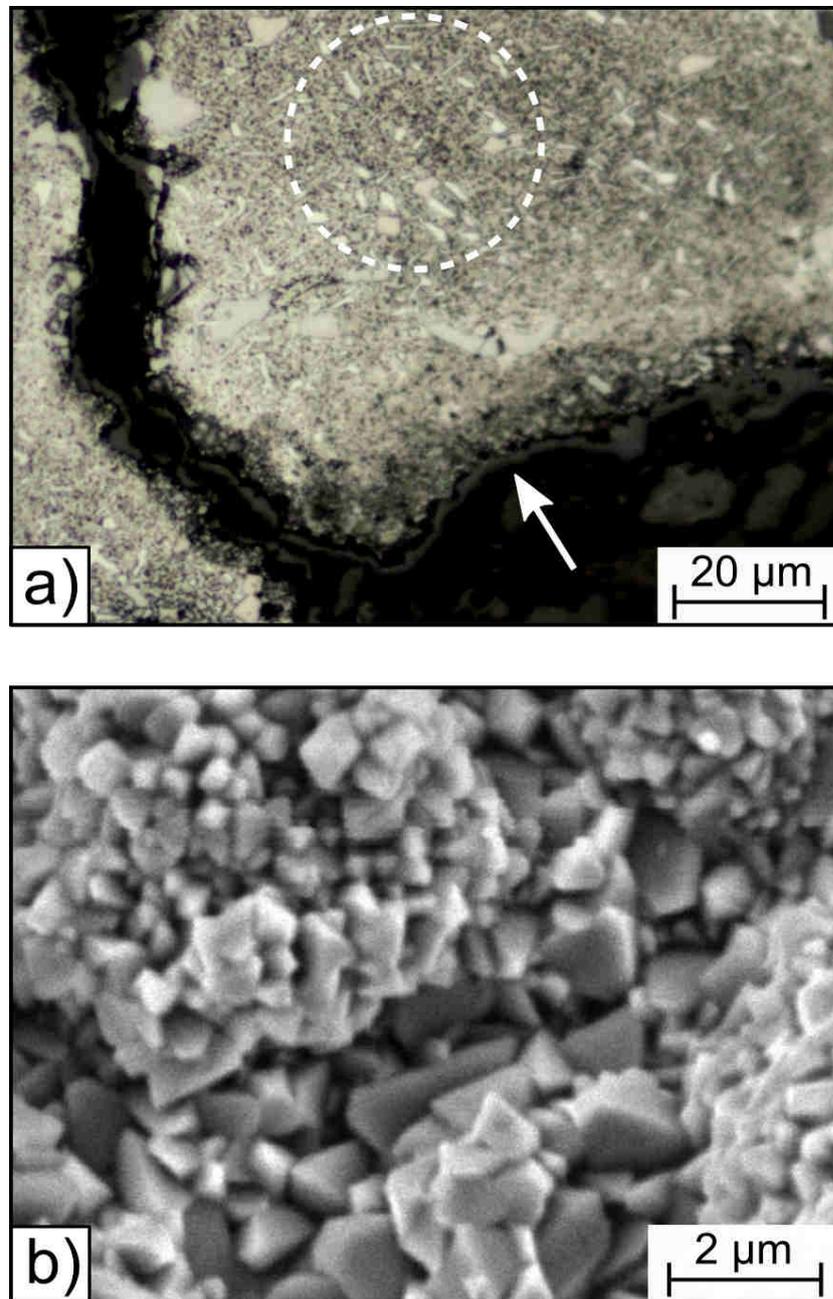


Abbildung 118: Gefüge- und Oberflächenaufnahme des Stahls 5Mo-2W im Zustand PH820 + 750 °C/1000 h/AC nach dem Zeitstandversuch. a) LiMi-Aufnahme (Längsschliff), b) REM-Aufnahme (SE-Kontrast); das Teilbild a) zeigt die Oxidbildung auf der Probenoberfläche (s. Pfeil) und die Vergrößerung von Ausscheidungen (s. gestrichelte Kreismarkierung); das Teilbild b) zeigt die Probenoberfläche in vergrößerter Darstellung.

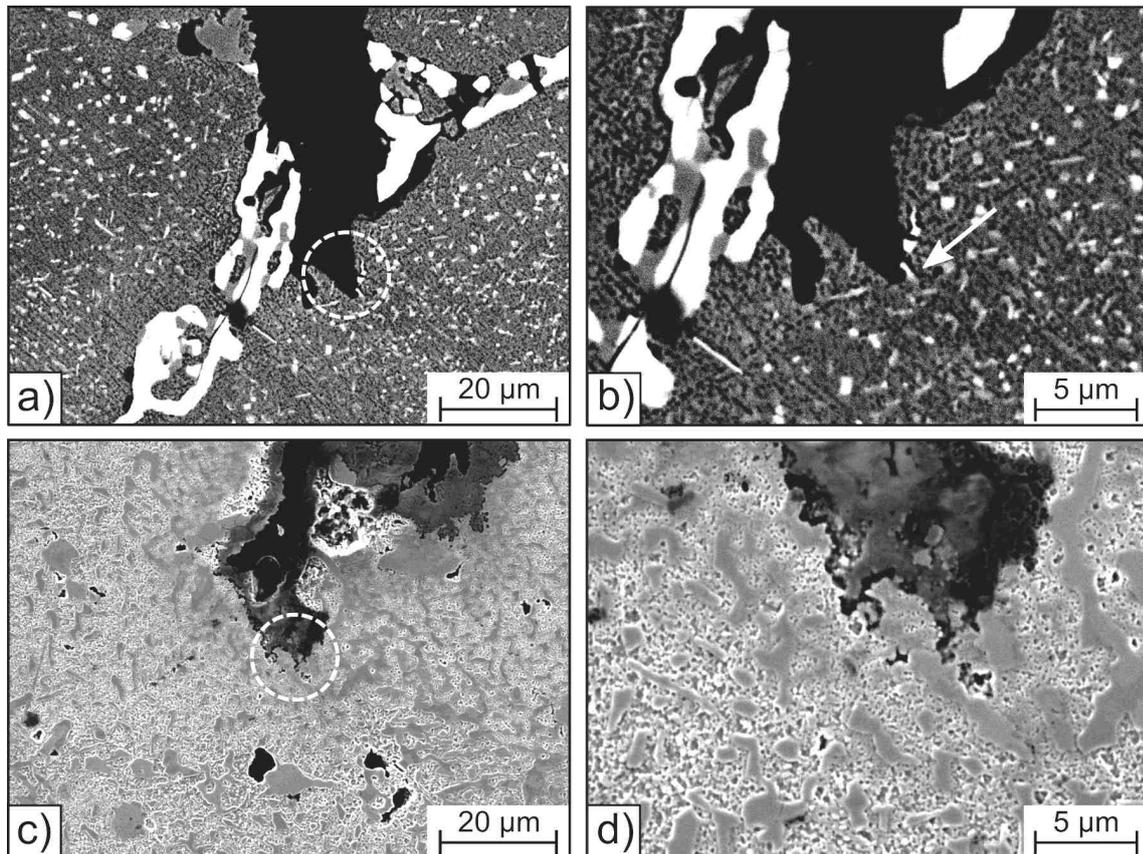


Abbildung 119: Gefüge des Stahls 1.4957 und 5Mo-2W im Zustand PH820 + 750 °C/1000 h/AC nach dem Zeitstandversuch im Bereich der Rissspitze, REM-Aufnahmen (SE-/BSE-Kontrast (a-b/c-d)); die Teilbilder a-b zeigen das Risswachstum entlang von eutektischen Ausscheidungen (a) und den Risstopp in der Matrix (b) in der Nähe von ausgeschiedenen Teilchen im Stahl 1.4957 (s. Pfeil); die Teilbilder c-d zeigen den Risstopp im Stahl 5Mo-2W in der Matrix des Stahls 5Mo-2W.

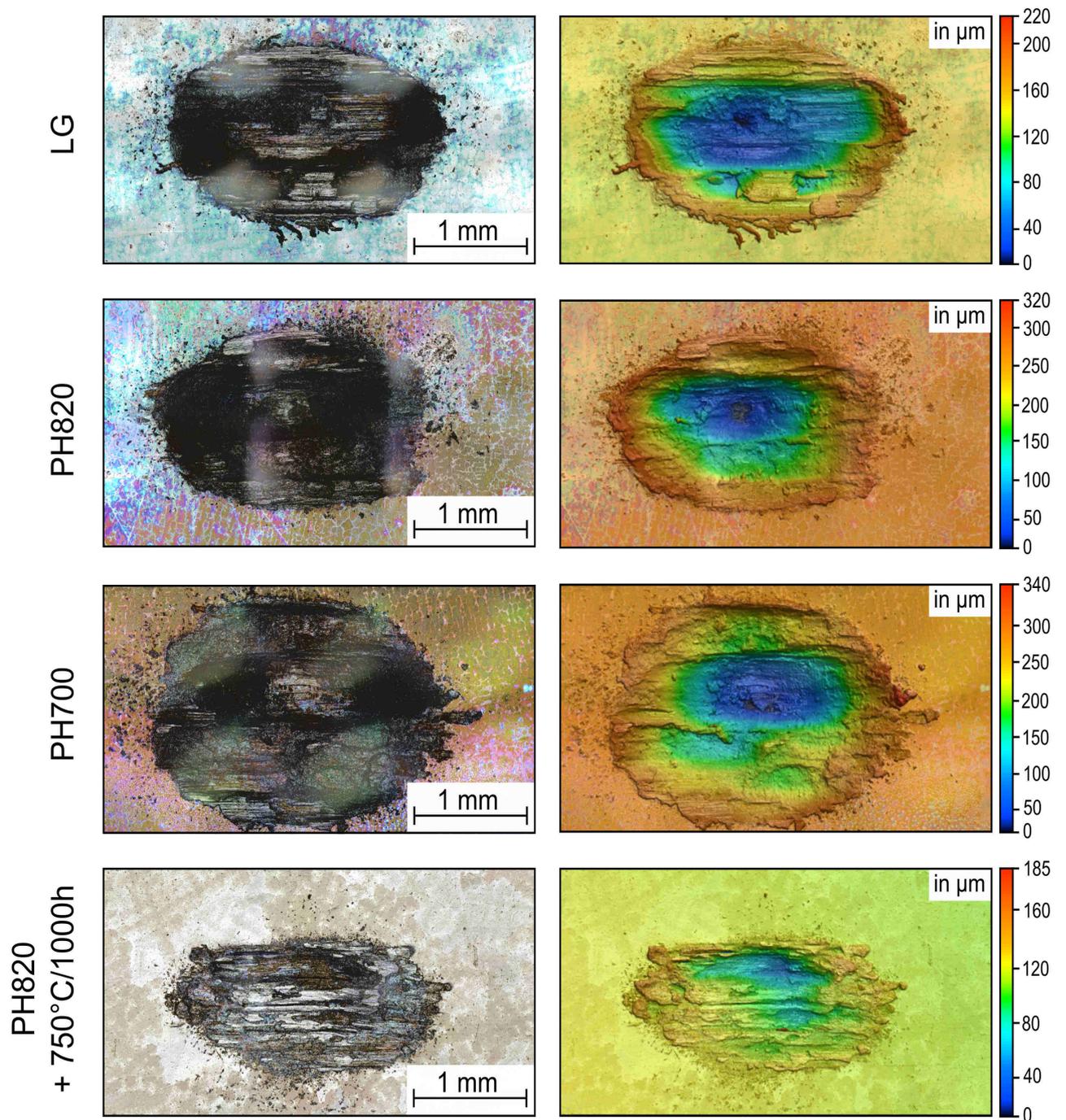


Abbildung 120: Verschleißoberflächen des Stahls 1.4957 nach dem 2-Körper-Verschleißtest gegen Al₂O₃ (Korund), T_P = 600 °C; CLSM-Aufnahmen.

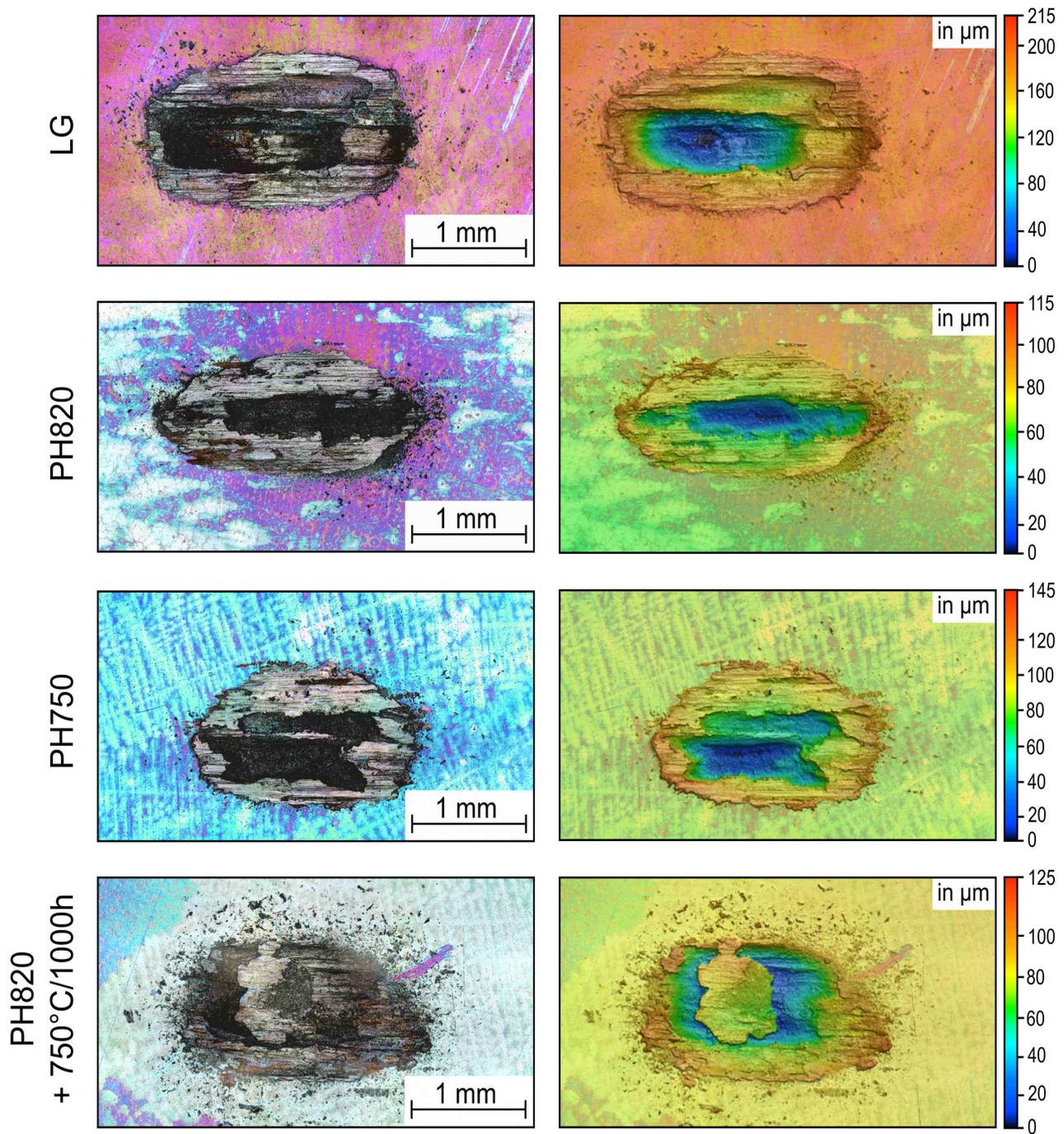


Abbildung 121: Verschleißoberflächen des Stahls 5Mo-2W nach dem 2-Körper-Verschleißtest gegen Al_2O_3 (Korund), $T_P = 600\text{ °C}$; CLSM-Aufnahmen.

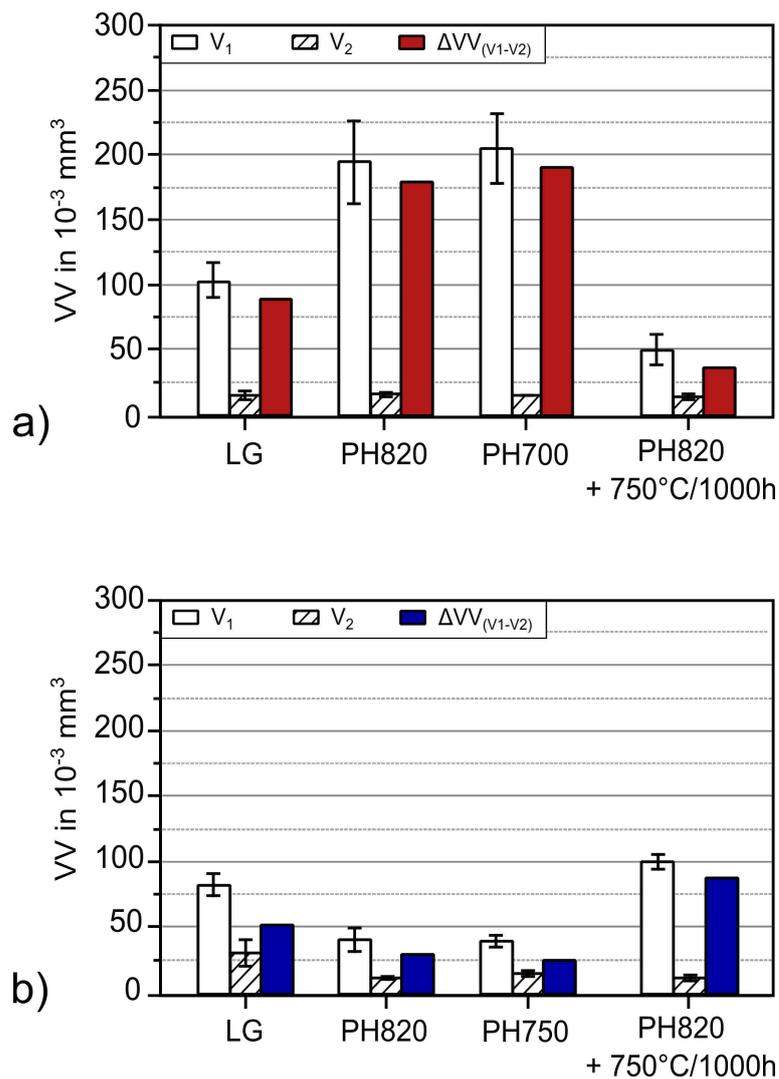


Abbildung 122: Konkaves und konvexes Verschleißvolumen (V_1 , V_2) und das daraus ermittelte Differenzverschleißvolumen ($\Delta VV_{V_1-V_2}$) der Stähle 1.4957 und 5Mo-2W nach Gleichung 4.11 im Zustand nach dem Lösungsglühen (1200 °C/1 h/WQ, LG), Auslagern bei 820 °C bzw. 700-750 °C (PH820, PH700/750) und nach einer Langzeitwärmebehandlung bei 750 °C/1000 h/AC; a) 1.4957, b) 5Mo-2W.

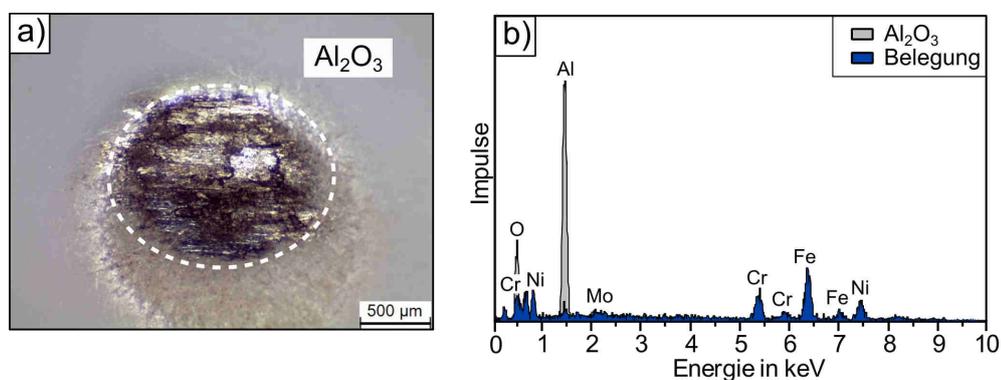


Abbildung 123: Oberfläche des Gegenkörpers (Al_2O_3 -Kugel) nach den 2-Körper-Verschleißtests bei $T_P = 600$ °C; a) SteMi-Aufnahme der Al_2O_3 -Kugel, b) EDX-Punktspektrum der Al_2O_3 -Kugel und der sich darauf befindlichen Anhaftungen.

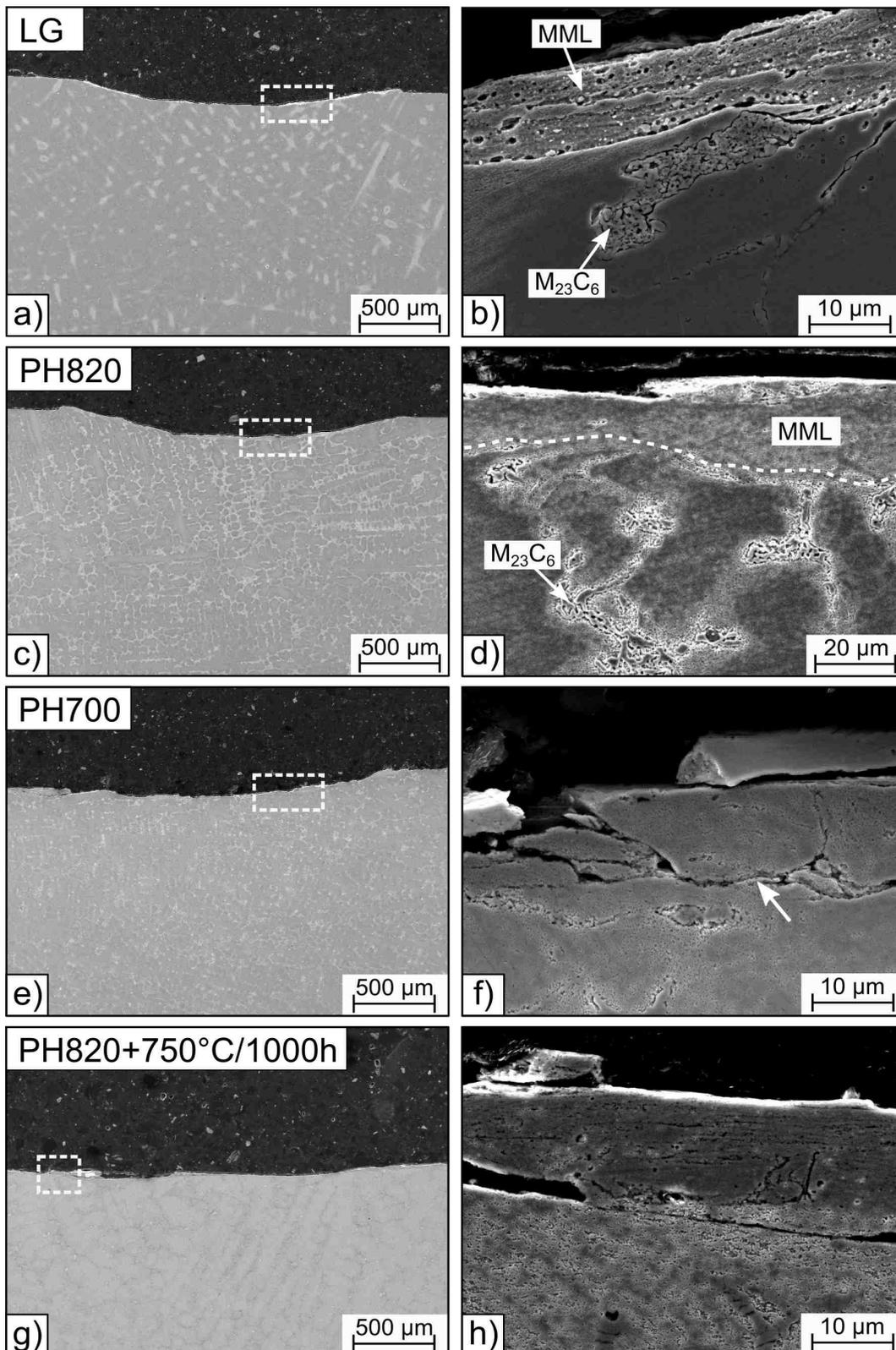


Abbildung 124: Gefüge des Stahls 1.4957 nach dem 2-Körper-Verschleißtest im Zustand nach dem Lösungs-glühen (1200 °C/1 h/WQ, LG), Auslagern bei 820 °C bzw. 700 °C für 4 h bzw. 24 h (PH820, PH700) und nach einer Langzeitwärmebehandlung bei 750 °C für 1000 h (PH820 + 750°C/1000 h/AC); Längsschliff zur Verschleißspur; REM-Aufnahmen (SE-Kontrast).

