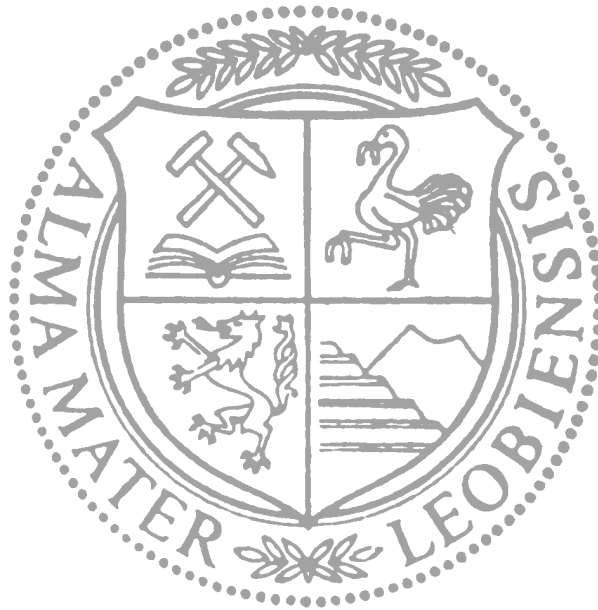


Dissertation

**Kurzzeitkriechverhalten
von
Warmarbeitsstählen**



von

Harald Wurmbauer

*An der Montanuniversität Leoben eingereichte Dissertation zur
Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
montanistischen Wissenschaften*

Leoben, Juni 2010

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Kplus Zentrums im Materials Center Leoben Forschung GmbH (MCL) und am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben durchgeführt.

Der österreichischen Bundesregierung (insbesondere dem Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie und dem Bundesministerium für Wirtschaft, Familie und Jugend) sowie dem Land Steiermark, vertreten durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH und die Steirische Wirtschaftsförderungsgesellschaft mbH, wird für die finanzielle Unterstützung der Forschungsarbeiten im Rahmen des von der Materials Center Leoben Forschung GmbH abgewickelten K2 Zentrums für „Materials, Processing und Product Engineering“ im Rahmen des Österreichischen COMET Kompetenzzentren Programms sehr herzlich gedankt.

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Leoben, Juni 2010

Harald Wurmbauer

Danksagung

Ich möchte mich ganz besonders bei den folgenden Personen bedanken, die im Rahmen von Gesprächen sowie aufgrund von Korrekturen, wissenschaftlichen Input zur vorliegenden Dissertation geliefert haben.

Helmut Clemens, Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont.
Christina Scheu, Prof. Dipl.-Phys. Dr. rer. nat.
Michael Panzenböck, OR Dipl.-Ing. Dr. mont.
Erich Stergar, Dipl.-Ing. Dr. mont.
Harald Leitner, Dipl.-Ing. Dr. mont.

Für die Zweitbegutachtung möchte ich mich recht herzlich bedanken bei:

Gerhard Dehm, Prof. Dipl.-Ing. Dr. rer. nat.

Mein Dank gilt ebenso den nun folgenden Personen die mich, in organisatorischer sowie technischer Hinsicht, bei meiner Arbeit im Rahmen der Dissertation unterstützt haben.

Reinhilde Stopar
Gerhard Hawranek
Bruno Krajnc, Ing.
Alfons Lotschar, Ing.
Silvia Pölzl
Christian Rinnhofer, Ing.
Jörg Thomas, Dipl.-Ing. (FH)

Für die finanzielle Unterstützung bzw. für die Bereitstellung von Infrastruktur oder Werkstoffen, möchte ich mich bei den folgenden Personen sowie deren Institutionen bedanken.

Reinhold Ebner, Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont.
Leiter der Materials Center Leoben Forschung GmbH

Helmut Clemens, Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont.
Leiter des Departments Metallkunde und Werkstoffprüfung

Gerhard Dehm, Prof. Dipl.-Ing. Dr. rer. nat.
Leiter des Department Materialphysik sowie des Erich Schmid Instituts für Materialwissenschaft

Devrim Caliskanoglu, Dipl.-Ing. Dr. mont.
Böhler Edelstahl GmbH

Abschließend möchte ich mich noch bei allen Mitarbeitern des Departements Metallkunde und Werkstoffprüfung, insbesondere bei den KollegInnen der *m@al Version 2007*, für die gute und freundschaftliche Zusammenarbeit bedanken.