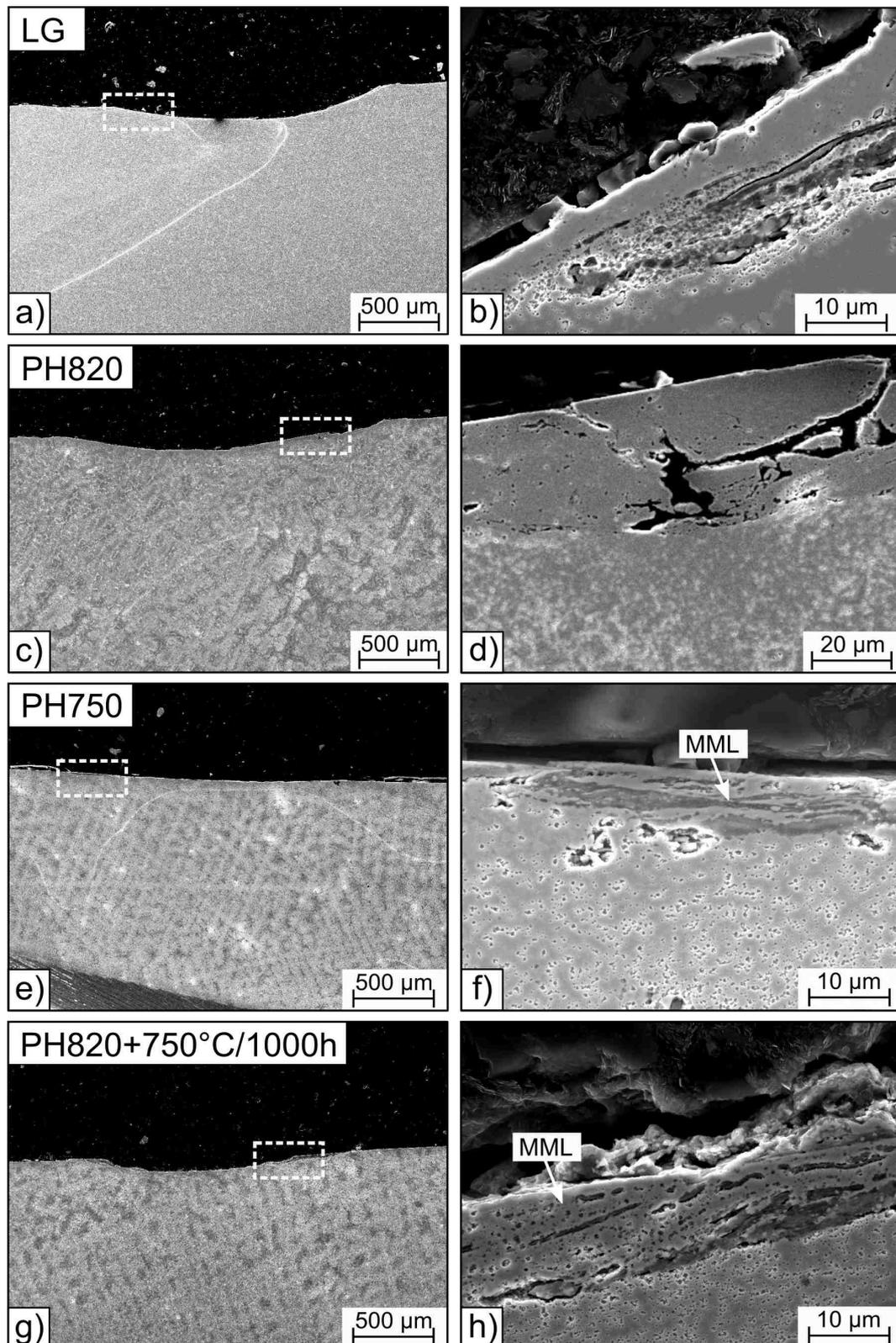


Abbildung 125: Gefüge des Stahls 5Mo-2W nach dem 2-Körper-Verschleißtest im Zustand nach dem Lösungsglühen (1200 °C/1 h/WQ, LG), Auslagern bei 820 °C bzw. 750 °C für 4 h bzw. 24 h (PH820, PH750) und nach einer Langzeitwärmebehandlung bei 750 °C für 1000 h (PH820 + 750°C/1000 h/AC); Längsschliff zur Verschleißspur; REM-Aufnahmen (SE-Kontrast).

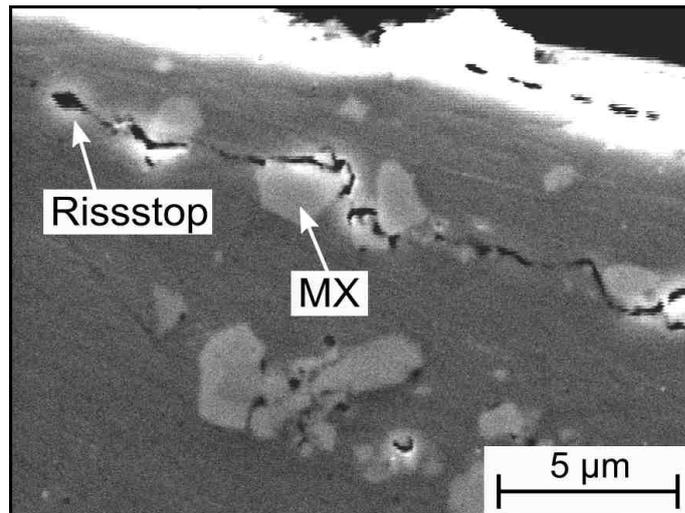


Abbildung 126: Rissbildung im Stahl 5Mo-2W nach dem 2-Körper-Verschleißtest bei 600 °C im Zustand nach dem Lösungsglühen (1200 °C/1 h/WQ, LG) [531]. Zu sehen ist das „Umgehen“ des Risses entlang von MX-Karbonitriden und der Rissstopp unterhalb der tribo-generierten Verschleißspur.

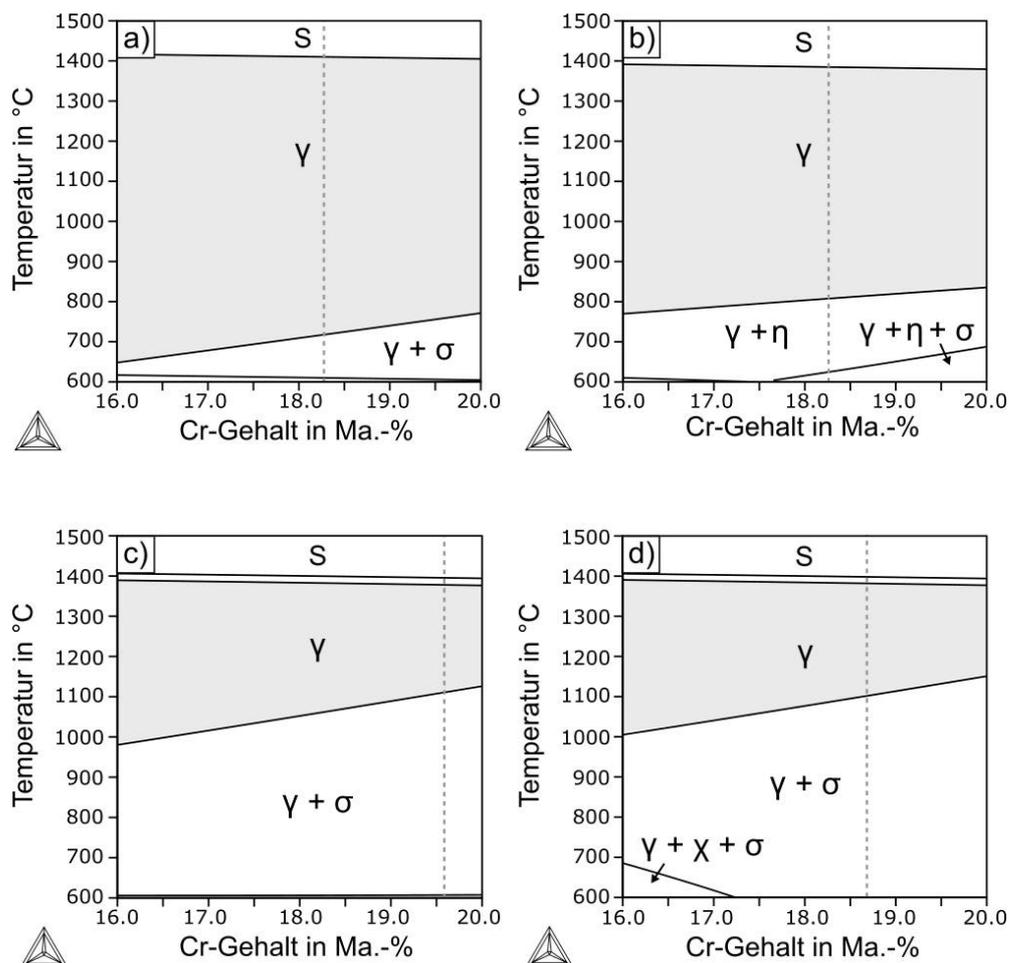


Abbildung 127: Mittels Thermo-Calc[®] berechnete globale Phasendiagramme der Matrixlegierungen in Abhängigkeit des Cr-Gehaltes; der grau-markierte Bereich kennzeichnet das zum Lösungsglühen anvisierte Phasenfeld des homogenen Austenits; die gestrichelte Linie kennzeichnet den globalen Cr-Gehalt gemäß Tabelle 43; a) 1.4957-1Si, b) 1.4957-0Si, c) 5Mo-0W-0Si, d) 5Mo-2W-0Si [528].

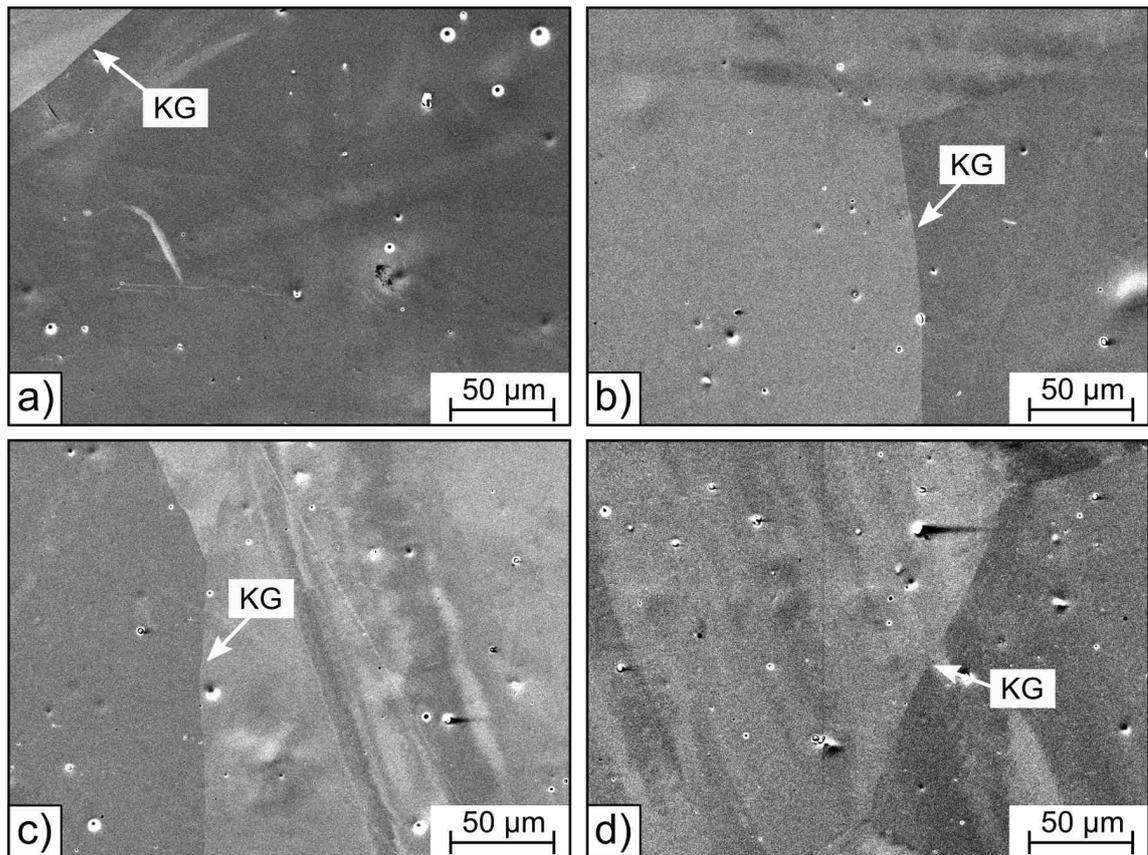


Abbildung 128: Gefüge der Matrixlegierungen des Stahls 1.4957 und 5Mo-2W im Zustand nach dem Diffusionsglühen (1250 °C/24 h/WQ, DG). a) 1.4957-1Si, b) 1.4957-0Si, c) 5Mo-0W-0Si, d) 5Mo-2W-0Si; REM-Aufnahme (SE-Kontrast); elektrolytisch polierte Oberfläche [528].

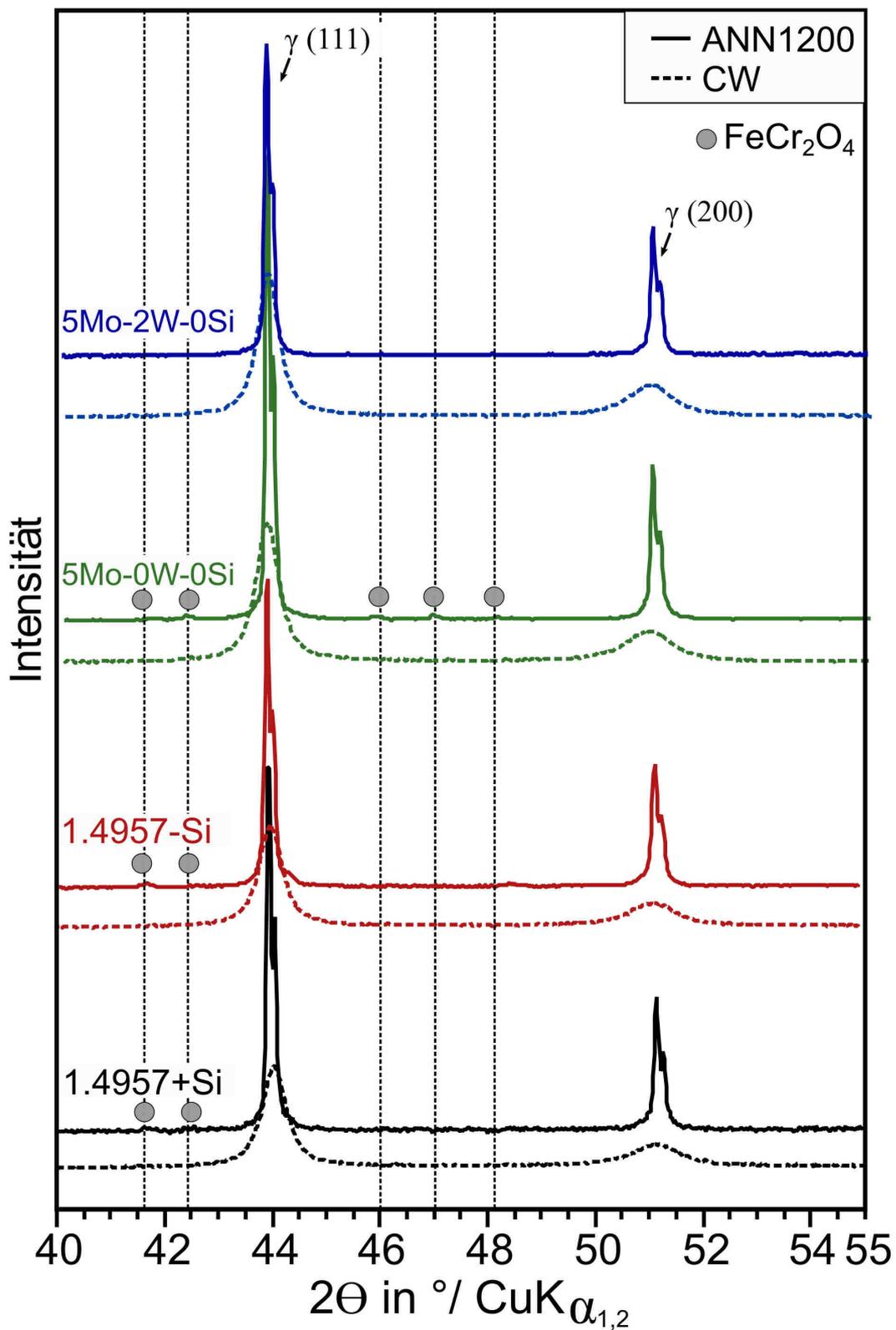


Abbildung 129: Gemessene Röntgendiffraktogramme von Pulvern der Matrixlegierungen des Stahls 1.4957 (+Si/-Si) und 5Mo-2W (+W/-W) im Zustand „kaltverfestigt“ (CW) und „lösungsgeglüht“ bei $1200^\circ\text{C}/1\text{ h/WQ}$ (LG) [528].

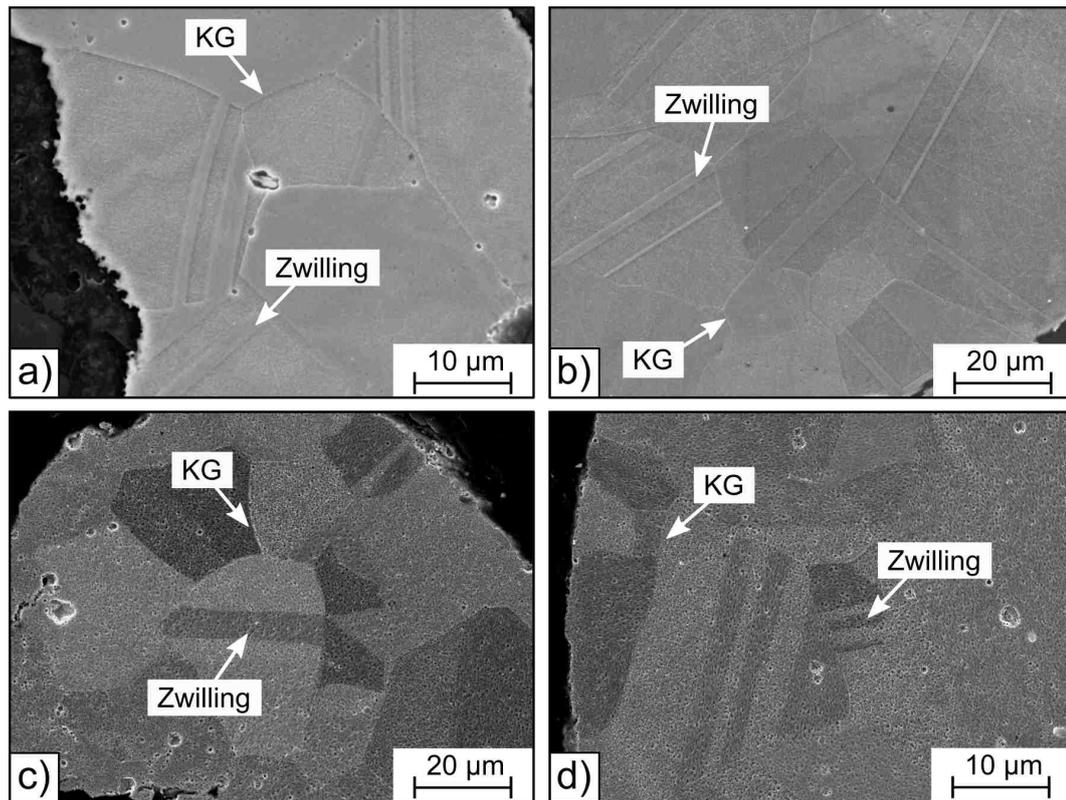


Abbildung 130: Zwillingsbildung im Gefüge der Matrixlegierungen des Stahls 1.4957 und 5Mo-2W im AQ-Zustand der Pulver nach dem Lösungsglühen bei 1200 °C für 1 h in der Glaskapsel unter Vakuumatmosphäre; a) 1.4957-1Si, b) 1.4957-0Si, c) 5Mo-0W-0Si, d) 5Mo-2W-0Si; REM-Aufnahme (SE-Kontrast) [528].

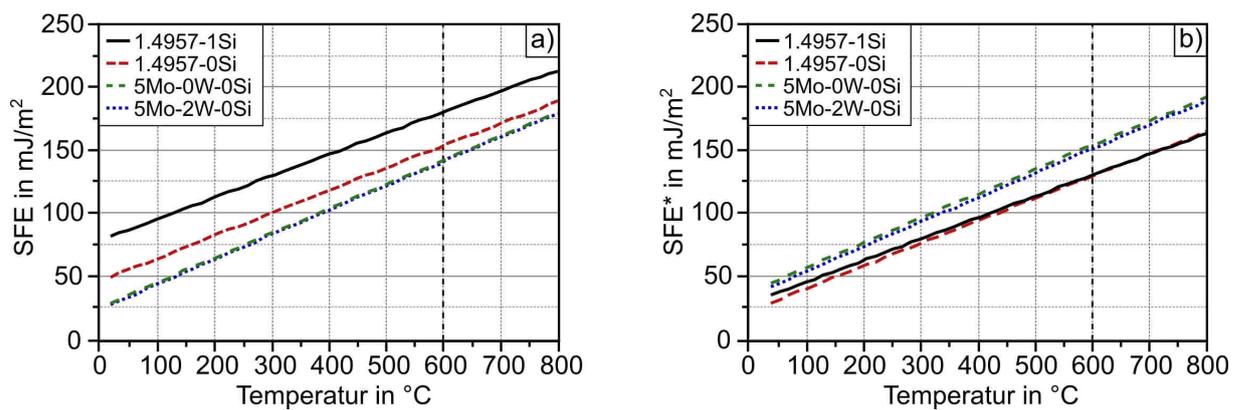


Abbildung 131: Über den thermodynamischen Ansatz nach *Olson und Cohen* [267] (s. Gleichung 2.38) berechnete Stapelfehlerenergie (SFE) der Matrixlegierungen der Stähle 1.4957 (+Si/-Si) und 5Mo-2W (+W/-W) im Temperaturbereich von RT bis 800 °C unter Verwendung der CALPHAD-Methode; a) SFE-Verläufe unter Berücksichtigung einer GFE $\sigma_{GF} = 39 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$, b) SFE-Verläufe unter Berücksichtigung der legierungsspezifischen GFE σ_{GF}^* gemäß Tabelle 46, Datenbank: TCFe7.

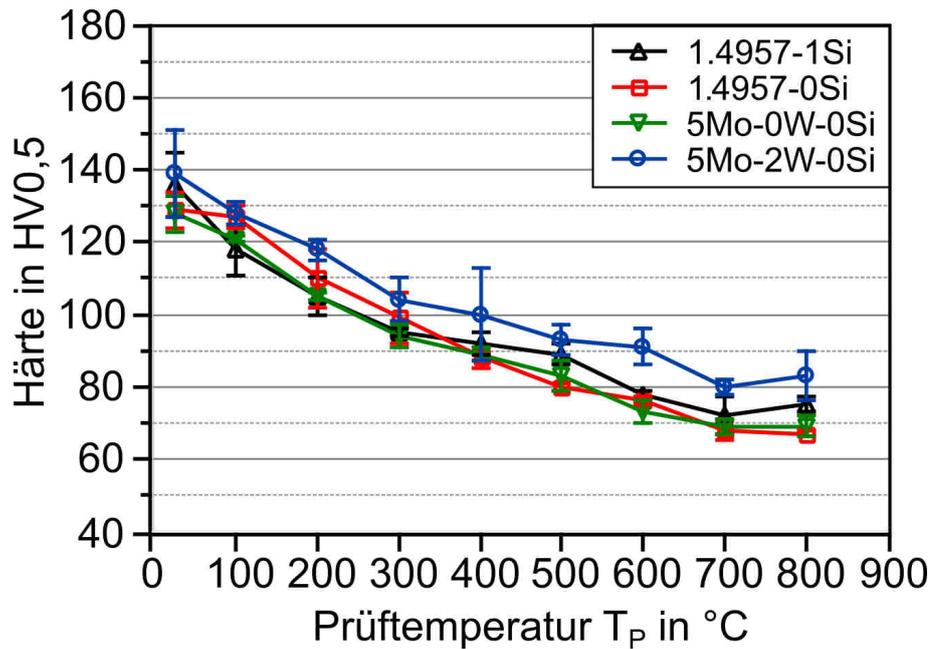


Abbildung 132: Mittels in-situ Härtmessungen gemessene Härteverläufe der Matrixlegierungen des Stahls 1.4957 (+Si/-Si) und 5Mo-2W (+W/-W) im Temperaturbereich von RT bis 800 °C [528].

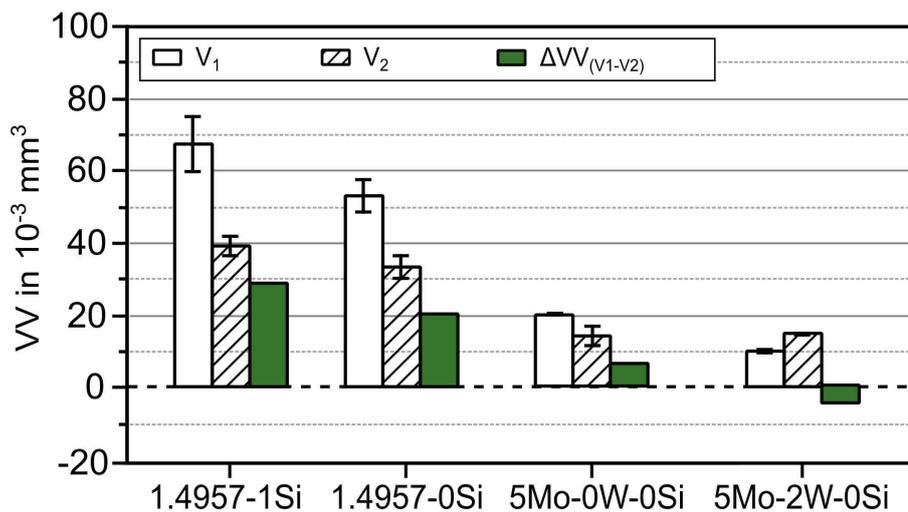


Abbildung 133: Konkaves und konvexes Verschleißvolumen (V_1 , V_2) und das daraus ermittelte Differenzverschleißvolumen ($\Delta VV_{V_1-V_2}$) nach Gleichung 4.11 der Matrixlegierungen des Stahls 1.4957 und 5Mo-2W.

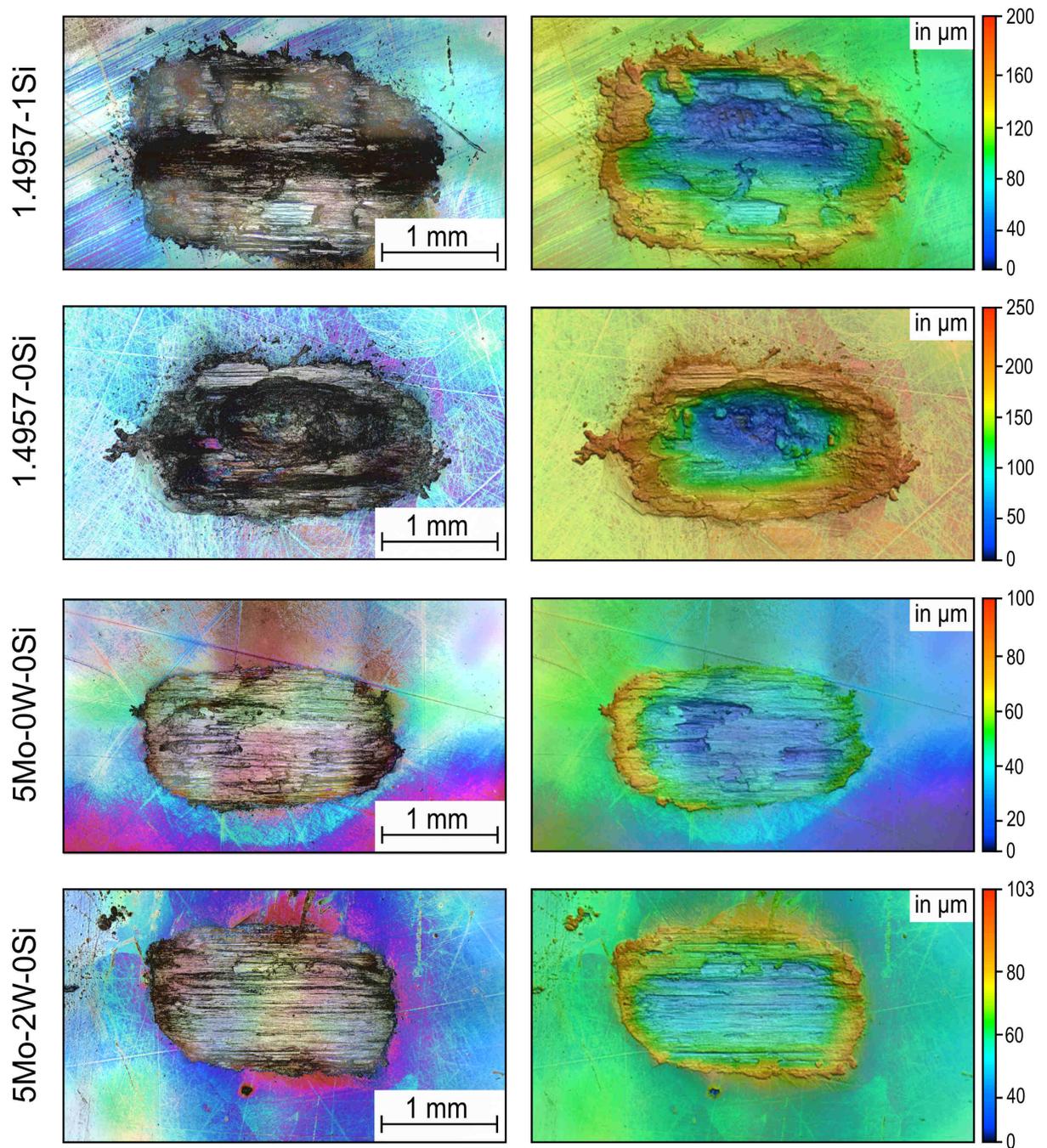


Abbildung 134: Verschleißoberflächen der Matrixlegierungen des Stahls 1.4957 (+Si/-Si) und 5Mo-2W (+W/-W) nach dem 2-Körper-Verschleißtest gegen Al_2O_3 bei $T_P = 600\text{ °C}$.

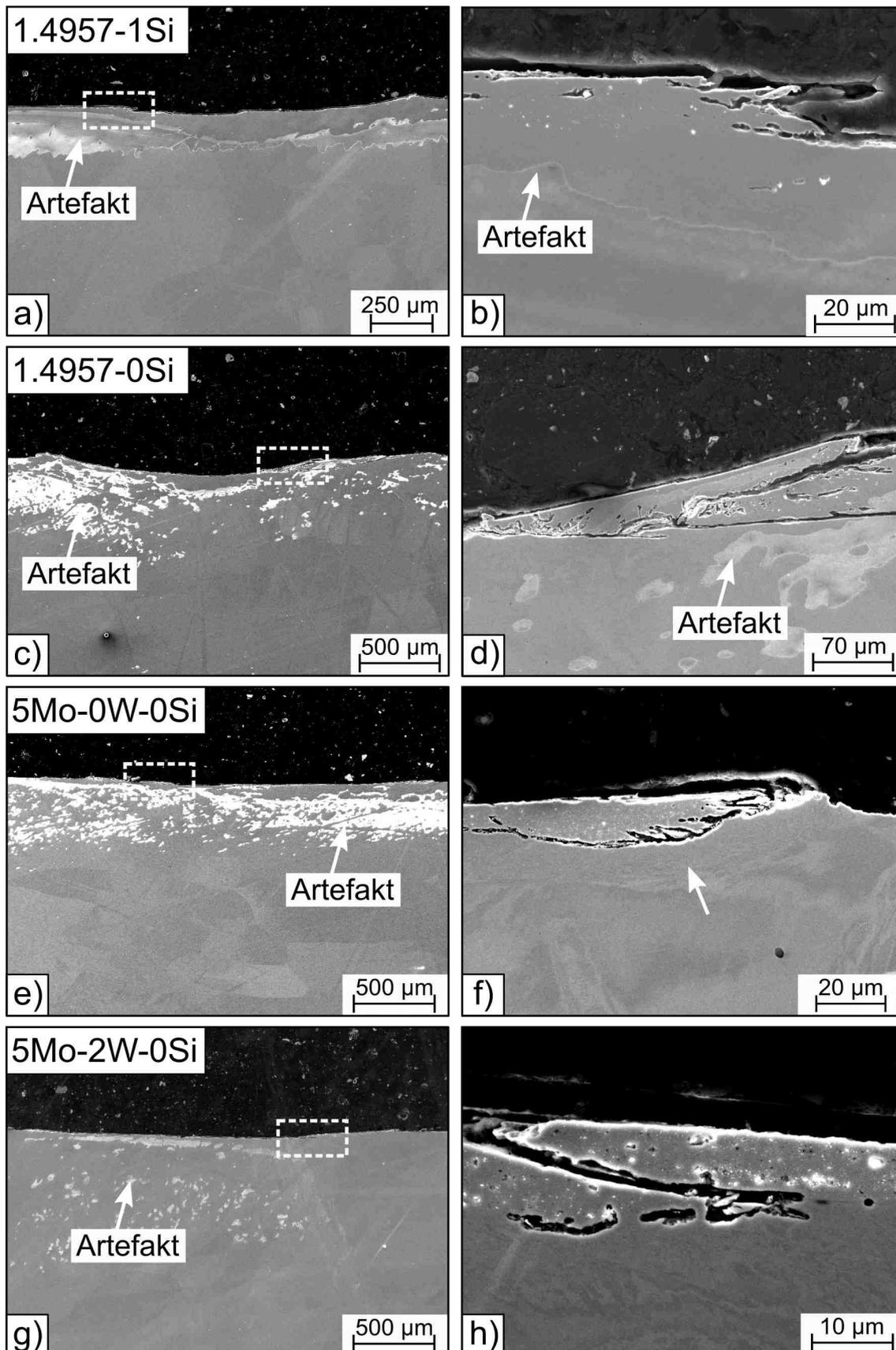


Abbildung 135: Gefüge der Matrixlegierungen des Stahls 1.4957 (+Si/-Si) und 5Mo-2W (+W/-W) nach dem 2-Körper-Verschleißtest gegen Al_2O_3 bei $T_P = 600\text{ °C}$; Längsschliff zur Verschleißspur; REM-Aufnahmen (SE-Kontrast); der Pfeil kennzeichnet den plastisch verformten Bereich unterhalb der Oberfläche in der Legierung 5Mo-0W-0Si.

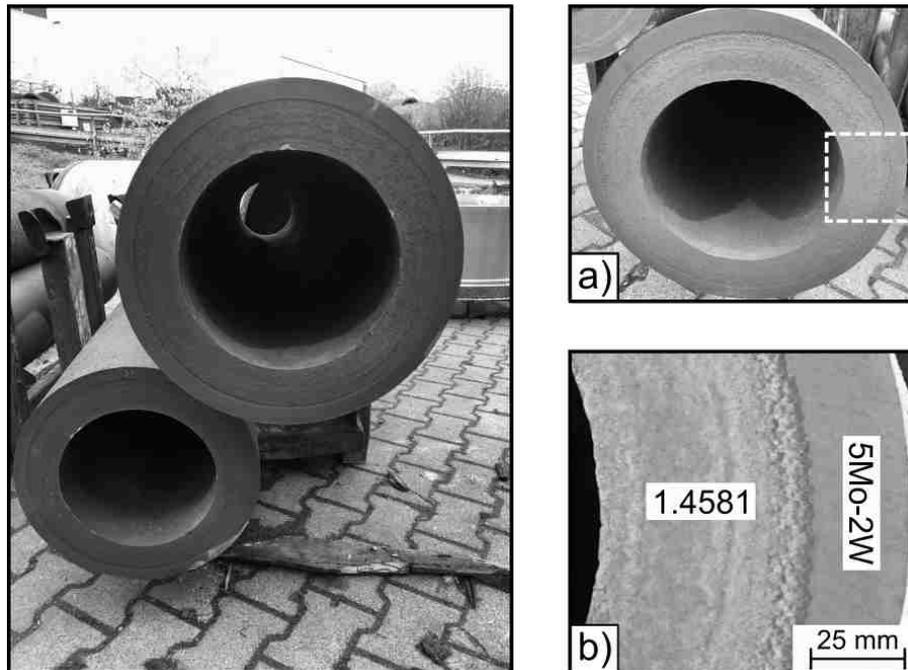


Abbildung 136: Mittels Schleuderguss industriell hergestellte Verbundgussrohre aus dem kommerziellen Stahl 1.4581 (GX2CrNiMoNb19-11-2) und dem neu entwickelten Stahl 5Mo-2W; a) Übersichtsaufnahme von Verbundgussrohren, b) Detailaufnahme der in Teilbild a) markierten Verbundzone.



Abbildung 137: Industriell hergestellte Verbundgussrohre aus dem kommerziellen Stahl 1.4581 (GX2CrNiMoNb19-11-2) und dem Stahl 5Mo-2W im Zustand nach der mechanischen Bearbeitung (Fertigbearbeitung).

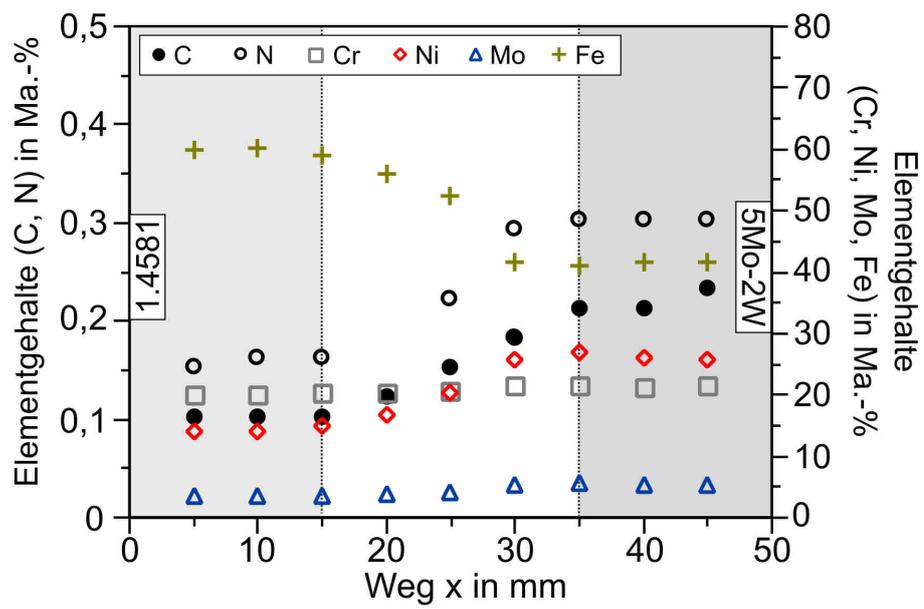


Abbildung 138: Mittels OES gemessenes Konzentrationsprofil der wesentlichen Elemente (C, N, Cr, Ni, Mo und Fe) in der Verbundzone der Stähle 1.4581 (GX2CrNiMoNb19-11-2) und 5Mo-2W.

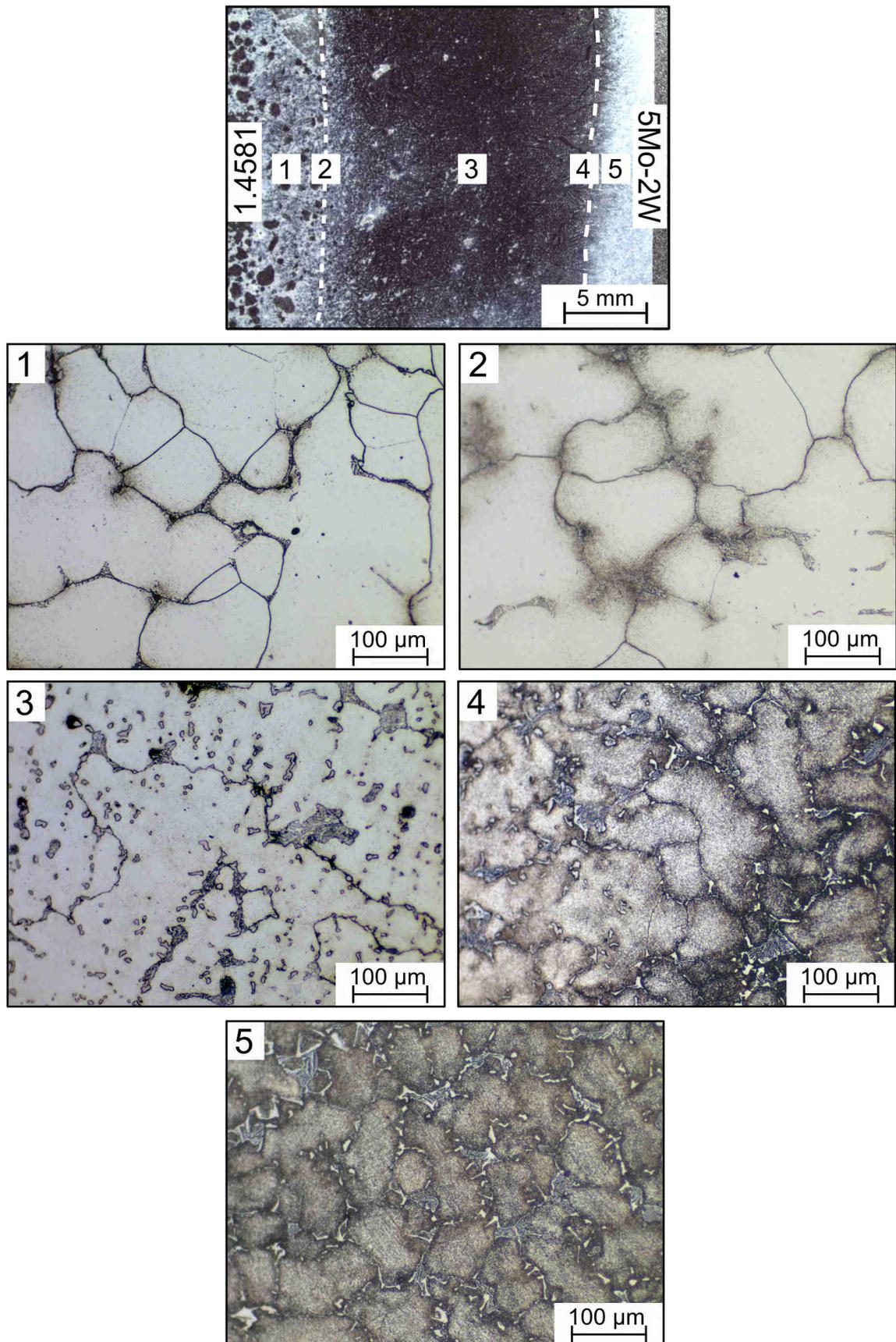


Abbildung 139: Gefüge des Verbundgusses im Bereich der Verbundzone zwischen dem kommerziellen Stahl 1.4581 (GX2CrNiMoNb19-11-2) und dem Stahl 5Mo-2W; LiMi-Aufnahmen; die gestrichelte Linie kennzeichnet den Bereich der Diffusionszone.

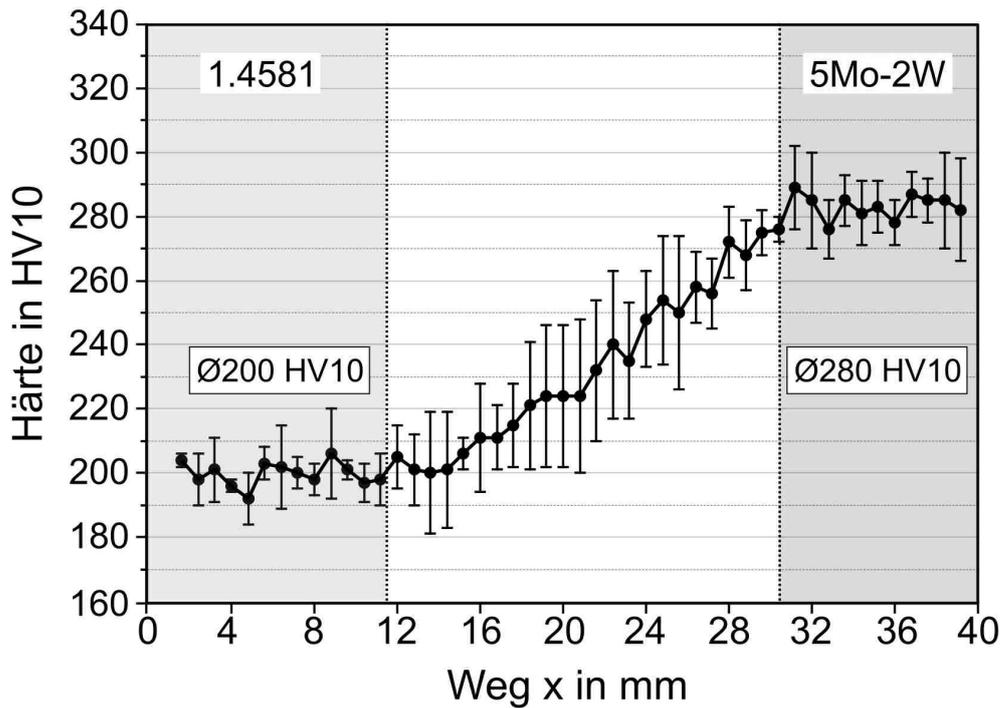


Abbildung 140: Härteprofil der Verbundzone zwischen dem kommerziellen Stahl 1.4581 (GX2CrNiMoNb19-11-2) und dem Stahl 5Mo-2W.

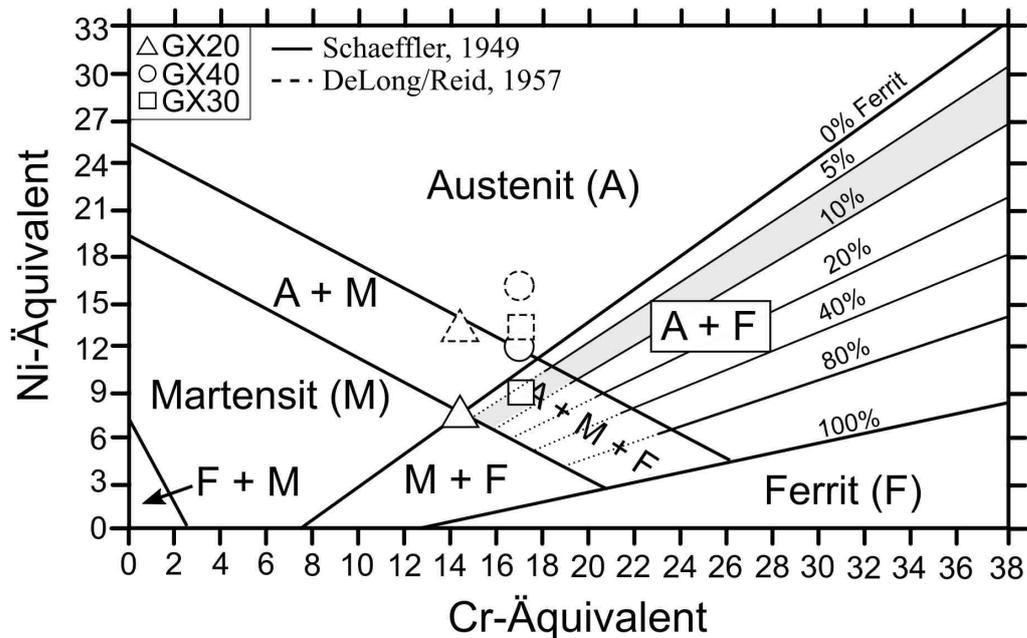


Abbildung 141: Schaeffler-Diagramm nach [128] inklusive der Lage der Stähle GX20, GX30 und GX40; Das Cr-Äquivalent wurde gemäß Gleichung 2.19 nach Schaeffler und das Ni-Äquivalent gemäß Gleichung 2.18 und 2.20 nach Schaeffler und DeLong und Reid berechnet [128, 130].

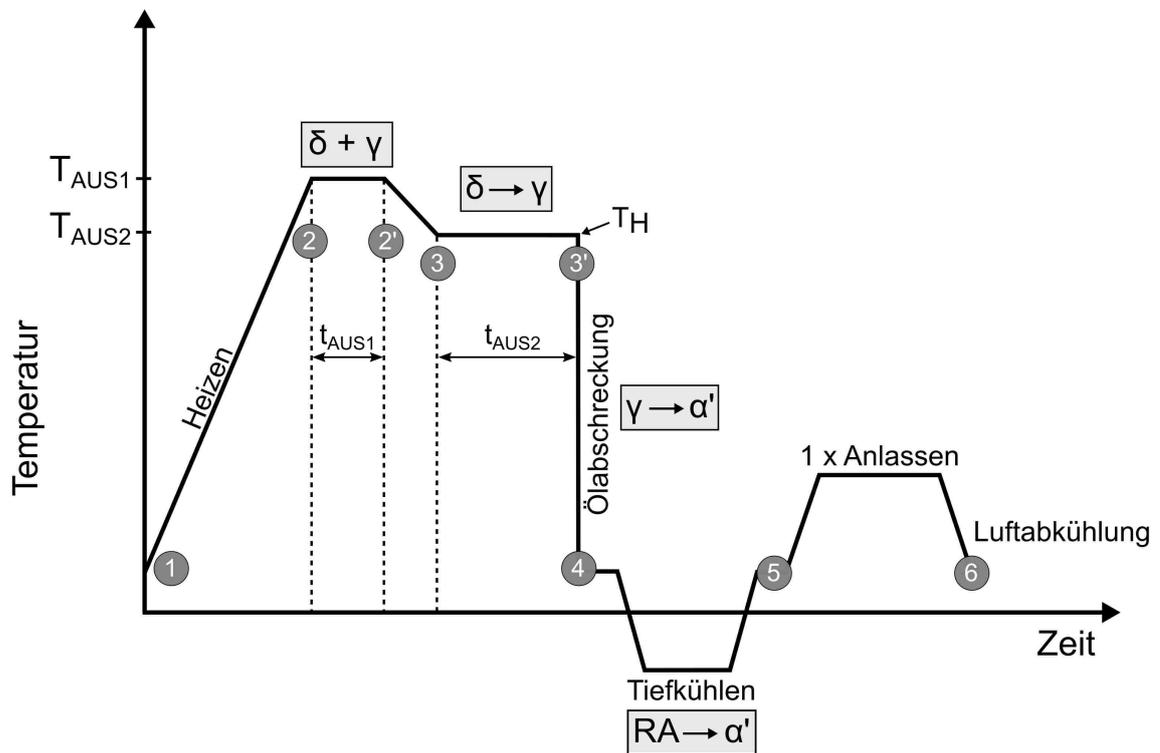


Abbildung 142: Schematische Darstellung des Zeit-Temperatur-Regimes mit zweistufiger Austenitisierung zur in-situ Rückumwandlung von $\delta \rightarrow \gamma$ mit Kennzeichnung der Umwandlungsstufen.