Kurzfassung

Warmarbeitsstähle werden üblicherweise als Werkzeugstähle bei der Herstellung von Druckguss-, Strangpress- bzw. Schmiedeteilen eingesetzt. Ihr spezieller Gefügebau ermöglicht es ihnen, dass sie sowohl bei erhöhten Temperaturen als auch bei hohen Spannungen eingesetzt werden können. Die Kombination aus hohen Temperaturen und hohen Spannungen führt jedoch unweigerlich zu rasch ablaufenden Kriecheffekten im Gefüge des Werkstoffs. In der vorliegenden Arbeit wurden drei *Cr Mo V*-Warmarbeitsstähle der Böhler-Uddeholm AG, ein genormter Warmarbeitsstahl sowie zwei neue Legierungsvarianten, hinsichtlich ihres Kurzzeitkriechverhaltens untersucht, wobei anzumerken ist, dass keiner der Stähle ein kriechoptimiertes Gefüge aufweist. Dabei wurden Kriechversuche in einem Temperaturbereich von 400–600 °C sowie innerhalb eines Spannungsbereichs von 300–900 MPa durchgeführt. Die Untersuchungen zeigten, dass sich aufgrund der hohen Spannungen bei allen Versuchen Versetzungskriechen als der dominierende Kriechmechanismus einstellt. Ein sekundärer, so genannter „steady-state“ Kriechbereich konnte nicht festgestellt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Legierungskonzepte der untersuchten Warmarbeitsstähle ließ sich zeigen, dass sich im Besonderen ein hoher Vanadium- und Molybdängehalt sowie ein eher moderater Chrom- und Kohlenstoffgehalt positiv auf das Kurzzeitkriechverhalten auswirkt. Ebenso zeigte sich das bessere Kurzzeitkriechverhalten von martensitischen gegenüber bainitischen Mikrostrukturen. Es wurden Mikrostrukturuntersuchungen mittels Lichtmikroskop, Rasterelektronenmikroskop, Transmissionselektronenmikroskop sowie mittels Röntgenbeugung durchgeführt, um den Einfluss des Gefüges auf das Kurzzeitkriechverhalten zu klären. Die Gefügeuntersuchungen führten zu dem Schluss, dass sich bei Kriechversuchen ab 500 °C aufwärts keine stabile Mikrostruktur ausbildet und somit ein sekundärer Kriechbereich nicht möglich ist. Die während des Kriechversuchs ständig voranschreitende Gefügeveränderung, die sich in einer Vergröberung der Mikrostruktur widerspiegelt, führt zu einem Dehnratenminimum. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass sich eine kurzzeitkriechresistente Mikrostruktur nur über thermisch stabile Sekundärhärtekarbide einstellen lässt. Im internen Vergleich der drei untersuchten *Cr Mo V*-Warmarbeitsstähle zeigte somit jener Stahl die besten Kriecheigenschaften, der die größte Anzahl an vanadium- sowie molybdänreichen *MC* und *M₂C* Sekundärhärtekarbiden aufwies.