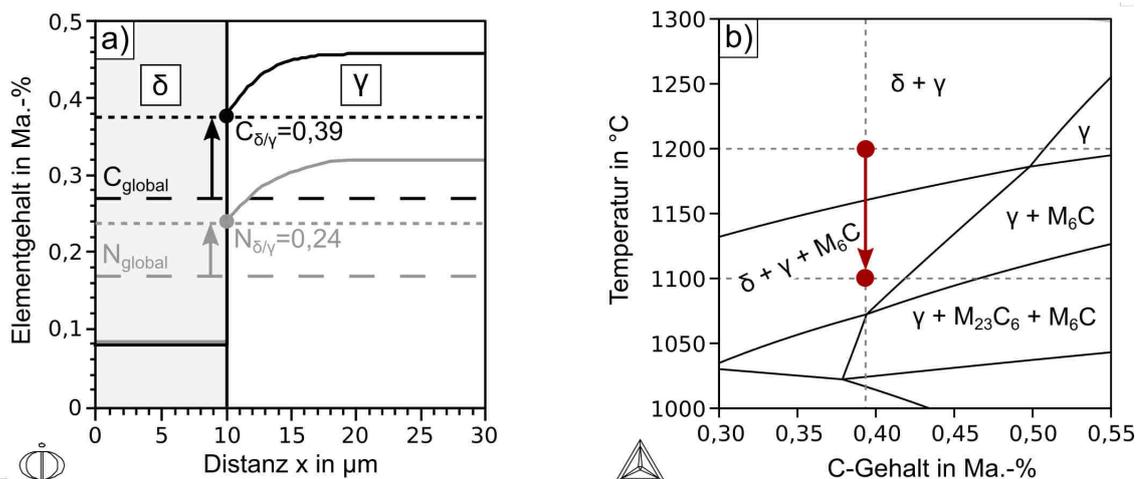


Abbildung 143: Mittels DICTRA® berechnete Konzentrationsänderung von Kohlenstoff und Stickstoff an der Grenzfläche δ/γ (a) und das daraus ermittelte Phasendiagramm (b); die Diffusionsrechnung erfolgte unter den Randbedingungen $T_{AUS} = 1200 \text{ °C}$, $t = 30 \text{ min}$.

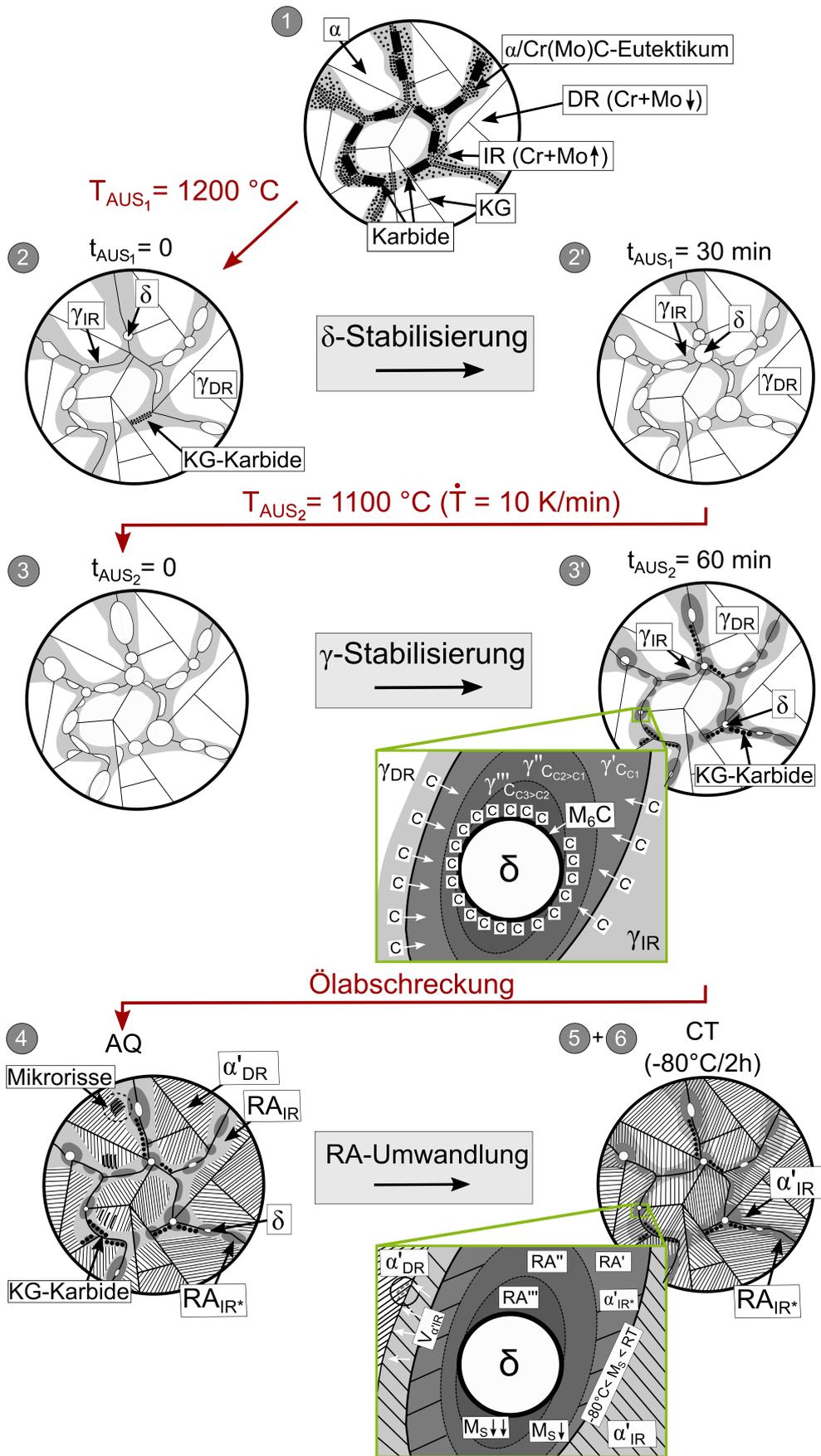


Abbildung 144: Schematische Darstellung der während der ZSA ablaufenden mikrostrukturellen Prozesse im Stahl GX30.

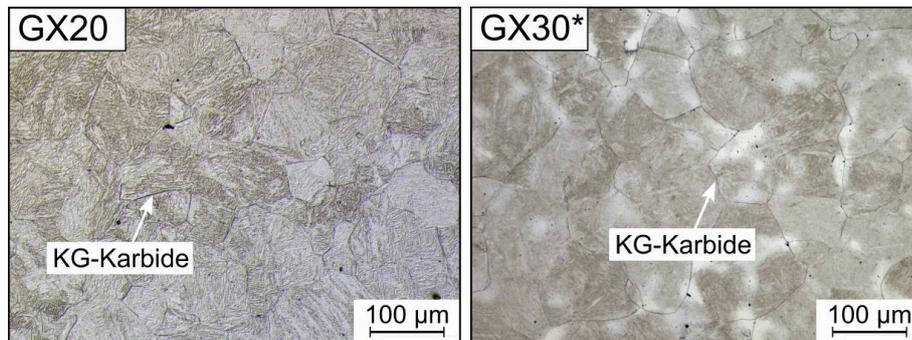
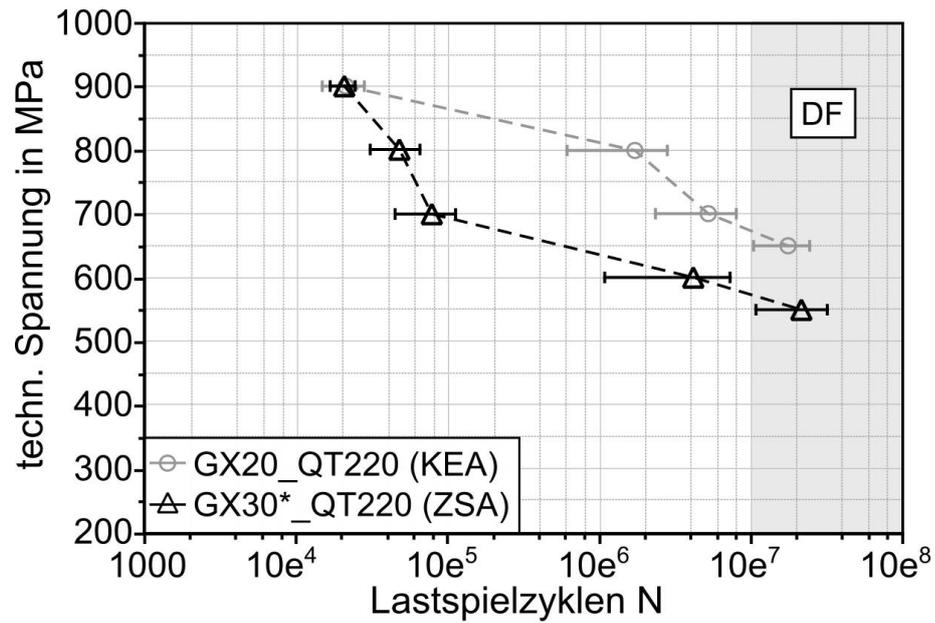


Abbildung 145: Nach DIN 50 100 [533] ermittelte Wöhlerkurve des Stahls GX20 (QT220, KEA) und GX30* (QT220, ZSA) unter schwingender Belastung sowie Gefügeaufnahmen der Stähle (LiMi-Aufnahmen); der grau-markierte Bereich kennzeichnet den Bereich der Dauerfestigkeit ($> 10^7$ Lastspielzyklen, DF); *abweichender C-Gehalt (0,33 Ma.-%) gegenüber der Soll-Zusammensetzung (s. Tabelle 10).

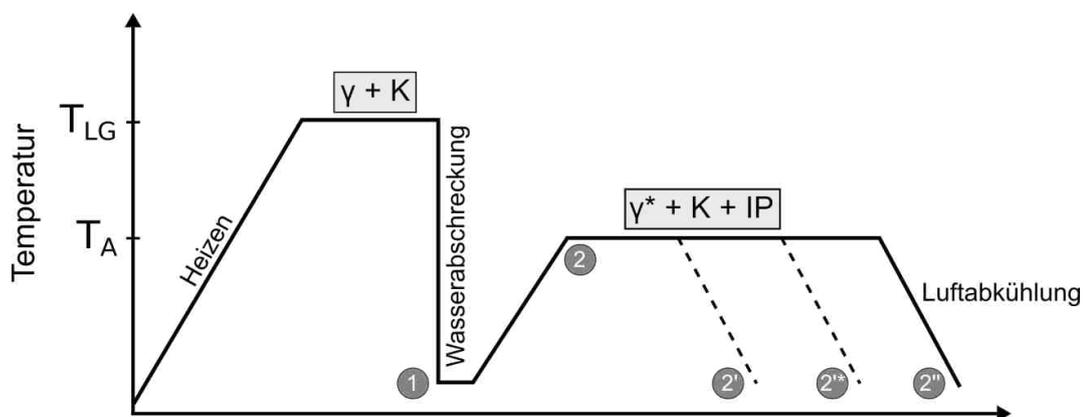


Abbildung 146: Schematisches Zeit-Temperatur-Regime zur Verdeutlichung der Mikrostrukturentwicklung der Stähle 1.4957 und 5Mo-2W in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur und -zeit (s. Abbildung 147).

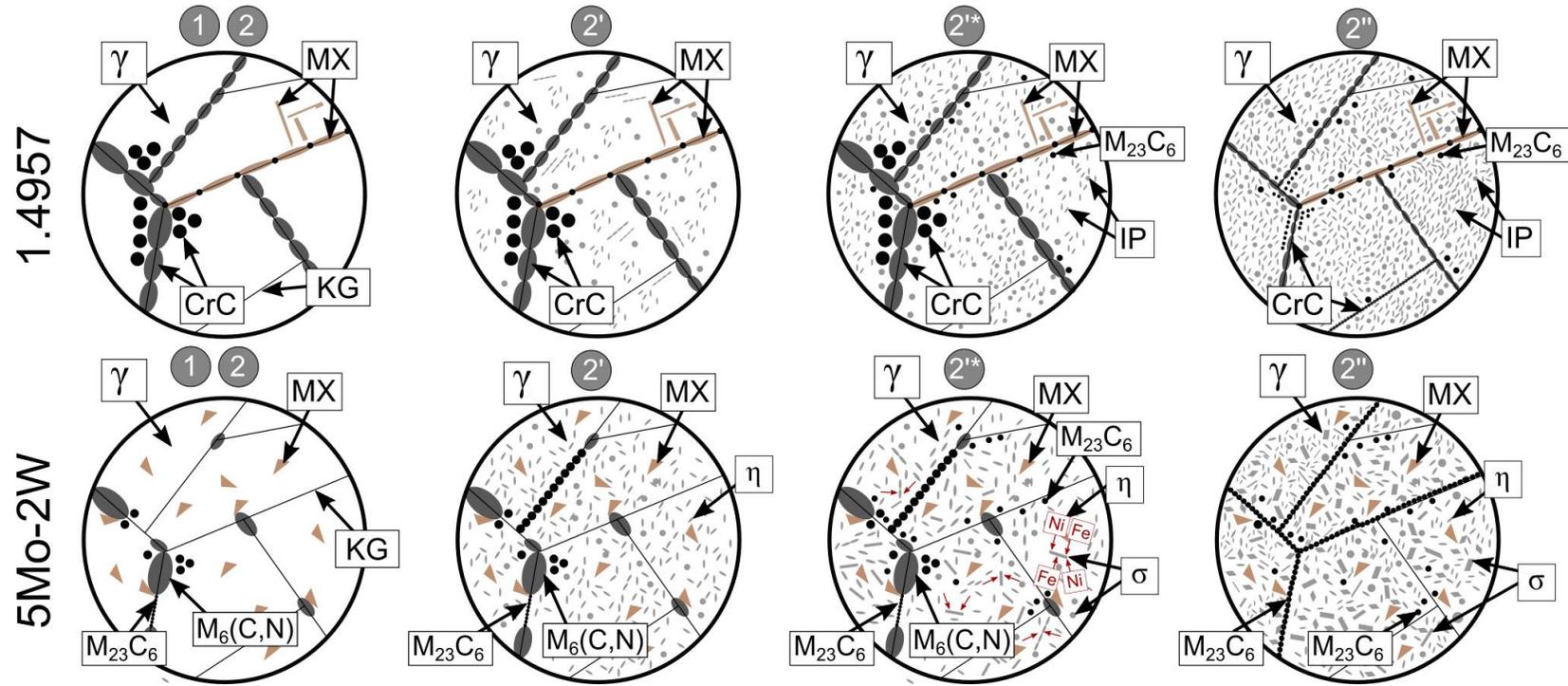


Abbildung 147: Schematische Darstellung der Mikrostrukturentwicklung in den Stählen 1.4957 und 5Mo-2W während des Auslagerns gemäß Abbildung 146; 1): LG, 2') 700°C bzw. 750°C/24 h/AC, 820 °C/4 h/AC (disperse Verteilung der Laves-Phase), 2'*) 820 °C/72 h (Koexistenz von σ + η), 2'') 820 °C/4 h + 750 °C/1000 h/AC (Vermehrte Bildung von IP (η, μ) im Stahl 1.4957 und Vergrößerung der σ -Phase zu Platten im Stahl 5Mo-2W); γ^* kennzeichnet die an LE übersättigte austenitische Matrix; die roten Pfeile kennzeichnen die Eindiffusion von Fe und Ni in die σ -Phase.

Literaturverzeichnis

- [1] UNITED NATIONS TREATY COLLECTIONS: *Paris Agreement: No. 54113*, 12.12.2015
- [2] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND NUKLEARE SICHERHEIT: *Klimaschutzplan 2050: Klimaschutzpolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung: 2. Auflage*, Berlin, November 2016
- [3] BUNDESREGIERUNG: *Eckpunkte für das Klimaschutzprogramm 2030: Fassung nach dem Klimakabinett*, Berlin, 2019
- [4] SCHLEUSSNER, C.-F. u. a.: „Science and policy characteristics of the Paris Agreement temperature goal“, in: *Nature Climate Change* 6 (9) (2016), S. 827–835
- [5] FALKNER, R.: „The Paris Agreement and the new logic of international climate politics“, in: *International Affairs* 92 (5) (2016), S. 1107–1125
- [6] LANGNISS, O. und PEHNT, M.: *Energie im Wandel: Politik, Technik und Szenarien einer nachhaltigen Energiewirtschaft*, Springer-Verlag, 2013, ISBN: 978-3-642-56592-2
- [7] PURR, K., FUTTERLIEB, M. und KLINGEL, M.: *Erneuerbare Energien für ein treibhausgasneutrales Deutschland: Politikpapier zur RESCUE-Studie*, Dessau-Roßlau, November 2019, URL: www.umweltbundesamt.de
- [8] BUNDESMINISTERIUM FÜR BILDUNG UND FORSCHUNG: *Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft: Artikelnummer: 31294*, Bonn, Juni 2018
- [9] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE u. a.: *Elektromobilität: Weiterer Marktaufbau für E-Fahrzeuge*, Berlin, 15.06.2015
- [10] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND TECHNOLOGIE u. a.: *Regierungsprogramm: Elektromobilität*, Rostock, Mai 2011
- [11] DEUTSCHE ROHSTOFFAGENTUR (DERA) IN DER BUNDESANSTALT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN UND ROHSTOFFE: *Rohstoffrisikobewertung - Kobalt*, Berlin: Deutsche Rohstoffagentur (DERA) in der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Februar 2018, ISBN: 978-3-943566-49-9
- [12] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE: *Rohstoffstrategie der Bundesregierung: Sicherung einer nachhaltigen Rohstoffversorgung Deutschlands mit nichtenergetischen mineralischen Rohstoffen*, Berlin, Dezember 2019
- [13] EUROPÄISCHER RAT: *Schlussfolgerungen zur Strategie Europa 2020: Tagung am 17. Juni 2010: EUCO 13/10*, Brüssel

- [14] EUROPÄISCHE KOMMISSION: *Mitteilung der Kommission an den Rat, das Europäische Parlament, den Europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen: über die Überprüfung der Liste kritischer Rohstoffe für die EU und die Umsetzung der Rohstoffinitiative: SWD(2014)171*, 20.05.2014, 2014
- [15] BUNDESREGIERUNG: *Deutsche Nachhaltigkeitsstrategie: Neuauflage 2016*, Berlin, 11.01.2017
- [16] EUROPEAN COMMISSION: *Methodology for Establishing the EU List of Critical Raw Materials: Guidelines*, ISBN: 978-92-79-68051-9
- [17] EUROPÄISCHE KOMMISSION: *Mitteilung der Kommission an den Rat, das Europäische Parlament, den Europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen: Thematische Strategie für eine nachhaltige Nutzung natürlicher Ressourcen: KOM(2005)670*, 21.12.2005, 2005
- [18] EUROPÄISCHE KOMMISSION: *Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials*, 16.06.2010, 2010
- [19] EUROPÄISCHE KOMMISSION: *Raw materials scoreboard 2018: European innovation partnership on raw materials*, Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2018, ISBN: 978-92-79-89745-0
- [20] EUROPEAN COMMISSION: *Study on the review of the list of Critical Raw Materials: Criticality Assessments: Final Report*, June 2017, 2017, ISBN: 978-92-79-47937-3
- [21] BERNS, H., Hrsg.: *Hartlegierungen und Hartverbundwerkstoffe: Gefüge, Eigenschaften, Bearbeitung, Anwendung*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1998, ISBN: 978-3-642-51506-4
- [22] VOHR, H. W.: *Toxikologie: Band 2 - Toxikologie der Stoffe*, Wiley, 2012, ISBN: 978-3-527-66005-6
- [23] DAS EUROPÄISCHE PARLAMENT UND DER RAT DER EUROPÄISCHEN UNION: *Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Chemikalienagentur, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG und 2000/21/EWG der Kommission: Verordnung (EG) Nr. 1907/2006*
- [24] SEIDLER, C.: *Kobaltförderung im Kongo: Hier sterben Menschen für unsere Akkus*, 17.10.2019, URL: <https://www.spiegel.de/wissenschaft/mensch/kobalt-aus-dem-kongo-hier-sterben-menschen-fuer-unsere-e-autos-a-1291533.html>
- [25] BERNS, H. und THEISEN, W.: *Eisenwerkstoffe: Stahl und Gusseisen*, 4. bearbeitete Auflage, Berlin-Heidelberg: Springer, 2008, ISBN: 978-3-540-79955-9
- [26] DAVIS, J. R.: *Heat-Resistant Materials*, ASM specialty handbook, Materials Park, OH, USA: ASM International, 1997, ISBN: 0-87170-596-6

- [27] BÜRCEL, R., JÜRGEN MAIER, H. und NIENDORF, T.: *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen*, 4., überarb. Auflage, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2011, ISBN: 978-3-834-81388-6
- [28] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: *DIN EN 10302:2008-06: Warmfeste Stähle, Nickel- und Cobaltlegierungen*, Berlin, Juni 2008
- [29] CAMPBELL, J.: *Complete casting handbook: Metal casting processes, metallurgy, techniques and design*, 1. ed., Oxford: Butterworth-Heinemann, 2011, ISBN: 978-1-856-17809-9
- [30] DAVIS, J. R.: *Stainless steels*, 2. printing, ASM specialty handbook, Materials Park, OH, USA: ASM International, 1996, ISBN: 0-87170-503-6
- [31] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: *DIN EN 10088-3: Nichtrostende Stähle - Teil 3: Technische Lieferbedingungen für Halbzeug, Stäbe, Walzdraht, gezogenen Draht, Profil und Blankstahlerzeugnisse aus korrosionsbeständigen Stählen für allgemeine Verwendung*, Berlin, 12-2014
- [32] KAESCHE, H.: *Die Korrosion der Metalle*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, ISBN: 978-3-642-18427-7
- [33] BERNS, H.: „Increasing the wear resistance of stainless steels“, in: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 38 (6) (2007), S. 464–472
- [34] BERNS, H. u. a.: „Steigerung der Härte nichtrostender martensitischer Stähle“, in: *HTM Härtereitechnische Mitteilungen* 59 (2) (2004), S. 87–97
- [35] 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
- [36] 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
- [37] BARLOW, L. D. und DU TOIT, M.: „Effect of Austenitizing 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
- [38] CHAKRABORTY, G. u. a.: „Effect of Delta Ferrite on Microstructure and Mechanical Properties of High-Chromium Martensitic Steel“, in: *Journal of Materials Engineering and Performance* 28 (2) (2019), S. 876–885
- [39] ANDERKO, K., SCHÄFER, L. und MATERNA-MORRIS, E.: „Effect of the δ -ferrite phase on the impact properties of martensitic chromium steels“, in: *Journal of Nuclear Materials* 179-181 (1991), S. 492–495
- [40] SCHÄFER, L.: „Influence of delta ferrite and dendritic carbides on the impact and tensile properties of a martensitic chromium steel“, in: *Journal of Nuclear Materials* 258-263 (1998), S. 1336–1339
- [41] WEISSBACH, W., DAHMS, M. und JAROSCHEK, C.: *Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*, 19. überarb. Auflage, Wiesbaden: Springer Vieweg, 2015, ISBN: 978-3-658-03919-6

- [42] BACH, V. u. a.: *Messung von Ressourceneffizienz mit der ESSENZ-Methode: Integrierte Methode zur ganzheitlichen Bewertung*, Springer, 2016, ISBN: 978-3-662-49264-2
- [43] VDI-GESELLSCHAFT ENERGIE UND UMWELT: *VDI 4800 - Ressourceneffizienz: Methodische Grundlagen, Prinzipien und Strategien*, Düsseldorf, Februar 2016
- [44] THONEMANN, N. und SCHUMANN, M.: „Ressourceneffizienz in der Ökobilanz“, in: *uwf (UmweltWirtschaftsForum)* 24 (1) (2016), S. 69–74
- [45] BIEDERMANN, H., VORBACH, S. und POSCH, W.: *Industrial Life Cycle Management: Innovation durch Lebenszyklusdenken*, Rainer Hampp Verlag, 2019, ISBN: 978-3-957-10345-1
- [46] EUROPÄISCHE KOMMISSION: *Mitteilung der Kommission an den Rat, das Europäische Parlament, den Europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen: Fahrplan für ein ressourcenschonendes Europa: KOM(2011)571*, 20.09.2011, 2011
- [47] UMWELTBUNDESAMT: *Deutsches Ressourceneffizienzprogramm (ProgRess): Programm zur nachhaltigen Nutzung und zum Schutz der natürlichen Ressourcen*, Berlin, 2015
- [48] WACKER, H. und BLANK, J.: *Einführung in die Theorie erschöpfbarer natürlicher Ressourcen*, Berlin, Boston: De Gruyter, 1999, ISBN: 978-3-486-79540-0
- [49] SACHVERSTÄNDIGENRAT FÜR UMWELTFRAGEN: *Für eine entschlossene Umweltpolitik in Deutschland und Europa: Umweltgutachten 2020*, Berlin, 2020, ISBN: 978-3-947370-16-0
- [50] ASHBY, M. F., BALAS FERRER, D. und CORAL SEGALAS, J.: *Materials and sustainable development*, Amsterdam u. a.: Elsevier, 2016, ISBN: 978-0-08-100176-9
- [51] HANKEL, J., JÄGER, S. und WEBER, S.: „Development of a recycling strategy for grinding sludge using supersolidus liquid phase sintering“, in: *Journal of Cleaner Production* 263 (2020), S. 121501
- [52] RITTHOFF, M., ROHN, H. und LIEDTKE, C.: *Calculating MIPS: Resource productivity of products and services*, 2002, ISBN: 3-929944-56-1e
- [53] VDI-GESELLSCHAFT ENERGIE UND UMWELT: *VDI 4600 - Kumulierter Energieaufwand (KEA): Begriffe, Berechnungsmethoden*, Düsseldorf, Januar 2012
- [54] HUYSMAN, S. u. a.: „Toward a systematized framework for resource efficiency indicators“, in: *Resources, Conservation and Recycling* 95 (2015), S. 68–76
- [55] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: *DIN EN ISO 14044:2006: Umweltmanagement, Ökobilanz, Anforderungen und Anleitungen*, Berlin, Juli 2006
- [56] BUIJS, B., SIEVERS, H. und TERCERO ESPINOZA, L. A.: „Limits to the critical raw materials approach“, in: *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Waste and Resource Management* 165 (4) (2012), S. 201–208
- [57] BLENGINI, G. A. u. a.: „EU methodology for critical raw materials assessment: Policy needs and proposed solutions for incremental improvements“, in: *Resources Policy* 53 (2017), S. 12–19
- [58] TKACZYK, A. H. u. a.: „Sustainability evaluation of essential critical raw materials: cobalt, niobium, tungsten and rare earth elements“, in: *Journal of Physics D: Applied Physics* 51 (20) (2018), S. 203001