Abstract

Hot-work tool steels represent a group of tool steels which are often used for metal forming operations, e.g. die casting, extrusion molding and drop forging. The advanced microstructure of these steels permit's operations at elevated temperatures and high stresses. Elevated temperatures in combination with stress causes creep effects. Therefore, in this work short-term creep tests of three different *Cr Mo V*-hot-work tool steels from the Böhler-Uddeholm AG were performed. Two of these investigated hot-work tool steels represent novel alloys. Short-term creep tests were performed at temperatures in the range of 400–600 °C and at stress levels between 300–900 MPa. These creep investigations showed that due to the high stress levels dislocation creep is the dominating creep mechanism. Furthermore it was shown that a secondary, so called “steady-state”, creep range does not emerge. Due to the fact that all investigated hot-work tool steels possessed a different chemical composition, it was possible to show, that a high content of the alloying elements vanadium and molybdenum as well as a moderate content of chromium and carbon improves the short-term creep behavior. A further creep experiment dealing with martensitic and bainitic microstructures resulted in better short-term creep behavior of the martensitic compared to the bainitic microstructure. Microstructural investigations were performed by light microscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy as well as X-ray diffraction to clarify the influence of the microstructure on the short-term creep behavior. These investigations revealed that exceeding a creep temperature of 500 °C results in an unstable microstructure, which explains the absence of a steady-state creep range. As a consequence of a permanently coarsening microstructure a minimum creep rate forms. Furthermore it was shown that short-term creep resistance of hot-work tool steels is closely connected to temperature-stable secondary hardening carbides. A comparison of the investigated hot-work tool steels showed, that a high content of vanadium and molybdenum rich MC and M_2C secondary hardening carbides results in an improved short-term creep behavior.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	II
Inhaltsverzeichnis	III
Liste der Symbole, Abkürzungen sowie Einheiten	VI
1. Einleitung	1
1.1 Geschichtlicher Rückblick	1
1.2 Allgemeines über Warmarbeitsstähle	1
1.3 Allgemeines zum Thema Kriechen	2
1.4 Problemstellung	2
1.5 Zielsetzung der Arbeit	3
1.6 Gliederung der Arbeit	4
2. Grundlagen von <i>Cr Mo V</i>-Warmarbeitsstählen	6
2.1 Einfluss der Legierungselemente	6
2.2 Wärmebehandlung	7
2.3 Aufbau der Mikrostruktur	9
2.4 Relevante Verfestigungsmechanismen	15
2.4.1 Versetzungsverfestigung	15
2.4.2 Feinkornhärtung	16
2.4.3 Mischkristallverfestigung	17
2.4.4 Teilchenhärtung	18
2.5 Moderne <i>Cr Mo V</i> -Warmarbeitsstähle	21
3. Thermische Gefügestabilität	23
3.1 Diffusion	23
3.1.1 Interstitielle Diffusion	24
3.1.2 Reguläre Gitterdiffusion	25
3.1.3 Mechanismen zur Erniedrigung bzw. zur Erhöhung des Diffusionskoeffizienten	27
3.2 Thermische Stabilität der Matrix	28
3.2.1 Erholung	28
3.2.2 Rekristallisation	30
3.2.3 Kornvergrößerung	34
3.3 Ausscheidungsstadien	36
3.3.1 Keimbildung von Ausscheidungen im festen Zustand	37
3.3.2 Keimwachstum und Vergrößerung von Ausscheidungen im festen Zustand	42
3.4 Thermische Gefügestabilität von <i>Cr Mo V</i> -Warmarbeitsstählen	44
4. Zeitstandverhalten	47

4.1	Diskussion der Kriechkurve	48
4.2	Kriechmechanismen	52
4.2.1	Versetzungskriechen	52
4.2.2	Korngrenzgleiten	56
4.2.3	Diffusionskriechen	56
4.2.4	Harper-Dorn Kriechen	58
4.3	Zeitstandsverhalten von Legierungen	58
4.4	Kriechschädigung	64
4.5	Zeitstandverhalten von <i>Cr Mo V</i> -Warmarbeitsstählen	64
5.	Experimentelle Methoden	68
5.1	Materialherstellung	68
5.1.1	Chemische Analyse	68
5.1.2	Makroätzung und Probenentnahme	69
5.1.3	Gefüge des Auslieferungszustandes	70
5.1.4	Wärmebehandlungen und Härteanlasskurven	73
5.2	Methoden der Werkstoffprüfung	75
5.2.1	Zug- und Warmzugversuche	75
5.2.2	Zeitstandversuche unter Zugbeanspruchung	76
5.2.3	Härteprüfung	77
5.3	Methoden der Mikrostrukturcharakterisierung	78
5.3.1	Lichtmikroskopie	78
5.3.2	Rasterelektronenmikroskopie	79
5.3.3	Transmissionselektronenmikroskopie	79
5.3.4	Röntgendiffraktometrie	82
6.	Ergebnisse	84
6.1	Mechanische Tests	86
6.1.1	Zug- und Warmzugversuche	86
6.1.2	Kurzzeit-Kriechzugversuche	88
6.1.3	Erweichungsversuche	100
6.1.4	Kriechbruchanalyse	102
6.2	Thermo-Calc	103
6.3	Mikrostrukturuntersuchungen	105
6.3.1	Mikrostrukturuntersuchungen am gehärteten Zustand	106
6.3.2	Ergänzende Mikrostrukturuntersuchungen	110
6.3.3	Zusammenfassung der in den untersuchten Warmarbeitsstählen auftretenden Karbide	119
7.	Diskussion	120
8.	Zusammenfassung	129
	Literaturverzeichnis	A
	Anhang	I