- [59] BROWN, T. J. u. a.: *World Mineral Production 2012-16*, World Mineral Statistics, Nottingham, UK: British Geological Survey, 2018, ISBN: 978-0-85272-882-6
- [60] BASTIAN, D. u. a.: *DERA-Rohstoffliste 2019: Angebotskonzentration bei mineralischen Rohstoffen und Zwischenprodukten - potenzielle Preis- und Lieferrisiken*, Berlin, Januar 2019
- [61] NATIONAL RESEARCH COUNCIL: *Minerals, Critical Minerals, and the U.S. Economy*, Washington, DC: National Academies Press, 2008, ISBN: 978-0-3091-1282-6
- [62] EUROPEAN COMMISSION: *Study on the review of the list of Critical Raw Materials: Critical Raw Materials Factsheets*, June 2017, 2017, ISBN: 978-92-79-72119-9
- [63] HORNBOGEN, E.: *Werkstoffe: Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen*, 7. neu bearb. und ergänzte Auflage, Springer-Lehrbuch, Berlin und Heidelberg: Springer-Verlag, 2002, ISBN: 978-3-540-43801-4
- [64] GOTTSTEIN, G.: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, 3. Auflage, Springer-Lehrbuch, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007, ISBN: 978-3-540-71104-9
- [65] SAHM, P. R., EGRY, I. und VOLKMANN, T.: *Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen: Eine Einführung in die Physik und Technologie flüssiger und fester Metalle*, Springer Berlin Heidelberg, 2013, ISBN: 978-3-642-58523-4
- [66] DURAND-CHARRE, M.: *Microstructure of Steels and Cast Irons*, Engineering Materials and Processes, Springer Berlin Heidelberg, 2004, ISBN: 978-3-662-08729-9
- [67] SCHEIL, E.: „Bemerkungen zur Schichtkristallbildung“, in: *Zeitschrift fuer Metallkunde* 34 (3) (1942), S. 70–72
- [68] PREDEL, B.: *Heterogene Gleichgewichte: Grundlagen und Anwendungen*, Steinkopff, 2013, ISBN: 978-3-64285-320-3
- [69] PLÖCKINGER, E., STRAUBE, H. und LEITNER, F.: *Die Edeltahlerzeugung: Schmelzen, Gießen, Prüfen*, Springer Vienna, 1965, ISBN: 978-3-7091-8129-4
- [70] GHOSH, G. und OLSON, G. B.: „Computational thermodynamics and the kinetics of martensitic transformation“, in: *Journal of Phase Equilibria* 22 (3) (2001), S. 199–207
- [71] BERNS, H.: *Stahlkunde für Ingenieure: Gefüge, Eigenschaften, Anwendungen*, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1991, ISBN: 978-3-662-10012-7
- [72] SCHMITT-THOMAS, K. G.: *Metallkunde für das Maschinenwesen: Band II: Gleichgewichts- und Ungleichgewichtszustände*, Springer Berlin Heidelberg, 2013, ISBN: 978-3-642-93405-6
- [73] SMITH, R. u. a.: „Development of a gall-resistant stainless-steel hardfacing alloy“, in: *Materials & Design* 143 (2018), S. 38–48
- [74] GOTTSTEIN, G.: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Physikalische Grundlagen*, 4. neu bearb. Auflage, Springer-Lehrbuch, Berlin: Springer Vieweg, 2014, ISBN: 978-3-642-36602-4
- [75] FLEMINGS, M. C.: „Solidification processing“, in: *Metallurgical Transactions* 5 (10) (1974), S. 2121–2134
- [76] STEFANESCU, D. M.: *Science and Engineering of Casting Solidification*, Second Edition, Springer Science+Business Media, LLC: Springer, 2009, ISBN: 978-0-387-74612-8

- [77] CLYNE, T. W. und KURZ, W.: „Solute redistribution during solidification with rapid solid state diffusion“, in: *Metallurgical Transactions A* 12 (6) (1981), S. 965–971
- [78] OHNAKA, I.: „Mathematical analysis of solute redistribution during solidification with diffusion in solid phase“, in: *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* 26 (12) (1986), S. 1045–1051
- [79] WON, Y.-M. und THOMAS, B. G.: „Simple model of microsegregation during solidification of steels“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 32 (7) (2001), S. 1755–1767
- [80] ANDERSSON, J.-O. u. a.: „Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science“, in: *Calphad* 26 (2) (2002), S. 273–312
- [81] KOZESCHNIK, E.: „A scheil-gulliver model with back-diffusion applied to the microsegregation of chromium in Fe-Cr-C alloys“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 31 (6) (2000), S. 1682–1684
- [82] KOZESCHNIK, E., RINDLER, W. und BUCHMAYR, B.: „Scheil–Gulliver simulation with partial redistribution of fast diffusers and simultaneous solid–solid phase transformations“, in: *International Journal of Materials Research* 98 (9) (2007), S. 826–831
- [83] CHEN, Q. und SUNDMAN, B.: „Modeling of thermodynamic properties for Bcc, Fcc, liquid, and amorphous iron“, in: *Journal of Phase Equilibria* 22 (6) (2001), S. 631–644
- [84] CHEN, Q. und SUNDMAN, B.: „Computation of Partial Equilibrium Solidification with Complete Interstitial and Negligible Substitutional Solute Back Diffusion“, in: *Materials Transactions* 43 (3) (2002), S. 551–559
- [85] SCHAFFNIT, P. u. a.: „A Scheil–Gulliver model dedicated to the solidification of steel“, in: *Calphad* 48 (2015), S. 184–188
- [86] BORGSTAM, A. u. a.: „DICTRA, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys“, in: *Journal of Phase Equilibria* 21 (3) (2000), S. 269–280
- [87] HEUMANN, T.: *Über die Beeinflussung der Passivierbarkeit aktiver Metalle durch Zulegieren von Chrom und Nickel*, Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, VS Verlag für Sozialwissenschaften, 2013, ISBN: 978-3-663-05129-9
- [88] KURZWEIL, P., FRENZEL, B. und GEBHARD, F.: *Physik Formelsammlung: Für Ingenieure und Naturwissenschaftler*, Vieweg+Teubner Verlag, 2008, ISBN: 978-3-8348-0251-4
- [89] SCHUMANN, H. und OETTEL, H.: *Metallografie*, Wiley, 2005, ISBN: 978-3-52730679-4
- [90] STÜDEMANN, H.: *Die Gebrauchseigenschaften des Stahls X45CrMoV15 bei der Verwendung als Messerstahl und sein Verhalten bei der Warmformgebung Vergleich zwischen den beiden Messerstählen X45CrMoV15 und X40Cr13*, VS Verlag für Sozialwissenschaften, 2013, ISBN: 978-3-322-87845-8
- [91] DÖRRENBURG EDELSTAHL GMBH: *Werkstoffdatenblatt 1.4125 (X105CrMo17): DE 4125*
- [92] HSM HOCHLEISTUNGSWERKSTOFFE: *Werkstoffdatenblatt 1.4112 (X90CrMoV18)*
- [93] ROSEMANN, P. u. a.: „Einfluss der Wärmebehandlung auf die Korrosionsbeständigkeit von Schneidwaren“, in: *HTM Journal of Heat Treatment and Materials* 72 (2) (2017), S. 87–98

- [94] HEISS, R.: *Lebensmitteltechnologie: Biotechnologische, chemische, mechanische und thermische Verfahren der Lebensmittelverarbeitung*, Springer Berlin Heidelberg, 2013, ISBN: 978-3-662-01040-2
- [95] BERNS, H.: „High Nitrogen Steels. Manufacture and Application of High Nitrogen Steels“, in: *ISIJ International* 36 (7) (1996), S. 909–914
- [96] SEIFERT, M. u. a.: „New Developments in Martensitic Stainless Steels Containing C + N“, in: *SRI (steel research international)* 86 (12) (2015), S. 1508–1516
- [97] SEIFERT, M.: „Stickstoffhaltige nichtrostende Stähle: Entwicklung, Charakterisierung und großtechnische Umsetzung“, Dissertation, Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 2015, ISBN: 978-3-943063-22-6
- [98] BHADESHIA, H. K. D. H. und HONEYCOMBE, R. W. K.: *Steels: Microstructure and Properties*, 4th Edition, Oxford, UK: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2017, ISBN: 978-0-08-100270-4
- [99] GAVRILJUK, V. G. und BERNS, H.: *High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications*, Engineering Materials, Berlin und Heidelberg: Springer, 1999, ISBN: 978-3-642-08567-3
- [100] BHADESHIA, H. K. D. H. und HONEYCOMBE, R. W. K., Hrsg.: *Steels: Microstructure and properties*, 3rd Edition, Amsterdam: Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2006, ISBN: 978-0-750-68084-4
- [101] CARROUGE, D., BHADESHIA, H. und WOOLLIN, P.: „Effect of δ -ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones“, in: *Science and Technology of Welding and Joining* 9 (5) (2004), S. 377–389
- [102] WANG, P. u. a.: „Effect of delta ferrite on impact properties of low carbon 13Cr–4Ni martensitic stainless steel“, in: *Materials Science and Engineering: A* 527 (13-14) (2010), S. 3210–3216
- [103] KRAACK, M., BÖHNI, H. und MUSTER, W.: „Influence of Molybdenum on the Corrosion Properties of Sputter-Deposited Stainless Steel Films“, in: *Materials Science Forum* 192-194 (1995), S. 165–176
- [104] WANKLYN, J. N.: „The role of molybdenum in the crevice corrosion of stainless steels“, in: *Corrosion Science* 21 (3) (1981), S. 211–225
- [105] NEWMAN, R. C.: „The dissolution and passivation kinetics of stainless alloys containing molybdenum—1. Coulometric studies of Fe-Cr and Fe-Cr-Mo alloys“, in: *Corrosion Science* 25 (5) (1985), S. 331–339
- [106] NEWMAN, R. C.: „The dissolution and passivation kinetics of stainless alloys containing molybdenum—II. Dissolution kinetics in artificial pits“, in: *Corrosion Science* 25 (5) (1985), S. 341–350
- [107] SOLTIS, J.: „Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials – Review“, in: *Corrosion Science* 90 (2015), S. 5–22
- [108] CLAYTON, C. R. und LU, Y. C.: „A bipolar model of the passivity of stainless steels—III. The mechanism of MoO₄²⁻ formation and incorporation“, in: *Corrosion Science* 29 (7) (1989), S. 881–898

- [109] OGAWA, H. u. a.: „Auger Electron Spectroscopic and Electrochemical Analysis of the Effect of Alloying Elements on the Passivation Behavior of Stainless Steels“, in: *CORROSION* 34 (2) (1978), S. 52–60
- [110] SATO, T.-O., NISHIZAWA, T. und TAMAKI, K.: „Carbides in Molybdenum Steels“, in: *Transactions of the Japan Institute of Metals* 3 (4) (1962), S. 196–202
- [111] WOODHEAD, J. H. und QUARRELL, A. G.: „The role of carbides in low-alloy creep-resisting steels“, in: *Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion* 17 (7) (1966), S. 639
- [112] FISCHMEISTER, H. F., KARAGÖZ, S. und ANDRÉN, H. O.: „An atom probe study of secondary hardening in high speed steels“, in: *Acta Metallurgica* 36 (4) (1988), S. 817–825
- [113] SKOBIR, D. A. u. a.: „Effect of tempering on the chemical and phase composition of MxCy precipitates in low carbon chromium-molybdenum-vanadium steel“, in: *Zeitschrift für Metallkunde* 95 (11) (2004), S. 1020–1024
- [114] PECKNER, D. und BERNSTEIN, I. M.: *Handbook of stainless steels*, New York, NY: McGraw-Hill, 1977, ISBN: 007049147X
- [115] HERBSLEB, G.: „Der Einfluß von Legierungselementen auf das Passivierungsverhalten nichtrostender Stähle“, in: *VDI-Zeitschrift* 123 (12) (1981), S. 505–511
- [116] OLSSON, C.-O. und LANDOLT, D.: „Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth“, in: *Electrochimica Acta* 48 (9) (2003), S. 1093–1104
- [117] FRIEDRICH, C. u. a.: „Datensammlung zu Hartstoffeigenschaften“, in: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 28 (2) (1997), S. 59–76
- [118] THEISEN, W., SIEBERT, S. und HUTH, S.: „Wear Resistant Steels and Casting Alloys containing Niobium Carbide“, in: *steel research international* 78 (12) (2007), S. 921–928
- [119] KRASOKHA, N. und BERNS, H.: „Study on nitrogen in martensitic stainless steels“, in: *HTM Journal of Heat Treatment and Materials* 66 (3) (2011), S. 150–164
- [120] BERNS, H., KRASOKHA, N. und SEIFERT, M.: „Nitrogen and Ausforming to Improve Stainless Martensitic Steels“, in: *steel research international* 85 (7) (2014), S. 1200–1208
- [121] TRUMAN, J. E., COLEMAN, M. J. und PIRT, K. R.: „Note on the Influence of Nitrogen Content on the Resistance to Pitting Corrosion of Stainless Steels“, in: *British Corrosion Journal* 12 (4) (1977), S. 236–238
- [122] GRABKE, H. J.: „High Nitrogen Steels. The Role of Nitrogen in the Corrosion of Iron and Steels“, in: *ISIJ International* 36 (7) (1996), S. 777–786
- [123] QI, X., MAO, H. und YANG, Y.: „Corrosion behavior of nitrogen alloyed martensitic stainless steel in chloride containing solutions“, in: *Corrosion Science* 120 (2017), S. 90–98
- [124] GÜMPEL, P. und MICHEL, E.: „Über den Einfluß der Elemente Silicium und Stickstoff auf einige Eigenschaften von austenitischen chemisch beständigen Stählen“, in: *Thyssen Edelstahl Technische Berichte* 12 (2) (1986), S. 181–189
- [125] GÜMPEL, P.: *Rostfreie Stähle: Grundwissen, Konstruktions- und Verarbeitungshinweise*, expert-Verlag, 2008, ISBN: 978-3-8169-2689-4

- [126] 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
- [127] CLYNE, T. W., WOLF, M. und KURZ, W.: „The effect of melt composition on solidification cracking of steel, with particular reference to continuous casting“, in: *Metallurgical Transactions B* 13 (2) (1982), S. 259–266
- [128] SCHAEFFLER, A. L.: „Constitution diagram for stainless steel weld metal“, in: *Metal Progress* 56 (11) (680-680B) (1949)
- [129] OLSEN, D. L.: „Prediction of austenitic weld metal microstructure and properties“, in: *Welding Research Supplement* (1985), S. 281–295
- [130] DELONG, W. T. und REID, JR., H. F.: „Properties of austenitic chromium in austenitic chromium-manganese stainless steel weld metal“, in: *Welding Journal* 37 (1) (1957), S. 1–8
- [131] SIEVERTS, A.: „Die Absorption von Stickstoff durch Eisen“, in: *Zeitschrift für physikalische Chemie* A155 (1931), S. 299–313
- [132] SIEVERTS, A. und ZAPF, G.: „Die Löslichkeit von Wasserstoff, Deuterium und Stickstoff in Eisen“, in: *Zeitschrift für physikalische Chemie* A183 (1938), S. 19–37
- [133] BERNS, H. und SIEBERT, S.: „High Nitrogen Austenitic Cases in Stainless Steels“, in: *ISIJ International* 36 (7) (1996), S. 927–931
- [134] RIEDNER, S., NABIRAN, N. und BERNS, H.: „Stainless austenitic steel with 0.85 mass% C+N for castings“, in: *MISIS - Proceedings of 10-th International Conference on High Nitrogen Steels* (2009)
- [135] BERNS, H., GAVRILJUK, V. und SHANINA, B.: „Intensive Interstitial Strengthening of Stainless Steels“, in: *Advanced Engineering Materials* 10 (12) (2008), S. 1083–1093
- [136] BERNS, H.: „Nitrogen martensite, fundamentals and applications“, in: *HTM (Härtereitechnische Mitteilungen)* 1 (55) (2000), S. 8–14
- [137] TROJAHN, W. u. a.: „Progress in Bearing Performance of Advanced Nitrogen Alloyed Stainless Steel, Cronidur 30“, in: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 30 (10) (1999), S. 605–611
- [138] SATIR-KOLORZ, A. H. und FEICHTINGER, H.: „On the solubility of nitrogen in liquid iron and steel alloys using elevated pressure“, in: *Zeitschrift fuer Metallkunde* 82 (2) (1991), S. 689–697
- [139] FEICHTINGER, H. und STEIN, G.: „Melting of High Nitrogen Steels“, in: *Materials Science Forum* 318-320 (1999), S. 261–270
- [140] STEIN, G. und HUCKLENBROICH, I.: „Manufacturing and Applications of High Nitrogen Steels“, in: *Materials and Manufacturing Processes* 19 (1) (2004), S. 7–17
- [141] SIMMONS, J. W.: „Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels“, in: *Materials Science and Engineering: A* 207 (2) (1996), S. 159–169
- [142] GAVRILJUK, V. G. und BERNS, H.: „High Nitrogen Steels. Nitrogen in Iron and Steel“, in: *ISIJ International* 36 (7) (1996), S. 738–745
- [143] KRASOKHA, N. und BERNS, H.: „Konzept zur Verbesserung der Meerwasserbeständigkeit von Wälzlagerstahl“, in: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 44 (6) (2013), S. 547–554

- [144] BLECK, W. und MOELLER, E.: *Handbuch Stahl: Auswahl, Verarbeitung, Anwendung*, Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2017, ISBN: 978-3-446-44962-6
- [145] DÖRRENBURG EDELSTAHL GMBH: *Datenblatt 1.4034 (X46Cr13)*, hrsg. von DÖRRENBURG EDELSTAHL GMBH, 2017, URL: www.doerrenberg.de
- [146] DÖRRENBURG EDELSTAHL GMBH: *Datenblatt 1.4112 (X90CrMoV18)*, hrsg. von DÖRRENBURG EDELSTAHL GMBH, 2017, URL: www.doerrenberg.de
- [147] DÖRRENBURG EDELSTAHL GMBH: *Datenblatt 1.4122 (X39CrMo17-1)*, hrsg. von DÖRRENBURG EDELSTAHL GMBH, 2017, URL: www.doerrenberg.de
- [148] BERNS, H.: „Die Bedeutung der t 10/7 -Zeit für die Wärmebehandlung hochlegierter Stähle“, in: *HTM Journal of Heat Treatment and Materials* 65 (4) (2010), S. 182–188
- [149] OLSON, G. B. und OWEN, W. S., Hrsg.: *Martensite: A tribute to Morris Cohen*, 2. printing, Materials Park, Ohio: ASM International, 1992, ISBN: 087170434X
- [150] RUGE, J. und WOHLFAHRT, H.: *Technologie der Werkstoffe: Für Studenten des Maschinenbaus und Bauingenieurwesens, der Verfahrenstechnik und der Werkstoffkunde*, 6. Auflage, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2001, ISBN: 978-3-528-53021-1
- [151] 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
- [152] BERGMANN, W.: *Werkstofftechnik 1: Struktureller Aufbau von Werkstoffen, Metallische Werkstoffe, Polymerwerkstoffe, Nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe*, 6. bearb. Aufl., 2008, ISBN: 978-3-446-41338-2
- [153] 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
- [154] SHERBY, O. D. u. a.: „Revisiting the Structure of Martensite in Iron-Carbon Steels“, in: *Materials Transactions* Vol. 49 (9) (2008), S. 2016–2027
- [155] 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
- [156] SEIDEL, W. W. und HAHN, F.: *Werkstofftechnik: Werkstoffe - Eigenschaften - Prüfung - Anwendung*, 11. aktualisierte Auflage, München: Hanser, 2018, ISBN: 978-3-446-45688-4
- [157] TOTTEN, G. E., Hrsg.: *Steel heat treatment handbook*, 2. ed., Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2007, ISBN: 978-0-849-38455-4
- [158] 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
- [159] PEET, M.: „Prediction of martensite start temperature“, in: *Materials Science and Technology* 31 (11) (2015), S. 1370–1375
- [160] SEIFERT, M. und THEISEN, W.: „Modeling Hardenable Stainless Steels Using Calculated Martensite Start Temperatures in Thermodynamic Equilibrium Calculations“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 47 (12) (2016), S. 5953–5959

- [161] VAN GEN HASSEND, F. und WEBER, S.: „Influence of Chemical Inhomogeneities on Local Phase Stabilities and Material Properties in Cast Martensitic Stainless Steel“, in: *SRI (steel research international)* 6 (2019), S. 1900481
- [162] GHOSH, G. und OLSON, G. B.: „Kinetics of f.c.c. → b.c.c. heterogeneous martensitic nucleation—I. The critical driving force for athermal nucleation“, in: *Acta Metallurgica et Materialia* 42 (10) (1994), S. 3361–3370
- [163] GHOSH, G. und OLSON, G. B.: „Kinetics of f.c.c. → b.c.c. heterogeneous martensitic nucleation—II. Thermal activation“, in: *Acta Metallurgica et Materialia* 42 (10) (1994), S. 3371–3379
- [164] WEBER, S.: „Gefügedesign hochlegierter Stähle unter Berücksichtigung werkstofftechnischer Aspekte“, Habilitation, Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 2013, ISBN: 978-3-94063-13-4
- [165] GHOSH, A.: „Segregation in cast products“, in: *Sadhana* 26 (1-2) (2001), S. 5–24
- [166] THERMO-CALC: *TC-Toolbox for Matlab - Version 6: Programmers Guide*, hrsg. von THERMO-CALC, Stockholm, Sweden
- [167] STORMVINTER, A., BORGSTAM, A. und ÅGREN, J.: „Thermodynamically Based Prediction of the Martensite Start Temperature for Commercial Steels“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 43 (10) (2012), S. 3870–3879
- [168] ZHANG, R. u. a.: „Prediction of Martensite Start Temperature for Lightweight Fe-Mn-Al-C Steels“, in: *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 39 (5) (2018), S. 476–489
- [169] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: *DIN 50 900: Begriffe der Korrosion, Teil 1: Allgemeine Begriffe. Grundlagen und Ziele der Begriffsnorm - Ein Rückblick nach fünfjährigem Bestehen dieser Norm*, Berlin, 1981
- [170] POURBAIX, M. und STAEHLE, R. W.: „Corrosion and Protection of Iron and Steel“, in: *Lectures on Electrochemical Corrosion*, hrsg. von POURBAIX, M. und STAEHLE, R. W., Boston, MA: Springer US, 1973, S. 201–295, ISBN: 978-1-4684-1808-8
- [171] KUNZE, E.: *Korrosion und Korrosionsschutz: Band 1: Einführung und wissenschaftliche Grundlagen*, Weinheim: Wiley-VCH Verl., 2001, ISBN: 3-527-29994-7
- [172] TOSTMANN, K.-H.: *Korrosion: Ursachen und Vermeidung*, Weinheim: Wiley, 2000, ISBN: 978-3-527-30203-1
- [173] WENDLER-KALSCH, E. und GRÄFEN, H.: *Korrosionsschadenkunde*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2012, ISBN: 978-3-642-30431-6
- [174] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: *DIN EN ISO 8044:2015: Korrosion von Metallen und Legierungen - Grundbegriffe*, Berlin, Dezember 2015
- [175] FRANKEL, G. S.: „Pitting Corrosion of Metals“, in: *Journal of The Electrochemical Society* 145 (6) (1998), S. 2186
- [176] LORENZ, K. und MEDAWAR, G.: „Über das Korrosionsverhalten austenitischer Chrom-, Nickel- (Molybdän) Stähle mit und ohne Stickstoffzusatz unter besonderer Berücksichtigung ihrer Beanspruchbarkeit in chloridhaltiger Lösungen“, in: *Thyssenforschung* 1 (1969), S. 97–108

- [177] JARGELIUS-PETTERSSON, R. F. A.: „The influence of N, Mo and Mn on the microstructure and corrosion resistance of austenitic stainless steels“, Dissertation, Stockholm, 1998
- [178] KIM, Y. S.: „Synergistic Effect of Nitrogen and Molybdenum on Localized Corrosion of Stainless Steels“, in: *Corrosion Science and Technology* 9 (1) (2010), S. 20–28
- [179] OLSSON, C.-O. A.: „The influence of nitrogen and molybdenum on passive films formed on the austenoferritic stainless steel 2205 studied by AES and XPS“, in: *Corrosion Science* 37 (3) (1995), S. 467–479
- [180] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: *DIN 50 320: Verschleiß - Begriffe, Systemanalyse von Verschleißvorgängen, Gliederung des Verschleißgebietes*, Berlin, Dezember 1979
- [181] CZICHOS, H. und HABIG, K.-H., Hrsg.: *Tribologie-Handbuch: Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik*, 4., vollst. überarb. u. erw. Aufl., Wiesbaden: Springer Vieweg, 2015, ISBN: 978-3-8348-1810-2
- [182] ZUM GAHR, K.-H.: *Microstructure and Wear of Materials*, 1st Edition, Elsevier, 1987, ISBN: 9780080875743
- [183] SOMMER, K., SCHÖFER, J. und HEINZ, R.: *Verschleiß metallischer Werkstoffe: Erscheinungsformen sicher beurteilen*, 3., neu bearbeitete Auflage, Wiesbaden, Germany: Springer Vieweg, 2018, ISBN: 978-3-658-17851-2
- [184] DONACHIE, M. J. und DONACHIE, S. J.: *Superalloys: A technical guide*, 2. ed., 3. print, Materials Park, Ohio: ASM, 2002, ISBN: 9780871707499
- [185] GEDDES, B., LEON, H. und HUANG, X.: *Superalloys: Alloying and Performance*, Materials Park, OH, USA: ASM International, 2010, ISBN: 978-1-61503-040-8
- [186] VAN BASSHUYSEN, R.: *Natural Gas and Renewable Methane for Powertrains: Future Strategies for a Climate-Neutral Mobility*, Powertrain, Springer International Publishing, 2016, ISBN: 978-3-319-23225-6
- [187] PALMER, A. C. und KING, R. A.: *Subsea Pipeline Engineering*, Knovel Library, PennWell Corporation, 2008, ISBN: 978-1-59370-133-8
- [188] MAIER, H. J., NIENDORF, T. und BÜRCEL, R.: *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen*, 5. überarbeitete und erweiterte Auflage, Wiesbaden: Springer Vieweg, 2015, ISBN: 978-3-658-10590-7
- [189] DAVIS, J. R.: *Alloying: Understanding the Basics*, Materials Park, OH, USA: ASM International, 2001, ISBN: 0-87170-744-6
- [190] RASUL, M., Hrsg.: *Adaptive Gas Path Modeling in Gas Turbine Health Monitoring*, INTECH Open Access Publisher, 2012, ISBN: 978-953-307-952-3
- [191] LAI, G. Y.: *High-Temperature Corrosion and Materials Applications*, Materials Park, OH: ASM International, 2007, ISBN: 978-0-87170-853-3
- [192] BRILL, U.: *Zeitstandverhalten von metallischen Werkstoffen: Leitfaden zur thermisch-mechanischen Beständigkeit von Eisen-, Nickel- und Kobaltlegierungen für Konstrukteure*, 2019, ISBN: 978-3-446-45985-4

- [193] MEVREL, R.: „State of the Art on High Temperature Corrosion Resistant Coatings“, in: *Materials Science and Engineering A* 120 (1989), S. 13–24
- [194] KISHAWY, H. A. und HOSSEINI, A.: *Machining Difficult-to-Cut Materials: Basic Principles and Challenges*, Materials Forming, Machining and Tribology, Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2018, ISBN: 978-3-319-95966-5
- [195] DAVIS, J. R.: *Alloy digest sourcebook: Stainless steels*, 1. print, Materials Park, OH, USA: ASM International, 2000, ISBN: 0-87170-649-0
- [196] SOURMAIL, T.: „Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels“, in: *Materials Science and Technology* 17 (1) (2001), S. 1–14
- [197] ATTARIAN, M. und TAHERI, A. K.: „Microstructural evolution in creep aged of directionally solidified heat resistant HP-Nb steel alloyed with tungsten and nitrogen“, in: *Materials Science and Engineering: A* 659 (2016), S. 104–118
- [198] JUNG, S. u. a.: „Effects of tungsten and molybdenum on high-temperature tensile properties of five heat-resistant austenitic stainless steels“, in: *Materials Science and Engineering: A* 656 (2016), S. 190–199
- [199] ZHANG, Y. und FENG, Q.: „Effects of W on Creep Behaviors of Novel Nb-Bearing Austenitic Heat-Resistant Cast Steels at 1000 °C“, in: *Acta Metall Sin* 53 (9) (2017), S. 1025–1037
- [200] KARAGÖZ, S. und FISCHMEISTER, H. F.: „Niobium-Alloyed high speed steel by powder metallurgy“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 19 (6) (1988), S. 1395–1401
- [201] PADILHA, A. F., MACHADO, I. F. und PLAUT, R. L.: „Microstructures and mechanical properties of Fe–15% Cr–15% Ni austenitic stainless steels containing different levels of niobium additions submitted to various processing stages“, in: *Journal of Materials Processing Technology* 170 (1-2) (2005), S. 89–96
- [202] PADILHA, A. F. und RIOS, P. R.: „Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels“, in: *ISIJ International* 42 (4) (2002), S. 325–327
- [203] CAMPBELL, F. C.: *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*, ASM International, 2008, ISBN: 978-0-87170-867-0
- [204] SHINGLEDECKER, J. P. u. a.: „Creep behavior of a new cast austenitic alloy“, in: *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 84 (1-2) (2007), S. 21–28
- [205] HA, V. T., JUNG, W. S. und SUH, J. Y.: „Improved Creep Behavior of a High Nitrogen Nb-Stabilized 15Cr-15Ni Austenitic Stainless Steel Strengthened by Multiple Nanoprecipitates“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 42 (11) (2011), S. 3378–3385
- [206] RABENSTEINER, G. u. a.: *Welding Metallurgy of Stainless Steels*, Springer Vienna, 2012, ISBN: 978-3-7091-8965-8
- [207] BASU, S. N. und YUREK, G. J.: „Effect of alloy grain size and silicon content on the oxidation of austenitic Fe-Cr-Ni-Mn-Si alloys in pure O₂“, in: *Oxidation of Metals* 36 (3-4) (1991), S. 281–315

- [208] KATO, Y. u. a.: „Effect of Si on Precipitation Behavior of Nb-Laves Phase and Amount of Nb in Solid Solution at Elevated Temperature in High Purity 17%Cr-0.5%Nb Steels“, in: *Materials Transactions* 51 (9) (2010), S. 1531–1535
- [209] YAMAMOTO, Y. u. a.: „Alloying effects on creep and oxidation resistance of austenitic stainless steel alloys employing intermetallic precipitates“, in: *Intermetallics* 16 (3) (2008), S. 453–462
- [210] JIANG, Y. u. a.: „The effect of isothermal aging on microstructure and mechanical behavior of modified 2.5Al alumina-forming austenitic steel“, in: *Materials Science and Engineering: A* 748 (2019), S. 161–172
- [211] PLAUT, R. L. u. a.: „A Short review on wrought austenitic stainless steels at high temperatures: processing, microstructure, properties and performance“, in: *Journal of Nuclear Materials* 10 (4) (2007), S. 453–460
- [212] SIMS, C. T., STOLOFF, N. S. und HAGEL, W. C., Hrsg.: *Superalloys II*, New York: Wiley, 1987, ISBN: 0-47101-147-9
- [213] HSIEH, C.-C. und WU, W.: „Overview of Intermetallic Sigma-Phase Precipitation in Stainless Steels“, in: *ISRN Metallurgy* 2012 (1) (2012), S. 1–16
- [214] PERRON, A. u. a.: „Understanding sigma-phase precipitation in a stabilized austenitic stainless steel (316Nb) through complementary CALPHAD-based and experimental investigations“, in: *Acta Materialia* 79 (2014), S. 16–29
- [215] WARREN, A. D. u. a.: „Quantification of sigma-phase evolution in thermally aged 2205 duplex stainless steel“, in: *Journal of Materials Science* 51 (2) (2016), S. 694–707
- [216] TEHOVNIK, F. u. a.: „Precipitation of s Phase in Superaustenitic Stainless Steel UHB 904“, in: *Metallurgija* 56 (1-2) (2017), S. 63–66
- [217] WARREN, A. D., GRIFFITHS, I. J. und FLEWITT, P. E. J.: „Precipitation within localised chromium-enriched regions in a Type 316H austenitic stainless steel“, in: *Journal of Materials Science* 53 (8) (2018), S. 6183–6197
- [218] MARSHALL, P.: *Austenitic Stainless Steels: Microstructure and mechanical properties*, Springer Netherlands, 1984, ISBN: 0-85334-277-6
- [219] TAN, L. und YANG, Y.: „In situ phase transformation of Laves phase from Chi-phase in Mo-containing Fe–Cr–Ni alloys“, in: *Materials Letters* 158 (2015), S. 233–236
- [220] GOLDSCHMID, H. J.: *Interstitial Alloys*, Springer US, 2013, ISBN: 978-1-4899-5880-8
- [221] CAMPBELL, R. D.: „Ferritic Stainless Steel Welding Metallurgy“, in: *Key Engineering Materials* 69-70 (1992), S. 167–216
- [222] TOTTEN, G. E.: *Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies*, Steel Heat Treatment Handbook, Second Edition, Taylor & Francis, 2006, ISBN: 978-0-8493-8455-4
- [223] LEE, T.-H. und KIM, S.-J.: „Phase identification in an isothermally aged austenitic 22Cr-21Ni-6Mo-N stainless steel“, in: *Scripta Materialia* 39 (7) (1998), S. 951–956
- [224] FERRO, R. und SACCONI, A.: *Intermetallic chemistry*, Bd. 13, Pergamon materials series, Amsterdam: Elsevier, 2008, ISBN: 978-0-08044-099-6

- [225] WEISS, B. und STICKLER, R.: „Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel“, in: *Metallurgical Transactions* 3 (4) (1972), S. 851–866
- [226] DI GIANFRANCESCO, A., Hrsg.: *Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants*, Bd. No 104, Duxford, UK und Cambridge, MA: Woodhead Publishing, 2017, ISBN: 978-0-08100-552-1
- [227] TARIGAN, I. u. a.: „Novel Concept of Creep Strengthening Mechanism using Grain Boundary Fe₂Nb Laves Phase in Austenitic Heat Resistant Steel“, in: *MRS Proceedings* 1295 (2011), S. 601
- [228] TARIGAN, I., TAKATA, N. und TAKEYAMA, M., Hrsg.: *Grain Boundary Precipitation Strengthening Mechanism by Fe₂Nb Laves Phase in Creep of Fe-20Cr-30Ni-2Nb Austenitic Heat Resistant Steel*, 2012
- [229] CHEN, S. W. u. a.: „Precipitation behavior of Fe₂Nb Laves phase on grain boundaries in austenitic heat resistant steels“, in: *Materials Science and Engineering: A* 616 (2014), S. 183–188
- [230] AHN, J. C., SIM, G. M. und LEE, K. S.: „Effect of Aging Treatment on High Temperature Strength of Nb Added Ferritic Stainless Steels“, in: *Materials Science Forum* 475-479 (2005), S. 191–194
- [231] NABIRAN, N., WEBER, S. und THEISEN, W.: „Influence of Laves Phase Precipitation and Coarsening on High-Temperature Strength of Ferritic Stainless Steels“, in: *steel research international* 83 (8) (2012), S. 758–765
- [232] KLEIN, S. u. a.: „Influence of Formation and Coarsening of the Laves Phase on the Mechanical Properties of Heat-Resistant Ferritic Steels“, in: *SRI (steel research international)* 85 (5) (2014), S. 851–862
- [233] BUNGART, K., LENNARTZ, G. und WETZLAR, K.: „Einfluss des Stabilisierungsgrades auf die Ausscheidungsvorgänge niobhaltiger austenitischer Cr-Ni- und Cr-Ni-Mo-Stähle“, in: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 30 (1959), S. 429–434
- [234] KIRMAN, I.: „Precipitation in Fe-Ni-Cr-Nb system“, in: *J. Iron Steel Inst.* 207 (1969), S. 1612–1618
- [235] YAN, H. u. a.: „Precipitation and mechanical properties of Nb-modified ferritic stainless steel during isothermal aging“, in: *Materials Characterization* 60 (3) (2009), S. 204–209
- [236] SELLO, M. P. und STUMPF, W. E.: „Laves phase embrittlement of the ferritic stainless steel type AISI 441“, in: *Materials Science and Engineering: A* 527 (20) (2010), S. 5194–5202
- [237] AKITA, M. u. a.: „Effect of Laves Phase Precipitation on Fatigue Properties of Niobium-containing Austenitic Stainless Steel Type 347 in Laboratory Air and in 3%NaCl Solution“, in: *Procedia Materials Science* 3 (2014), S. 517–523
- [238] TANCRET, F. u. a.: „Phase transformations in Fe–Ni–Cr heat-resistant alloys for reformer tube applications“, in: *Materials Science and Technology* 34 (11) (2018), S. 1333–1343

- [239] NILSSON, J.-O. und LIU, P.: „Aging at 400–600°C of submerged arc welds of 22Cr–3Mo–8Ni duplex stainless steel and its effect on toughness and microstructure“, in: *Materials Science and Technology* 7 (9) (1991), S. 853–862
- [240] HEINO, S., KNUTSON-WEDEL, M. und KARLSSON, B.: „Precipitation in a High Nitrogen Superaustenitic Stainless Steel“, in: *Materials Science Forum* 318-320 (1999), S. 143–150
- [241] ANDERSSON, J.-O. und LANGE, N.: „An experimental study and a thermodynamic evaluation of the Fe-Cr-Mo system“, in: *Metallurgical Transactions A* 19 (6) (1988), S. 1385–1394
- [242] GUSTAFSON, P.: „A thermodynamic evaluation of the C-Cr-Fe-W system“, in: *Metallurgical Transactions A* 19 (10) (1988), S. 2547–2554
- [243] AYER, R., KLEIN, C. F. und MARZINSKY, C. N.: „Instabilities in stabilized austenitic stainless steels“, in: *Metallurgical Transactions A* 23 (9) (1992), S. 2455–2467
- [244] ALOMARI, A. S., KUMAR, N. und MURTY, K. L.: „Creep Behavior and Microstructural Evolution of a Fe-20Cr-25Ni (Mass Percent) Austenitic Stainless Steel (Alloy 709) at Elevated Temperatures“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 50 (2) (2019), S. 641–654
- [245] KNOWLES, G.: „The creep strength of a 20%Cr-25%Ni-Nb steel containing controlled particle dispersions“, in: *Metal Science* 11 (4) (1977), S. 117–122
- [246] DAVIS, J. R.: *Properties and selection: Irons, Steels and High-Performance Alloys*, 10. Edition, 6. print, Materials Park, Ohio, USA, 2001, ISBN: 0-87170-377-7
- [247] ERICSSON, T.: „On the Suzuki effect and spinodal decomposition“, in: *Acta Metallurgica* 14 (9) (1966), S. 1073–1084
- [248] BARGEL, H.-J. und SCHULZE, G., Hrsg.: *Werkstoffkunde*, 12., bearbeitete Auflage, korrigierter Nachdruck, Springer-Lehrbuch, Berlin: Springer Vieweg, 2018, ISBN: 9783662486283
- [249] HIRSCH, P. B. und KELLY, A.: „Stacking-fault strengthening“, in: *Philosophical Magazine* 12 (119) (1965), S. 881–900
- [250] HORNBÖGEN, E. und SKROTZKI, B.: *Mikro- und Nanoskopie der Werkstoffe*, Springer Berlin Heidelberg, 2009, ISBN: 978-3-540-89946-4
- [251] REMY, L. und PINEAU, A.: „Twinning and strain-induced F.C.C. → H.C.P. transformation in the Fe Mn Cr C system“, in: *Materials Science and Engineering* 28 (1) (1977), S. 99–107
- [252] DAS, A.: „Revisiting Stacking Fault Energy of Steels“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 47 (2) (2016), S. 748–768
- [253] BÖRGENSTAM, A. und HILLERT, M.: „Thermodynamics of Austenitic steels“, in: *Journal of Physics*; 5 (1997), S. 23–28
- [254] LU, J. u. a.: „Stacking fault energies in austenitic stainless steels“, in: *Acta Materialia* 111 (2016), S. 39–46
- [255] DILLAMORE, I. L. und SMALLMAN, R. E.: „The stacking-fault energy of F.C.C. metals“, in: *Philosophical Magazine* 12 (115) (1965), S. 191–193

- [256] REED, R. P. und SCHRAMM, R. E.: „Relationship between stacking-fault energy and x-ray measurements of stacking-fault probability and microstrain“, in: *Journal of Applied Physics* 45 (11) (1974), S. 4705–4711
- [257] ISHIDA, K.: „Direct estimation of stacking fault energy by thermodynamic analysis“, in: *Physica Status Solidi (a)* 36 (2) (1976), S. 717–728
- [258] CURTZE, S. u. a.: „Thermodynamic modeling of the stacking fault energy of austenitic steels“, in: *Acta Materialia* 59 (3) (2011), S. 1068–1076
- [259] MERIC DE BELLEFON, G., VAN DUYSSEN, J. C. und SRIDHARAN, K.: „Composition-dependence of stacking fault energy in austenitic stainless steels through linear regression with random intercepts“, in: *Journal of Nuclear Materials* 492 (2017), S. 227–230
- [260] LI, W. u. a.: „First-principles prediction of the deformation modes in austenitic Fe-Cr-Ni alloys“, in: *Applied Physics Letters* 108 (8) (2016), S. 081903
- [261] CHAUDHARY, N. u. a.: „A data-driven machine learning approach to predicting stacking faulting energy in austenitic steels“, in: *Journal of Materials Science* 52 (18) (2017), S. 11048–11076
- [262] CHOI, Y. W. u. a.: „Predicting the stacking fault energy of austenitic Fe-Mn-Al (Si) alloys“, in: *Materials & Design* 187 (2020), S. 108392
- [263] RHODES, C. G. und THOMPSON, A. W.: „The composition dependence of stacking fault energy in austenitic stainless steels“, in: *Metallurgical Transactions A* 8 (12) (1977), S. 1901–1906
- [264] MOHAMMADZADEH, M. und MOHAMMADZADEH, R.: „Effect of interstitial and substitution alloying elements on the intrinsic stacking fault energy of nanocrystalline fcc-iron by atomistic simulation study“, in: *Applied Physics A* 123 (11) (2017)
- [265] ROMÁN, A. u. a.: „Prediction of the stacking fault energy in austenitic stainless steels using an artificial neural network“, in: *International Journal of Engineering and Technical Research (IJETR)* 9 (1) (2019)
- [266] OLSON, G. B. und COHEN, M.: „A general mechanism of martensitic nucleation: Part II. FCC → BCC and other martensitic transformations“, in: *Metallurgical Transactions A* 7 (12) (1976), S. 1905–1914
- [267] OLSON, G. B. und COHEN, M.: „A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the FCC→HCP transformation“, in: *Metallurgical Transactions A* 7 (11) (1976), S. 1897–1904
- [268] LEE, Y.-K., LEE, S.-J. und HAN, J.: „Critical assessment 19: stacking fault energies of austenitic steels“, in: *Materials Science and Technology* 32 (1) (2016), S. 1–8
- [269] MOALLEMI, M., ZAREI-HANZAKI, A. und MIRZAEI, A.: „On the Stacking Fault Energy Evaluation and Deformation Mechanism of Sanicro-28 Super-Austenitic Stainless Steel“, in: *Journal of Materials Engineering and Performance* 24 (6) (2015), S. 2335–2340
- [270] WALTER, M.: „Tribologische und mikrostrukturelle Aspekte des abrasiven Warmverschleißes einphasiger, metallischer Werkstoffe“, Dissertation, Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 2017, ISBN: 978-3-943063-26-4

- [271] FUSSIK, R. u. a.: „Investigation of austenitic FeCrNi steels with regard to stacking-fault energy and thermal austenite stability“, in: *Materialia* 3 (2018), S. 265–273
- [272] MIODOWNIK, A. P.: „The calculation of stacking fault energies in Fe-Ni-Cr alloys“, in: *Calphad* 2 (3) (1978), S. 207–226
- [273] SAUNDERS, N. und MIODOWNIK, A. P.: *CALPHAD: Calculation of Phase Diagrams: A Comprehensive Guide*, Oxford, UK: Elsevier, 1998
- [274] HECHT, U. u. a.: „Multiphase solidification in multicomponent alloys“, in: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 46 (1-2) (2004), S. 1–49
- [275] WEGST, C. W. und WEGST, M.: *Stahlschlüssel: Key to steel = La clé des aciers*, 23. Auflage, Marbach: Verl. Stahlschlüssel Wegst, 2013, ISBN: 3922599206
- [276] NARASIMHA RAO, B. V. und THOMAS, G.: „Design of Fe/4Cr/0.4C martensitic steels eliminating quench cracking“, in: *Materials Science and Engineering* 20 (1975), S. 195–202
- [277] SARIKAYA, M., STEINBERG, B. G. und THOMAS, G.: „Optimization of Fe/Cr/C base structural Steels for improved strength and toughness“, in: *Metallurgical Transactions A* 13 (12) (1982), S. 2227–2237
- [278] BALAN, K. P., VENUGOPAL REDDY, A. und SARMA, D. S.: „Effect of Single and Double Austenitization Treatments on the Microstructure and Mechanical Properties of 16Cr-2Ni Steel“, in: *Journal of Materials Engineering and Performance* 8 (3) (1999), S. 385–393
- [279] GARCIA DE ANDRES, C. und ALVAREZ, L. F.: „Optimization of the properties obtained by quenching in martensitic stainless steels X30-40Cr13 and X40-60CrMoV14“, in: *Journal of Materials Science* 28 (5) (1993), S. 1264–1268
- [280] RAJASEKHAR, A. und MADHUSUDHAN REDDY, G.: „The effect of single and double austenitization temperatures on the microstructure, mechanical properties, and pitting corrosion of AISI 431 electron beam welds“, in: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications* 224 (1) (2010), S. 9–18
- [281] BHAMBRI, S. K.: „Intergranular fracture in 13 wt% chromium martensitic stainless steel“, in: *Journal of Materials Science* 21 (5) (1986), S. 1741–1746
- [282] LIU, L.-H. u. a.: „Synergistic Effect of Alloying Atoms on Intrinsic Stacking-Fault Energy in Austenitic Steels“, in: *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* 30 (3) (2017), S. 272–279
- [283] MAYR, P. u. a.: „Formation of Delta Ferrite in 9 Wt Pct Cr Steel Investigated by In-Situ X-Ray Diffraction Using Synchrotron Radiation“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 41 (10) (2010), S. 2462–2465
- [284] KIM, S. H. u. a.: „Dissolution kinetics of delta ferrite in AISI 304 stainless steel produced by strip casting process“, in: *Materials Science and Engineering: A* 356 (1-2) (2003), S. 390–398
- [285] FUSSIK, R. und WEBER, S.: „Derivation of Property Distribution Images from Microstructural Analyses of X2CrNi18-9 with Regard to Hydrogen Embrittlement“, in: *Practical Metallography* 55 (6) (2018), S. 387–399
- [286] FUSSIK, R. und WEBER, S.: „Local Microstructural Stability and Hydrogen Embrittlement of Iron-Base FCC Alloys“, in: *Journal of Materials Science and Engineering A* 6 (5) (2016)

- [287] EGELS, G. u. a.: „Impact of chemical inhomogeneities on local material properties and hydrogen environment embrittlement in AISI 304L steels“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (10) (2018), S. 5206–5216
- [288] THE MINERALS, M.: *Proceedings of the 8th International Symposium on Superalloy 718 and Derivatives*, Wiley, 2014, ISBN: 978-1-119-01680-9
- [289] HAYNES INTERNATIONAL: *Multimet Alloy: Publ. No. H-3010B*, 2017
- [290] SCHMID, M.: *Unternehmerische Rohstoffstrategien: Zum Umgang Mit Kritischen Versorgungssituationen*, Supply Chain Management Series, Springer Gabler. in Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 2020, ISBN: 978-3-658-29007-8
- [291] HARF, F. H.: „The response of cobalt-free Udimet 700 type alloy to modified heat treatments“, in: *Journal of Materials Science* 21 (7) (1986), S. 2497–2508
- [292] POWELL, D. J., PILKINGTON, R. und MILLER, D. A.: „The precipitation characteristics of 20% Cr/25% Ni Nb stabilised stainless steel“, in: *Acta Metallurgica* 36 (3) (1988), S. 713–724
- [293] ALMEIDA SOARES, G. D. DE u. a.: „Niobium additions in HP heat-resistant cast stainless steels“, in: *Materials Characterization* 29 (3) (1992), S. 387–396
- [294] MURALIDHARAN, G., SIKKA, V. K. und PANKIW, R. I.: *Development of Stronger and More Reliable Cast Austenitic Stainless Steels (H-Series) Based on Scientific Design Methodology*, 2006
- [295] VOICU, R. u. a.: „Microstructure evolution of HP40-Nb alloys during aging under air at 1000 °C“, in: *Materials Characterization* 60 (9) (2009), S. 1020–1027
- [296] MCLEOD, A. C. u. a.: „Microstructure and Carburization Detection in HP Alloy Pyrolysis Tubes“, in: *Metallography, Microstructure, and Analysis* 4 (4) (2015), S. 273–285
- [297] SIMONETTI, S. u. a.: „Microstructural evolution of a modified HP alloy: experimental and complementary computational study“, in: *JAP (Journal of Advance Physics)* 13 (9) (2017), S. 5141–5145
- [298] CULLING, J. H.: „Heat Resistant Alloys“, Pat. 5,077,006, 1991
- [299] YAMAMOTO, Y. u. a.: „Alumina-Forming Austenitic Stainless Steels Strengthened by Laves Phase and MC Carbide Precipitates“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 38 (11) (2007), S. 2737–2746
- [300] BRADY, M. P. u. a.: „The development of alumina-forming austenitic stainless steels for high-temperature structural use“, in: *JOM* 60 (7) (2008), S. 12–18
- [301] BRADY, M. P. u. a.: „Co-optimization of wrought alumina-forming austenitic stainless steel composition ranges for high-temperature creep and oxidation/corrosion resistance“, in: *Materials Science and Engineering: A* 590 (2014), S. 101–115
- [302] MURALIDHARAN, G. u. a.: „Development of Cast Alumina-Forming Austenitic Stainless Steels“, in: *JOM* 68 (11) (2016), S. 2803–2810
- [303] JANG, M.-H. u. a.: „Improved creep strength of alumina-forming austenitic heat-resistant steels through W addition“, in: *Materials Science and Engineering: A* 696 (2017), S. 70–79

- [304] KANNO, N. u. a.: „Mechanical properties of austenitic heat-resistant Fe–20Cr–30Ni–2Nb steel at ambient temperature“, in: *Materials Science and Engineering: A* 662 (2016), S. 551–563
- [305] JUNG, S. u. a.: „Effects of Mn and Mo addition on high-temperature tensile properties in high-Ni-containing austenitic cast steels used for turbo-charger application“, in: *Materials Science and Engineering: A* 682 (2017), S. 147–155
- [306] BARBABELA, G. D. u. a.: „Phase characterization in two centrifugally cast HK stainless steel tubes“, in: *Materials Characterization* 26 (1) (1991), S. 1–7
- [307] IBAÑEZ, P. u. a.: „Effects of Si content on the microstructure of modified-HP austenitic steels“, in: *Materials Characterization* 30 (4) (1993), S. 243–249
- [308] RASUL, M.: *Thermal Power Plants*, IntechOpen, 2012, ISBN: 978-953-307-952-3
- [309] SHA, W.: *Steels: From Materials Science to Structural Engineering*, London: Springer-Verlag, 2013, ISBN: 978-1-4471-4872-2
- [310] WALLÉN, B. und BERGQVIST, A.: „The Seawater Resistance of a Superaustenitic 7 Mo Stainless Steel“, in: *Corrosion Reviews* 17 (2) (1999)
- [311] LIU, G. u. a.: „Hot deformation and optimization of process parameters of an as-cast 6Mo superaustenitic stainless steel: A study with processing map“, in: *Materials & Design* 53 (2014), S. 662–672
- [312] PU, E. u. a.: „Investigation on Behavior of Grain Growth in Superaustenitic Stainless Steel 654SMO“, in: *Journal of Materials Engineering and Performance* 24 (10) (2015), S. 3897–3904
- [313] PU, E. u. a.: „Characterization of Hot Deformation Behavior of a Fe-Cr-Ni-Mo-N Superaustenitic Stainless Steel Using Dynamic Materials Modeling“, in: *Journal of Materials Engineering and Performance* 26 (3) (2017), S. 1424–1432
- [314] BETTINI, E. L.: *Progress in Corrosion Research*, Nova Science Publishers, 2007, ISBN: 978-1-60021-734-0
- [315] VERLAG STAHLLEISEN GMBH: *Aufstellung von Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubildern für Eisenlegierungen: Stahl-Eisen-Prüfblatt - SEP 1680*, hrsg. von VERLAG STAHLLEISEN GMBH, 1990
- [316] VERLAG STAHLLEISEN GMBH: *Richtlinien für die Vorbereitung, Durchführung und Auswertung dilatometrischer Umwandlungsuntersuchungen an Eisenlegierungen: Stahl-Eisen-Prüfblatt - SEP 1681*, hrsg. von VERLAG STAHLLEISEN GMBH, 1998
- [317] YANG, H.-S. und BHADESHIA, H. K. D. H.: „Uncertainties in dilatometric determination of martensite start temperature“, in: *Materials Science and Technology* 23 (5) (2007), S. 556–560
- [318] CONRADS, J.: „Verwendung der CALPHAD-Methode zur Berechnung der Martensitstarttemperatur hochlegierter karbidfreier und karbidhaltiger Stähle“, Masterarbeit, Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 2013
- [319] BENKERT, T. u. a.: *SciDAVis: Free application for Scientific Data Analysis and Visualization.*, Aug 25, 2019

- [320] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: *DIN EN ISO 6507-1:2018-07: Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Vickers - Teils 1: Prüfverfahren (ISO 6507-1:2018)*, Berlin, Juli 2018
- [321] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: *DIN EN ISO 148-1:2017-07: Metallische Werkstoffe - Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy - Teil 1: Prüfverfahren (ISO 148-1:2016)*, Berlin, Mai 2017
- [322] VERLAG STAHLLEISEN GMBH: *Schlagbiegeprobe: Beschreibung und Probenvorbereitung: Stahl-Eisen-Prüfblatt - SEP 1314*, hrsg. von VERLAG STAHLLEISEN GMBH, 1990
- [323] ASTM: *G 150-99: Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steel*, Materials Park, OH
- [324] CHANDLER, H.: *Heat Treater's Guide: Practices and Procedures for Nonferrous Alloys*, ASM International, 1996, ISBN: 0-87170-565-6
- [325] LUTTEROTTI, L., MATTHIES, S. und WENK, H. R.: „MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction“, in: *IUCR: Newsletter of the CPD* 21 (1999), S. 14–15
- [326] LUTTEROTTI, L.: *MAUD tutorial - Instrumental Broadening Determination*, hrsg. von LUTTEROTTI, L., Trento, Italy
- [327] MITTEMEIJER, E. J. und SCARDI, P., Hrsg.: *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*, Bd. 68, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2004, ISBN: 978-3-642-07352-6
- [328] GRAŽULIS, S. u. a.: „Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structures“, in: *Journal of Applied Crystallography* 42 (Pt 4) (2009), S. 726–729
- [329] POPA, N. C.: „The (hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement“, in: *Journal of Applied Crystallography* 31 (2) (1998), S. 176–180
- [330] POPA, N. C. und BALZAR, D.: „Elastic strain and stress determination by Rietveld refinement: generalized treatment for textured polycrystals for all Laue classes. Corrigenda“, in: *Journal of Applied Crystallography* 45 (4) (2012), S. 838–839
- [331] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: *DIN EN 10002-1:2001-12: Metallische Werkstoffe - Zugversuch - Teil 1: Prüfverfahren bei Raumtemperatur*, Berlin, Dezember 2012
- [332] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: *DIN EN 10002-5:1992-02: Metallische Werkstoffe - Zugversuch - Teil 5: Prüfverfahren bei erhöhter Temperatur*, Berlin, Februar 1992
- [333] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: *ISO 204:2018-7: Metallische Werkstoffe - Einachsiger Zeitstandversuch unter Zugbeanspruchung*, Berlin, Juni 2017
- [334] THERMO-CALC: *TCFe9: TCS Steel and Fe-alloys Database: Extended Information*, hrsg. von THERMO-CALC, URL: https://www.thermocalc.com/media/10306/tcfe9_extended_info.pdf
- [335] TORKAR, M., VODOPIVEC, F. und PETOVAR, S.: „Analysis of segregations in as-cast X40CrMoV51 steel“, in: *Materials Science and Engineering: A* 173 (1-2) (1993), S. 313–316
- [336] KATO, T., JONES, H. und KIRKWOOD, D. H.: „Segregation and eutectic formation in solidification of Fe-1C-15-Cr steel“, in: *Materials Science and Technology* 19 (8) (2003), S. 1070–1076

- [337] NATSUME, Y.: „Prediction of Microsegregation in Fe–C–Cr Ternary Alloys Using a Cellular Automaton Model with a Triple-layered Multi-grid Method“, in: *ISIJ International* 56 (8) (2016), S. 1378–1385
- [338] LYNCH, P. C. und GRIMM, T. J.: „Reducing Microsegregation in Next-Generation High-Strength Low-Alloy Cast Steels“, in: *International Journal of Metalcasting* 13 (4) (2019), S. 783–792
- [339] ONO, Y., MURAI, N. und OGI, K.: „Partition Coefficients of Alloying Elements to Primary Austenite and Eutectic Phases of Chromium Irons for Rolls“, in: *ISIJ International* 32 (11) (1992), S. 1150–1156
- [340] WINTER, K.: „Independently Controlled Carbon and Nitrogen Potential: A New Approach to Carbonitriding Process“, in: *Journal of Materials Engineering and Performance* 22 (7) (2013), S. 1945–1956
- [341] BÉNÉTEAU, A. u. a.: „Austenitization and precipitate dissolution in high nitrogen steels: an in situ high temperature X-ray synchrotron diffraction analysis using the Rietveld method“, in: *Materials Science and Engineering: A* 393 (1-2) (2005), S. 63–70
- [342] 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), S. 646
- [343] LI, P. u. a.: „Effect of heating rate on ferrite recrystallization and austenite formation of cold-roll dual phase steel“, in: *Journal of Alloys and Compounds* 578 (2013), S. 320–327
- [344] 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
- [345] HORNOGEN, E., EGGELER, G. und WERNER, E.: *Werkstoffe: Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen*, 10. Aufl., Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012, ISBN: 978-3-642-22560-4
- [346] NITTA, H. u. a.: „Diffusion of molybdenum in α -iron“, in: *Acta Materialia* 50 (16) (2002), S. 4117–4125
- [347] MEHRER, H.: *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Bd. 155, Springer Series in Solid-State Sciences, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag GmbH, 2007, ISBN: 978-3-540-71486-6
- [348] LINDWALL, G. und FRISK, K.: „Assessment and Evaluation of Mobilities for Diffusion in the bcc Cr-Mo-Fe System“, in: *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 33 (5) (2012), S. 375–389
- [349] BERMEJO, A. V.: „Predictive and Measurement Methods for Delta Ferrite Determination in Stainless Steels“, in: *Welding Research* (2012), S. 113–121
- [350] HULL, F. C.: „Delta Ferrite and Martensite Formation in Stainless Steels“, in: *Welding Research* (1973), S. 193–203

- [351] ANDRÉS, C. G. DE, JIMÉNEZ, J. A. und ÁLVAREZ, L. F.: „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* 27 (7) (1996), S. 1799–1805
- [352] GARCIA DE ANDRES, C.: „Application of dilatometric analysis to the study of solid–solid phase transformations in steels“, in: *Materials Characterization* 48 (1) (2002), S. 101–111
- [353] BILMES, P., SOLARI, M. und LLORENTE, C.: „Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr–NiMo martensitic steel weld metals“, in: *Materials Characterization* 46 (4) (2001), S. 285–296
- [354] QIAO, X. u. a.: „Thermal Stability of Retained Austenite in High-carbon Steels during Cryogenic and Tempering Treatments“, in: *ISIJ International* 56 (1) (2016), S. 140–147
- [355] LOABLE, C. u. a.: „Synergy between molybdenum and nitrogen on the pitting corrosion and passive film resistance of austenitic stainless steels as a pH-dependent effect“, in: *Materials Chemistry and Physics* 186 (2017), S. 237–245
- [356] HASHIMOTO, K., ASAMI, K. und TERAMOTO, K.: „An X-ray photo-electron spectroscopic study on the role of molybdenum in increasing the corrosion resistance of ferritic stainless steels in HCl“, in: *Corrosion Science* 19 (1) (1979), S. 3–14
- [357] MAURICE, V. u. a.: „Effects of molybdenum on the composition and nanoscale morphology of passivated austenitic stainless steel surfaces“, in: *Faraday discussions* 180 (2015), S. 151–170
- [358] WANG, Z. u. a.: „Mechanisms of Cr and Mo Enrichments in the Passive Oxide Film on 316L Austenitic Stainless Steel“, in: *Frontiers in Materials* 6 (2019), S. 2717
- [359] WANG, Z. u. a.: „Passivation-Induced Physicochemical Alterations of the Native Surface Oxide Film on 316L Austenitic Stainless Steel“, in: *Journal of The Electrochemical Society* 166 (11) (2019), S. C3376–C3388
- [360] LIANG, C., GUO, J. und HU, X.: „Effects of Mo composites on the corrosion behaviors of low alloy steel“, in: *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 22 (1) (2007), S. 12–16
- [361] HA, H.-Y. u. a.: „Molybdenum Effects on Pitting Corrosion Resistance of FeCrMnMoNC Austenitic Stainless Steels“, in: *Metals* 8 (8) (2018), S. 653
- [362] JARGELIUS-PETTERSSON, R. F. A.: „Examination of the Role of Molybdenum in Passivation of Stainless Steels Using AC Impedance Spectroscopy“, in: *Journal of The Electrochemical Society* 145 (5) (1998), S. 1462
- [363] JARGELIUS-PETTERSSON, R.: „Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steels“, in: *Corrosion Science* 41 (8) (1999), S. 1639–1664
- [364] GRABKE, H. J. und SCHUTZE, M.: *Corrosion by carbon and nitrogen: Metal dusting, carburisation and nitridation*, Bd. no. 41, Publications (European Federation of Corrosion), Cambridge, England und Boca Raton: Woodhead Pub, 2007, ISBN: 978-1-84569-232-2

- [365] LU, D., GU, M. und SHI, Z.: „Materials transfer and formation of mechanically mixed layer in dry sliding wear of metal matrix composites against steel“, in: *Tribology Letters* 6 (1) (1999), S. 57–61
- [366] GEENEN, K.: „Werkstofftechnische Charakterisierung austenitischer und martensitischer Stähle nach dem selektiven Laserschmelzen“, Dissertation, Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 2018, ISBN: 978-3-943063-30-1
- [367] CHERUVATHUR, S., LASS, E. A. und CAMPBELL, C. E.: „Additive Manufacturing of 17-4 PH Stainless Steel: Post-processing Heat Treatment to Achieve Uniform Reproducible Microstructure“, in: *JOM* 68 (3) (2016), S. 930–942
- [368] SCHALLER, R. F. u. a.: „Corrosion Properties of Powder Bed Fusion Additively Manufactured 17-4 PH Stainless Steel“, in: *CORROSION* 73 (7) (2017), S. 796–807
- [369] BAJAJ, P. u. a.: „Steels in additive manufacturing: A review of their microstructure and properties“, in: *Materials Science and Engineering: A* 772 (2020), S. 138633
- [370] WILLIAMS, D. B., GOLDSTEIN, J. und NEWBURY, D. E., Hrsg.: *X-ray spectrometry in electron beam instruments: Special Symposium on X-Ray Spectrometry, organized by the Microbeam Analysis Society at Loyola Marymount University in Los Angeles as part of the 1993 Annual Conference to celebrate the Memory of the late Charles E. (Chuck) Fiori (1938 - 1992)*, New York: Plenum Press, 1995, ISBN: 0-30644-858-0
- [371] MIYAMOTO, G., SHINBO, K. und FURUHARA, T.: „Quantitative measurement of carbon content in Fe–C binary alloys by atom probe tomography“, in: *Scripta Materialia* 67 (12) (2012), S. 999–1002
- [372] THOMAS, G.: „Retained austenite and tempered martensite embrittlement“, in: *Metallurgical Transactions A* 9 (3) (1978), S. 439–450
- [373] GENT, A., DOORN, F. C. und MITTEMEIJER, E. J.: „Crystallography and tempering behavior of iron-nitrogen martensite“, in: *Metallurgical Transactions A* 16 (8) (1985), S. 1371–1384
- [374] CHENG, L. und MITTEMEIJER, E. J.: „The tempering of iron-nitrogen martensite; Dilatometric and calorimetric analysis“, in: *Metallurgical Transactions A* 21 (1) (1990), S. 13–26
- [375] CHENG, L., BÖTTGER, A. und MITTEMEIJER, E. J.: „Tempering of Iron-Carbon-Nitrogen martensites“, in: *Metallurgical Transactions A* 23 (4) (1992), S. 1129–1145
- [376] KRISHNA, S. C. u. a.: „Effect of Heat Treatment on the Microstructure and Hardness of 17Cr-0.17N-0.43C-1.7 Mo Martensitic Stainless Steel“, in: *Journal of Materials Engineering and Performance* 24 (4) (2015), S. 1656–1662
- [377] KRISHNA, S. C. u. a.: „Microstructure and Properties of Nitrogen-Alloyed Martensitic Stainless Steel“, in: *Metallography, Microstructure, and Analysis* 6 (5) (2017), S. 425–432
- [378] CANDELÁRIA, A. F. und PINEDO, C. E.: „Influence of the heat treatment on the corrosion resistance of the martensitic stainless steel type AISI 420“, in: *Journal of Materials Science Letters* 22 (16) (2003), S. 1151–1153
- [379] PARK, J.-Y. und PARK, Y.-S.: „Effects of Austenitizing Treatment on the Corrosion Resistance of 14Cr-3Mo Martensitic Stainless Steel“, in: *CORROSION* 62 (6) (2006), S. 541–547

- [380] PARK, J.-Y. und PARK, Y.-S.: „The effects of heat-treatment parameters on corrosion resistance and phase transformations of 14Cr-3Mo martensitic stainless steel“, in: *Materials Science and Engineering: A* 449-451 (2007), S. 1131–1134
- [381] BÖSING, I. u. a.: „Influence of heat treatment on the microstructure and corrosion resistance of martensitic stainless steel“, in: *AIP Advances* 9 (6) (2019), S. 065317
- [382] BONAGANI, S. K., BATHULA, V. und KAIN, V.: „Influence of tempering treatment on microstructure and pitting corrosion of 13 wt.% Cr martensitic stainless steel“, in: *Corrosion Science* 131 (2018), S. 340–354
- [383] CZICHOS, H., SKROTZKI, B. und SIMON, F. G.: *Das Ingenieurwissen: Werkstoffe*, Berlin Heidelberg: Springer, 2013, ISBN: 978-3-642-41126-7
- [384] LANGE, G. und POHL, M.: *Systematische Beurteilung technischer Schadensfälle*, Weinheim: Wiley, 2014, ISBN: 978-3-527-68321-5
- [385] HAHN, F.: *Werkstofftechnik-Praktikum: Werkstoffe prüfen und verstehen*, München: Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2015, ISBN: 978-3-446-44494-2
- [386] BHADURI, A.: *Mechanical Properties and Working of Metals and Alloys*, Singapore: Springer Series in Materials Science, 2018, ISBN: 978-981-10-7209-3
- [387] SRIVATSA, K. u. a.: „Improvement of impact toughness by modified hot working and heat treatment in 13%Cr martensitic stainless steel“, in: *Materials Science and Engineering: A* 677 (2016), S. 240–251
- [388] GARRISON, W. M. und MOODY, N. R.: „Ductile fracture“, in: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 48 (11) (1987), S. 1035–1074
- [389] THOMASON, P. F.: „Ductile fracture and the stability of incompressible plasticity in the presence of microvoids“, in: *Acta Metallurgica* 29 (5) (1981), S. 763–777
- [390] ODETTE, G. R.: „On the ductile to brittle transition in martensitic stainless steels: - Mechanisms, models and structural implications“, in: *Journal of Nuclear Materials* 212-215 (1994), S. 45–51
- [391] XIONG, X. C. u. a.: „The effect of morphology on the stability of retained austenite in a quenched and partitioned steel“, in: *Scripta Materialia* 68 (5) (2013), S. 321–324
- [392] BILMES, P., LLORENTE, C. und SOLARI, M., Hrsg.: *Effect of post weld heat treatments on the microstructure and mechanical behaviour of 13Cr-4NiMoL and 13Cr-6NiMoL weld metal*, 1998
- [393] SMALLMAN, R. E. und BISHOP, R. J.: *Modern physical metallurgy and materials engineering: Science, process, applications*, 6th Edition, Oxford und Boston: Butterworth Heinemann, 1999, ISBN: 0-7506-4564-4
- [394] KRÜGER, L. u. a.: „Werkstoffverhalten einer TRIP/TWIP-fähigen CrMnNi-Stahlgusslegierung bis zu hohen Dehnraten*“, in: *Materials Testing* 52 (9) (2010), S. 588–595
- [395] HAMADA, A. S. u. a.: „Enhancement of mechanical properties of a TRIP-aided austenitic stainless steel by controlled reversion annealing“, in: *Materials Science and Engineering: A* 628 (2015), S. 154–159

- [396] JACQUES, P. J., DELANNAY, F. und LADRIÈRE, J.: „On the influence of interactions between phases on the mechanical stability of retained austenite in transformation-induced plasticity multiphase steels“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 32 (11) (2001), S. 2759–2768
- [397] MAGEE, C. L. und PAXTON, H. W.: „The microplastic response of partially transformed Fe-31 Ni-alloy“, in: *Trans. Met. Soc. AIME* 242 (1968), S. 1741
- [398] GREENWOOD, G. W. und JOHNSON, R. H.: „The deformation of metals under small stresses during phase transformations“, in: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 283 (1394) (1965), S. 403–422
- [399] PATEL, J. R. und COHEN, M.: „Criterion for the action of applied stress in the martensitic transformation“, in: *Acta Metallurgica* 1 (5) (1953), S. 531–538
- [400] LUO, H.: „Comments on “Austenite stability of ultrafine-grained transformation-induced plasticity steel with Mn partitioning” by S. Lee, S.J. Lee and B.C. De Cooman, Scripta Materialia 65 (2011) 225–228“, in: *Scripta Materialia* 66 (10) (2012), S. 829–831
- [401] HIDALGO, J., FINDLEY, K. O. und SANTOFIMIA, M. J.: „Thermal and mechanical stability of retained austenite surrounded by martensite with different degrees of tempering“, in: *Materials Science and Engineering: A* 690 (2017), S. 337–347
- [402] HOSSAIN, R., PAHLEVANI, F. und SAHAJWALLA, V.: „Effect of small addition of Cr on stability of retained austenite in high carbon steel“, in: *Materials Characterization* 125 (2017), S. 114–122
- [403] ALKAN, G., CHAE, D. und KIM, S.-J.: „Effect of δ ferrite on impact property of hot-rolled 12Cr–Ni steel“, in: *Materials Science and Engineering: A* 585 (2013), S. 39–46
- [404] KORNEEV, A. E., GROMOV, A. F. und KISELEV, A. M.: „Effect of δ -Ferrite on the Properties of Martensitic Steels“, in: *Metal Science and Heat Treatment* 55 (7-8) (2013), S. 445–450
- [405] LI, J. u. a.: „Effect of delta ferrites on the anisotropy of impact toughness in martensitic heat-resistant steel“, in: *Journal of Materials Research and Technology* 8 (2) (2019), S. 1781–1788
- [406] DIPPENAAR, R. J. und PHELAN, D. J.: „Delta-ferrite recovery structures in low-carbon steels“, in: *Metallurgical and Materials Transactions B* 34 (5) (2003), S. 495–501
- [407] CARDOSO, P. u. a.: „The influence of delta ferrite in the AISI 416 stainless steel hot workability“, in: *Materials Science and Engineering: A* 351 (1-2) (2003), S. 1–8
- [408] CHBIHI, A. u. a.: „Interactions between ferrite recrystallization and austenite formation in high-strength steels“, in: *Journal of Materials Science* 49 (10) (2014), S. 3608–3621
- [409] REZAYAT, M. u. a.: „Unraveling the Effect of Thermomechanical Treatment on the Dissolution of Delta Ferrite in Austenitic Stainless Steels“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 47 (2) (2016), S. 641–648
- [410] LI, J. u. a.: „Influence of high temperature pre-deformation on the dissolution rate of delta ferrites in martensitic heat-resistant steels“, in: *Metals and Materials International* 23 (2) (2017), S. 239–245

- [411] ZHOU, X. u. a.: „Effects of cooling rates on δ -ferrite/ γ -austenite formation and martensitic transformation in modified ferritic heat resistant steel“, in: *Fusion Engineering and Design* 125 (2017), S. 354–360
- [412] PIEKARSKI, B. und KUBICKI, J.: „Creep-resistant austenitic cast steel“, in: *Archives of Foundry Engineering* 2 (8) (2008), S. 115–120
- [413] GARBIAK, M. und PIEKARSKI, B.: „Phases in Austenitic Cast Steel“, in: *Defect and Diffusion Forum* 326-328 (2012), S. 215–220
- [414] KONDRAT'EV, S. Y. u. a.: „Structure of strengthening particles of niobium carbide in Fe–Cr–Ni cast refractory alloys“, in: *Physics of Metals and Metallography* 118 (7) (2017), S. 659–670
- [415] GAVRILJUK, V. G., SHANINA, B. D. und BERNIS, H.: „A physical concept for alloying steels with carbon+nitrogen“, in: *Materials Science and Engineering: A* 481-482 (2008), S. 707–712
- [416] PEISSL, S. u. a.: „Influence of chromium, molybdenum and cobalt on the corrosion behaviour of high carbon steels in dependence of heat treatment“, in: *Materials and Corrosion* 57 (10) (2006), S. 759–765
- [417] KOUTSOUKIS, T., REDJAÏMIA, A. und FOURLARIS, G.: „Phase transformations and mechanical properties in heat treated superaustenitic stainless steels“, in: *Materials Science and Engineering: A* 561 (2013), S. 477–485
- [418] MITTEMELJER, E. J., VOGELS, A. B. P. und VAN DER SCHAAF, P. J.: „Morphology and lattice distortions of nitrated iron and iron-chromium alloys and steels“, in: *Journal of Materials Science* 15 (12) (1980), S. 3129–3140
- [419] CARVALHO, P. A. u. a.: „On Cr₂N precipitation mechanisms in high-nitrogen austenite“, in: *Philosophical Magazine* 88 (2) (2008), S. 229–242
- [420] U.S. ATOMIC ENERGY COMMISSION: *Nuclear Science Abstracts*, Oak Ridge Directed Operations, Technical Information Division, 1954
- [421] IMAI, Y. und MASUMOTO, T.: „Effects of Additional Elements on Characteristics of Age-Hardening of the Gamma Type Fe-Co-Cr-Ni-Base Heat-Resisting Alloy, LCN-155“, in: *Tetsu-to-Hagane* 47 (11) (1961), S. 1607–1613
- [422] NATIONAL ADVISORY COMMITTEE FOR AERONAUTICS: *Investigation of influence of chemical composition on forged modified low-carbon N-155 alloys in solution-treated and aged condition as related to rupture properties at 1200 °F*, hrsg. von NACA, Washington
- [423] CHAI, G. und FORSBERG, U.: „Sanicro 25“, in: *Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants*, hrsg. von DI GIANFRANCESCO, A., Duxford, UK und Cambridge, MA: Woodhead Publishing, 2017, S. 391–421, ISBN: 978-0-08100-552-1
- [424] SUO, J. u. a.: „Formation of Laves Phase in Sanicro 25 Austenitic Steel During Creep-Rupture Test at 700 °C“, in: *Metallography, Microstructure, and Analysis* 8 (2) (2019), S. 281–286
- [425] ISIK, M. I., KOSTKA, A. und EGGELER, G.: „On the nucleation of Laves phase particles during high-temperature exposure and creep of tempered martensite ferritic steels“, in: *Acta Materialia* 81 (2014), S. 230–240

- [426] ISIK, M. I. u. a.: „The nucleation of Mo-rich Laves phase particles adjacent to M₂₃C₆ micrograin boundary carbides in 12% Cr tempered martensite ferritic steels“, in: *Acta Materialia* 90 (2015), S. 94–104
- [427] PAHR, H., ROJACZ, H. und BAUMGARTNER, S.: „Determination of Mo-Rich Laves-Phase in Weld Metals of a Creep-Resistant 9% Cr-Steel Using Light Optical Microscopy“, in: *Metallography, Microstructure, and Analysis* 6 (4) (2017), S. 352–359
- [428] LEWIS, M.: „Precipitation of (Fe,Cr) sigma phase from austenite“, in: *Acta Metallurgica* 14 (11) (1966), S. 1421–1428
- [429] BABAKR, A. M. u. a.: „Sigma Phase Formation and Embrittlement of Cast Iron-Chromium-Nickel (Fe-Cr-Ni) Alloys“, in: *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 07 (02) (2008), S. 127–145
- [430] GOLDSCHMIDT, H. J. und BRAND, J. A.: „The constitution of the chromium-niobium-silicon system“, in: *Journal of the Less Common Metals* 3 (1) (1961), S. 34–43
- [431] WANG, D. u. a.: „Experimental investigation of phase equilibria in the Fe–Nb–Si ternary system“, in: *Journal of Alloys and Compounds* 605 (2014), S. 183–192
- [432] ZHAO, J.-C, JACKSON, M. und PELUSO, L.: „Determination of the Nb–Cr–Si phase diagram using diffusion multiples“, in: *Acta Materialia* 51 (20) (2003), S. 6395–6405
- [433] BARDOS, D. I., GUPTA, K. P. und BECK, P. A.: „Ternary Laves Phase with Transition Elements and Silicon“, in: *Trans. Met. Soc. AIME* 221 (1961), S. 1087–1088
- [434] MAZIASZ, P. J.: „Developing an austenitic stainless steel for improved performance in advanced fossil power facilities“, in: *JOM* 41 (7) (1989), S. 14–20
- [435] ISEDA, A., TERANISHI, H. und YOSHIKAWA, K.: „Effects of Silicon and Molybdenum on Long-term Heating Embrittlement and Precipitation of Laves Phase of High Chromium Ferritic Heat Resistant Steels“, in: *Tetsu-to-Hagane* 76 (12) (1990), S. 2190–2197
- [436] GUO, X.-F. u. a.: „Formation of G-phase in 20Cr32Ni1Nb Stainless Steel and its Effect on Mechanical Properties“, in: *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* 30 (9) (2017), S. 829–839
- [437] PENG, B. u. a.: „The evolution of precipitates of 22Cr–25Ni–Mo–Nb–N heat-resistant austenitic steel in long-term creep“, in: *Materials Science and Engineering: A* 527 (16-17) (2010), S. 4424–4430
- [438] HJERTEN, I. u. a.: „Structural Investigations on the monoclinic Sigma-Phase in the Cr-Fe-Ni-Mo system“, in: *Acta Chemica Scandinavica A* 36 (1982), S. 203–206
- [439] YANG, L.-C. u. a.: „Constitutive Relationship Modeling and Characterization of Flow Behavior under Hot Working for Fe–Cr–Ni–W–Cu–Co Super-Austenitic Stainless Steel“, in: *Metals* 5 (3) (2015), S. 1717–1731
- [440] LEE, C. u. a.: „Influence of Si on sigma phase precipitation and pitting corrosion in superaustenitic stainless steel weld metal“, in: *Materials Chemistry and Physics* 207 (2018), S. 91–97

- [441] PHILLIPS, N. S. L., SCOTT CHUMBLEY, L. und GLEESON, B.: „Phase Transformations in Cast Superaustenitic Stainless Steels“, in: *Journal of Materials Engineering and Performance* 18 (9) (2009), S. 1285–1293
- [442] SVOBODA, M. u. a.: „Phase changes in superaustenitic steels after long-term annealing“, in: *Zeitschrift fuer Metallkunde* 11 (95) (2004), S. 1025–1030
- [443] GULYAEV, A. P. und KUPALOVA, I. K.: „Effect of cobalt on the structure and properties of high-speed steels“, in: *Metal Science and Heat Treatment* 12 (8) (1970), S. 666–671
- [444] BOCHNOWSKI, W. u. a.: „Primary and secondary carbides in high-speed steels after conventional heat treatment and laser modification“, in: *Materials Chemistry and Physics* 81 (2-3) (2003), S. 503–506
- [445] GUSTAFSON, Å. und ÅGREN, J.: „Possible Effect of Co on Coarsening of M₂₃C₆ Carbide and Orowan Stress in a 9% Cr Steel“, in: *ISIJ International* 41 (4) (2001), S. 356–360
- [446] HU, P. u. a.: „Study on Laves phase in an advanced heat-resistant steel“, in: *Frontiers of Materials Science in China* 3 (4) (2009), S. 434–441
- [447] CUI, J. u. a.: „Creep stress Effect on the Precipitation Behavior of Laves Phase in Fe-10%Cr-6%W Alloys“, in: *ISIJ International* 41 (4) (2001), S. 368–371
- [448] OSMA, A., KAYALI, E. S. und ÖVEÇOĞLU, M. L.: „The effect of elevated temperature and silicon addition on a cobalt-based wear resistant superalloy“, in: *Journal of Materials Science* 31 (17) (1996), S. 4603–4608
- [449] HUANG, P. u. a.: „Effects of Molybdenum Content and Heat Treatment on Mechanical and Tribological Properties of a Low-Carbon Stellite® Alloy“, in: *Journal of Materials Science* 129 (4) (2007), S. 523–529
- [450] STOLOFF, N. S. und SIKKA, V. K.: *Physical Metallurgy and processing of Intermetallic Compounds*, New York: Chapman & Hall, 1996, ISBN: 978-1-4613-1215-4
- [451] MITRA, R.: *Structural Intermetallics and Intermetallic Matrix Composites*, Boca Raton, FL: CRC Press (Taylor & Francis Group), 2015, ISBN: 978-1-4665-1188-0
- [452] GHAREHBAGHI, A.: „Precipitation Study in a High Temperature Austenitic Stainless Steel using Low Voltage Energy Dispersive X-ray Spectroscopy“, Master-Thesis, Stockholm, Sweden: KTH Royal Institute of Technology, 2012, URL: <http://kth.diva-portal.org/smash/get/diva2:560323/FULLTEXT01>
- [453] VACHÉ, N. u. a.: „Microstructural study of the NbC to G-phase transformation in HP-Nb alloys“, in: *Materialia* 9 (2020), S. 100593
- [454] RÖSLER, J., HARDERS, H. und BÄKER, M.: *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*, 2. Auflage, Wiesbaden, Germany: Teubner-Verlag, 2006, ISBN: 978-3-8351-0008-4
- [455] CHEN, T. u. a.: „High-temperature strengthening mechanisms of Laves and B₂ precipitates in a novel ferritic alloy“, in: *Materials Science and Engineering: A* 720 (2018), S. 110–116
- [456] SHIRZADI, A. und JACKSON, S.: *Structural Alloys for Power Plants: Operational Challenges and High-Temperature Materials*, Cambridge, UK: Elsevier, 2014, ISBN: 978-0-85709-755-2

- [457] PENG, B. u. a.: „The effect of M23C6 on the high-temperature tensile strength of two austenitic heat-resistant steels: 22Cr–25Ni–Mo–Nb–N and 25Cr–20Ni–Nb–N“, in: *Materials Science and Engineering: A* 528 (10-11) (2011), S. 3625–3629
- [458] CHASTELL, D. und FLEWITT, P.: „The formation of the Sigma-phase during long term high temperature creep of type 316 austenitic stainless steel“, in: *Materials Science and Engineering* 38 (2) (1979), S. 153–162
- [459] SPIEGEL, M. und SCHRAVEN, P.: „New austenitic steels for the advanced USC power plants“, in: *Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants*, hrsg. von DI GIANFRANCESCO, A., Duxford, UK und Cambridge, MA: Woodhead Publishing, 2017, S. 375–390, ISBN: 978-0-08100-552-1
- [460] SCHRAVEN, P., Hrsg.: *Quantification and Experience on A 617 and C 263 Boiler Tubes*, 2013
- [461] SHINGLEDECKER, D. und GANDY, D.: *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Seventh International Conference, October 22-25, 2013 Waikoloa, Hawaii, USA*, Materials Park, OH: ASM International, 2014, ISBN: 978-1-62708-060-6
- [462] CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G. und SCHEFFLER, M.: *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik: Eine Einführung*, 1. Aufl., Weinheim: Wiley-VCH, 2013, ISBN: 978-3-527-33007-2
- [463] BERNS, H. und KOCH, S.: „Influence of abrasive particles on wear mechanism and wear resistance in sliding abrasion tests at elevated temperatures“, in: *Wear* 233-235 (1999), S. 424–430
- [464] SUN, Y. u. a.: „Dry sliding wear behaviour of Fe–0.4C–25Cr–XNi cast steels“, in: *Wear* 261 (3-4) (2006), S. 338–346
- [465] SCHRAMM, R. E. und REED, R. P.: „Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels“, in: *Metallurgical Transactions A* 6 (7) (1975), S. 1345–1351
- [466] PETROV, Y.: „On alloying effect on stacking fault energy of austenite in steels“, in: *Metallofizika* 6 (4) (1984), S. 53–57
- [467] OJIMA, M. u. a.: „Weak Beam TEM Study on Stacking Fault Energy of High Nitrogen Steels“, in: *steel research international* 80 (7) (2009), S. 477–481
- [468] GHOLIZADEH, H.: „The Influence of Alloying and Temperature on the Stacking-fault Energy of Iron-based Alloys“, Dissertation, Leoben: Montanuniversität Leoben, 2013
- [469] CURTZE, S. und KUOKKALA, V.-T.: „Dependence of tensile deformation behavior of TWIP steels on stacking fault energy, temperature and strain rate“, in: *Acta Materialia* 58 (15) (2010), S. 5129–5141
- [470] VAN DER WEGEN, G., BRONSVELD, P. M. und HOSSON, J. DE: „A comparison between different theories predicting the stacking fault energy from extended nodes“, in: *Scripta Metallurgica* 14 (2) (1980), S. 285–288
- [471] LU, S. u. a.: „Stacking fault energies of Mn, Co and Nb alloyed austenitic stainless steels“, in: *Acta Materialia* 59 (14) (2011), S. 5728–5734

- [472] MAHAJAN, S.: „Critique of mechanisms of formation of deformation, annealing and growth twins: Face-centered cubic metals and alloys“, in: *Scripta Materialia* 68 (2) (2013), S. 95–99
- [473] CHARNOCK, W. und NUTTING, J.: „The Factors Determining the Frequency of Occurrence of Annealing Twins“, in: *Metal Science Journal* 1 (1) (1967), S. 78–83
- [474] OLSSON, M.: „Thermodynamic modeling of the stacking fault energy in austenitic stainless steels“, Master-Thesis, Stockholm, Sweden: KTH Royal Institute of Technology, 2014
- [475] KWOK, C., CHENG, F. und MAN, H.: „Laser-fabricated Fe–Ni–Co–Cr–B austenitic alloy on steels. Part I. Microstructures and cavitation erosion behaviour“, in: *Surface and Coatings Technology* 145 (1-3) (2001), S. 194–205
- [476] HUGHES, D. A. u. a.: „Stacking fault energy and microstructure effects on torsion texture evolution“, in: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 456 (1996) (2000), S. 921–953
- [477] YUAN, Y. u. a.: „Influence of Co content on stacking fault energy in Ni–Co base disk superalloys“, in: *Journal of Materials Research* 26 (22) (2011), S. 2833–2837
- [478] LI, X. und ALMAZOUZI, A.: „Deformation and microstructure of neutron irradiated stainless steels with different stacking fault energy“, in: *Journal of Nuclear Materials* 385 (2) (2009), S. 329–333
- [479] BAMPTON, C. C., JONES, I. P. und LORETTO, M. H.: „Stacking fault energy measurements in some austenitic stainless steels“, in: *Acta Metallurgica* 26 (1) (1978), S. 39–51
- [480] LIMMER, K. u. a.: „Ab Initio Simulation of Alloying Effect on Stacking Fault Energy in fcc Fe“, in: *Computational Materials Science* 99 (2015), S. 253–255
- [481] VITOS, L., NILSSON, J.-O. und JOHANSSON, B.: „Alloying effects on the stacking fault energy in austenitic stainless steels from first-principles theory“, in: *Acta Materialia* 54 (14) (2006), S. 3821–3826
- [482] YONEZAWA, T. u. a.: „The Effect of Chemical Composition and Heat Treatment Conditions on Stacking Fault Energy for Fe–Cr–Ni Austenitic Stainless Steel“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 44 (13) (2013), S. 5884–5896
- [483] FERREIRA, P. J. und MÜLLNER, P.: „A thermodynamic model for the stacking-fault energy“, in: *Acta Materialia* 46 (13) (1998), S. 4479–4484
- [484] OHKUBO, N. u. a.: „Effect of Alloying Elements on the Mechanical Properties of the Stable Austenitic Stainless Steel“, in: *ISIJ International* 34 (9) (1994), S. 764–772
- [485] TIAN, X. und ZHANG, Y.: „Effect of Si content on the stacking fault energy in g-Fe–Mn–Si–C alloys: Part I. X-ray diffraction line profile analysis“, in: *Materials Science and Engineering: A* 516 (1-2) (2009), S. 73–77
- [486] JEONG, K. u. a.: „The effects of Si on the mechanical twinning and strain hardening of Fe–18Mn–0.6C twinning-induced plasticity steel“, in: *Acta Materialia* 61 (9) (2013), S. 3399–3410
- [487] PIERCE, D. T. u. a.: „The influence of manganese content on the stacking fault and austenite/e-martensite interfacial energies in Fe–Mn–(Al–Si) steels investigated by experiment and theory“, in: *Acta Materialia* 68 (2014), S. 238–253

- [488] WAN, J., CHEN, S. und XU, Z.: „The influence of temperature on stacking fault energy in Fe-based alloys“, in: *Science in China Series E: Technological Sciences* 44 (4) (2001), S. 345–352
- [489] TAKEMOTO, T., MURATA, Y. und TANAKA, T.: „Effects of alloying elements and thermomechanical treatments on mechanical and magnetic properties of Cr-Ni austenitic stainless steel“, in: *ISIJ International* 30 (8) (1990), S. 608–614
- [490] LEHNHOFF, G. R., FINDLEY, K. O. und COOMAN, B. C. DE: „The influence of silicon and aluminum alloying on the lattice parameter and stacking fault energy of austenitic steel“, in: *Scripta Materialia* 92 (2014), S. 19–22
- [491] PEPPERHOFF, W. und ACET, M.: *Constitution and Magnetism of Iron and its Alloys*, Engineering Materials, Berlin und Heidelberg: Springer, 2001, ISBN: 9783642076305
- [492] GAVRILJUK, V., PETROV, Y. und SHANINA, B.: „Effect of nitrogen on the electron structure and stacking fault energy in austenitic steels“, in: *Scripta Materialia* 55 (6) (2006), S. 537–540
- [493] DUMAY, A. u. a.: „Influence of addition elements on the stacking-fault energy and mechanical properties of an austenitic Fe–Mn–C steel“, in: *Materials Science and Engineering: A* 483–484 (2008), S. 184–187
- [494] GALLAGHER, P. C. J.: „The influence of alloying, temperature, and related effects on the stacking fault energy“, in: *Metallurgical Transactions* 1 (9) (1970), S. 2429–2461
- [495] LATANISION, R. M. und RUFF, A. W.: „The temperature dependence of stacking fault energy in Fe-Cr-Ni alloys“, in: *Metallurgical Transactions* 2 (2) (1971), S. 505–509
- [496] ESSOUSSI, H., ETTAQI, S. und ESSADIQI, E., Hrsg.: *Variation of the alloying elements effect on the stacking fault energy with temperature*, 2017
- [497] KORZHAVYI, P. A. und SANDSTRÖM, R.: „First-principles evaluation of the effect of alloying elements on the lattice parameter of a 23Cr25NiWCuCo austenitic stainless steel to model solid solution hardening contribution to the creep strength“, in: *Materials Science and Engineering: A* 626 (2015), S. 213–219
- [498] CZICHOS, H., V, A. und HENNECKE, M.: *HÜTTE - Das Ingenieurwissen*, 33. aktualisierte Aufl., Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008, ISBN: 978-3-540-71851-2
- [499] DUMBLETON, J. H. und DOUTHETT, J. A.: „The unlubricated adhesive wear resistance of metastable austenitic stainless steels containing silicon“, in: *Wear* 42 (2) (1977), S. 305–332
- [500] SCHARF, T. W. u. a.: „Elevated temperature tribology of cobalt and tantalum-based alloys“, in: *Wear* 330–331 (2015), S. 199–208
- [501] TIAN, Y. u. a.: „Deformation Microstructure and Deformation-Induced Martensite in Austenitic Fe-Cr-Ni Alloys Depending on Stacking Fault Energy“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 48 (1) (2017), S. 1–7
- [502] ATAMERT, S. und STEKLY, J.: „Microstructure, Wear Resistance, and Stability of Cobalt based and alternative Iron based Hardfacing Alloys“, in: *Surface Engineering* 9 (3) (1993), S. 231–240
- [503] BARRY, A. H. u. a.: „Microstructure and mechanical properties of bulk highly faulted fcc/hcp nanostructured cobalt microstructures“, in: *Materials Characterization* 91 (2014), S. 26–33

- [504] KARAMAN, I. u. a.: „The deformation of low-stacking-fault-energy austenitic steels“, in: *JOM* 54 (7) (2002), S. 31–37
- [505] BÜRCEL, R.: *Festigkeitslehre und Werkstoffmechanik: Werkstoffe sicher beurteilen und richtig einsetzen*, 1st Edition, Bd. Band 2, Wiesbaden, Germany: Vieweg+Teubner Verlag, 2005, ISBN: 978-3-322-85239-7
- [506] XU, Y. J. u. a.: „Stacking fault effects on dynamic strain aging in a Ni–Co-based superalloy“, in: *Scripta Materialia* 87 (2014), S. 37–40
- [507] VAN DEN BEUKEL, A.: „Theory of the effect of dynamic strain aging on mechanical properties“, in: *Physica Status Solidi (a)* 30 (1) (1975), S. 197–206
- [508] MESAROVIC, S. D.: „Dynamic strain aging and plastic instabilities“, in: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 43 (5) (1995), S. 671–700
- [509] MORRIS, J. G.: „Dynamic strain aging in aluminum alloys“, in: *Materials Science and Engineering* 13 (2) (1974), S. 101–108
- [510] SOARE, M. A. und CURTIN, W. A.: „Single-mechanism rate theory for dynamic strain aging in fcc metals“, in: *Acta Materialia* 56 (15) (2008), S. 4091–4101
- [511] FU, S. u. a.: „Two mechanisms for the normal and inverse behaviors of the critical strain for the Portevin–Le Chatelier effect“, in: *Acta Materialia* 60 (19) (2012), S. 6650–6656
- [512] KOIZUMI, Y. u. a.: „Suzuki segregation in Co–Ni-based superalloy at 973K: An experimental and computational study by phase-field simulation“, in: *Acta Materialia* 60 (6-7) (2012), S. 2901–2915
- [513] WALTER, M. u. a.: „Mechanisms of severe sliding abrasion of single phase steels at elevated temperatures: Influence of lattice structure and microstructural parameters“, in: *Wear* 376-377 (2017), S. 468–483
- [514] SUN, H. u. a.: „Precipitation phases at different processes and heat treatments as well as their effects on the mechanical properties of super-austenitic stainless steel“, in: *Journal of Physics: Conference Series* 419 (2013), S. 012008
- [515] BEHAL, V. G. und MELILLI, A. S., Hrsg.: *Stainless steel castings*, Bd. 756, ASTM STP, Philadelphia, Pa.: American Society for Testing and Materials, 1982, ISBN: 978-0-8031-0740-3
- [516] GEMECHU, E. D. u. a.: „Import-based Indicator for the Geopolitical Supply Risk of Raw Materials in Life Cycle Sustainability Assessments“, in: *Journal of Industrial Ecology* 20 (1) (2016), S. 154–165
- [517] HAYES, S. M. und MCCULLOUGH, E. A.: „Critical minerals: A review of elemental trends in comprehensive criticality studies“, in: *Resources Policy* 59 (2018), S. 192–199
- [518] *ecoinvent database: vers. 2.2*, URL: <https://www.ecoinvent.org/home.html>
- [519] GRANTA DESIGN: *CES Selector Vers. 2019*, URL: <https://grantadesign.com/language-home/industry/products/ces-selector/>

- [520] HAMMOND, G. und JONES, C.: *Inventory of Carbon and Energy (ICE): Version 1.6a*, hrsg. von SUSTAINABLE ENERGY RESEARCH TEAM, University of Bath, UK, 2011, URL: <http://www.organicexplorer.co.nz/site/organicexplore/files/ICE%20Version%201.6a.pdf>
- [521] SINGH, S.: *New Mega Trends: Implications for our Future Lives*, London und New York: Palgrave Macmillan, 2012, ISBN: 978-1-137-00808-4
- [522] XIONG, R.: *Battery Management Algorithm for Electric Vehicles*, Singapore: Springer, 2020, ISBN: 978-981-15-0248-4
- [523] UNFRIED-SILGADO, J. u. a.: „Stacking fault energy measurements in solid solution strengthened Ni–Cr–Fe alloys using synchrotron radiation“, in: *Materials Science and Engineering: A* 558 (2012), S. 70–75
- [524] LEDBETTER, H. M. und REED, R. P.: „Elastic Properties of Metals and Alloys, I. Iron, Nickel, and Iron–Nickel Alloys“, in: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 2 (3) (1973), S. 531–618
- [525] EUROPÄISCHER WERKSTOFF- UND INSPEKTIONSSERVICE: *Prüfbericht: Lab.-Nr. 703068*, Lübeck, 31.05.2017
- [526] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: *DIN EN 18265:2014-02: Metallische Werkstoffe - Umwertung von Härtewerten*, Berlin, 2-2014
- [527] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: *DIN EN ISO 643: Stahl - Mikrophotographische Bestimmung der erkennbaren Korngröße*, Berlin, Mai 2013
- [528] SCHUPPENER, J.: „Untersuchung der Matrixeigenschaften von ausscheidungsgehärteten hochwarmfesten austenitischen Stählen“, Master-Thesis, Wuppertal: Bergische Universität Wuppertal, 2018
- [529] ALBERRY, P. J. und HAWORTH, C. W.: „Interdiffusion of Cr, Mo, and W in Iron“, in: *Metal Science* 8 (1) (1974), S. 407–412
- [530] NEUMANN, G. und TUIJN, C.: *Self-diffusion and impurity diffusion in pure metals: Handbook of experimental data*, Oxford, UK, Amsterdam, The Netherlands und San Diago, USA: Elsevier, 2009, ISBN: 978-1-85617-511-1
- [531] VAN GEN HASSEND, F. und WEBER, S.: „A Comparative Study on the Tribological Properties of a Cobalt-Free Superaustenitic Stainless Steel at Elevated Temperature“, in: *Metals* 10 (9) (2020), S. 1123
- [532] KORHAMMER, M.: „Charakterisierung des Ausscheidungsverhaltens hochwarmfester austenitischer Stähle“, Master-Thesis, Wuppertal: Bergische Universität Wuppertal, 2019
- [533] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: *DIN 50100: Schwingfestigkeitsversuch - Durchführung und Auswertung von zyklischen Versuchen mit konstanter Lastamplitude für metallische Werkstoffproben und Bauteile*, Berlin, 12-2016

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Publikationen

van gen Hassend, F., Weber, S.: Gefügecharakterisierung und -optimierung von nichtrostenden martensitischen Cr-Stählen, Sonderbände der Praktischen Metallographie zur 51. Metallographie-Tagung: Fortschritte in der Metallographie (2017), S. 67-72, ISBN: 978-3-88355-415-0

van gen Hassend, F., Weber, S.: Influence of Chemical Inhomogeneities on Local Phase Stabilities and Material Properties in Cast Martensitic Stainless Steel, in: *Steel Research International* 11 (2019), <https://doi.org/10.1002/srin.201900481>

van gen Hassend, F., Weber, S.: Influence of Microsegregations on Local Phase Stabilities in Martensitic Stainless Cast Steel, -Konferenzbeitrag-, 11th TOOLING Conference Exhibition, 12-16 Mai 2019, Aachen

van gen Hassend, F., Weber, S.: A Comparative Study on the Tribological Properties of a Cobalt-Free Superaustenitic Stainless Steel at Elevated Temperature, *Metals* 2020, 10(9), 1123, <https://doi.org/10.3390/met10091123>

van gen Hassend, F., Weber, S.: Effect of Heat Treatment on the Microstructure of Cast Martensitic Stainless Steel, *Practical Metallography*, Vol. 58 (4), 2021 (akzeptiertes Manuskript)

Brinkmann, K.O., He, J., Schubert, F., Malerczyk, J., Kreusel, C., van gen Hassend, F., Weber, S., Song, J., Qu, J., Riedl, T.: Extremely Robust Gas-Quenching Deposition of Halide Perovskites on Top of Hydrophobic Hole Transport Materials for Inverted (p-i-n) Solar Cells by Targeting the Precursor Wetting Issue, in: *ACS Applied Materials Interfaces*, 43 (11), 2019, S. 40172-40179, <https://doi.org/10.1021/acsami.9b15867>

Gahlmann, T., Brinkmann, K. O., Becker, T., Tüchtmantel, C., Kreusel, C., van gen Hassend, F., Weber, S., Riedl, T.: Impermeable Charge Transport Layers Enable Aqueous Processing on Top of Perovskite Solar Cells, in: *Advanced Energy Materials* 1903897 (2020), S. 1-7, <https://doi.org/10.1002/aenm.201903897>

Mayer, A., Pourdavoud, N., Doukkali, Z., Brinkmann, K., Rond, J., Staabs, J., Swertz, A., van gen Hassend, F., Görrn, P., Riedl, T., Scheer, H.: Upgrading of methylammonium lead halide perovskite layers by thermal imprint. *Applied Physics A* (2021), Vol. 127, No. 237, <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04366-3>