Liste der Symbole und Abkürzungen

A	Kriechparameter abhängig von Temperatur und Mikrostruktur
A_T	Austenitisierungstemperatur
a_A	Gitterkonstante der Ausscheidung
a_M	Gitterkonstante der Matrix
a_{Me}	Gitterkonstante des Metalls
a_L	Gitterkonstante der Legierung
a_{veff}	effektiver Querschnitt des Versetzungskerns
B	Kriechparameter abhängig von Spannung und Mikrostruktur
b	Burgersvektor
c	atomare Konzentration
$grad\ c$	dreidimensionaler Vektor des Konzentrationsgradienten
C	Kriechparameter, abhängig von Spannung, Temperatur und Mikrostruktur
C_I	Kriechparameter, abhängig von Spannung, Zeit und Mikrostruktur
C_{H-D}	Harper-Dorn Konstante, abhängig von Spannung, Temperatur und Mikrostruktur
D	Diffusionskoeffizient bzw. Filmdicke
D_0	Vorfaktor
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient
$DESU$	Druckelektroschlackeumschmelzen
D_G	Gitterdiffusionskoeffizient
D_{ij}	dreidimensionaler Tensor des Diffusionskoeffizienten
D_M	Diffusionskoeffizient der Matrix
D_K	Korngrenzdifusionskoeffizienten
D_{KG}	Korndurchmesser
D_V	Versetzungskerndiffusionskoeffizient
d	Netzebenenabstand
d_k	mittlerer Korngrenzdurchmesser
d_{k0}	Kornausgangsdurchmesser
d_T	mittlerer Teilchendurchmesser bzw. Teilchendurchmesser
E	Elastizitätsmodul
EDX	energie dispersives Röntgenspektrometer
$ELBO$	Elektrolichtbogenofen
ESU	Elektroschlackeumschmelzen
E_V	Versetzungsenergie

F	Kraft oder Last
F_{KG}	Korngrenzenkraft
F_Z	Zener-Kraft oder rücktreibende Kraft
f	Volumenbruchteil
f/r	Dispersionsgrad
G	Schubmodul bzw. Gibbs-Energie
$GDOES$	Glimmentladungsspektroskopie
G_M	Schubmodul des Metalls
G_L	Schubmodul der Legierung
ΔG	Änderung der Gibbs-Energie oder Triebkraft
ΔG^a	freie Aktivierungsenthalpie
ΔG^a_s	freie Aktivierungsenthalpie bezogen auf 1 Mol
ΔG_D	Diffusionsaktivierungsenthalpie
ΔG_G	Grenzflächenenthalpie
ΔG_{het}	Absenkung der Gibbs-Gesamtenergie aufgrund von heterogener Keimbildung
ΔG_K	Keimbildungsenthalpie
ΔG_{KW}	Keimwachstumsenthalpie
ΔG_ε	Gitterverzerrungsenthalpie
g	spezifische Gibbs-Energie bzw. Vektor der 90° zum einfallenden Strahl steht
Δg	spezifische Gibbs-Energie
Δg_{het}	spezifische Gibbs-Energie Senkung aufgrund heterogener Keimbildung
Δg_L	Enthalpieabnahme durch Hinzufügen einer Leerstelle
Δg_ε	spezifische Gitterverzerrungsenergie
Δg_V	spezifische Volumsenthalpie
H	Enthalpie
H_B	Bruchhärte
H_G	Glühhärte
$HRTEM$	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
j_{Dxyz}	Diffusionsstromdichte
K	Vergrößerungsfaktor des Korns
K_r	Kraft pro Längeneinheit
k	Vergrößerungskonstante
k_B	Boltzmannkonstante
k_F	Proportionalitätsfaktor beim Zugversuch

kfz	kubischflächenzentriert
krz	kubischraumzentriert
k_y	Hall-Petch Konstante
L	Kamerakonstante
L_A	Martensitlattenabstand
L_l	Linienlänge
LM	Lichtmikroskopie
l	mittlerer Teilchenabstand bzw. Teilchenabstand
M_f	Martensitfinishtemperatur
M_s	Martensitstarttemperatur
MX	Metall / Nichtmetallverbindung
N	Keimbildungsrate
n	Spannungsexponent bzw. ganzzahlige natürliche Zahl bzw. Anzahl der Schnittpunkte der Linie mit Versetzungen
n_t	Zeitexponent für die Rekristallisation
m	Anzahl der dunklen Streifen beim Streifenkontrast
Q_c	Aktivierungsenergie für den Kriechvorgang
Q_{iD}	Aktivierungsenergie für die interstitielle Diffusion
Q_{KB}	Aktivierungsenergie für die Keimbildung
Q_{KW}	Aktivierungsenergie für das Keimwachstum
Q_{SD}	Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion
R	Gaskonstante bzw. Abstand des Primärstrahls zum gebeugten Strahl
REM	Rasterelektronenmikroskopie
$R_{p0.01}$	Dehngrenze bei 0.01 % nichtproportionaler Dehnung
$R_{p0.2}$	Dehngrenze bei 0.2 % nichtproportionaler Dehnung
R_m	Zugfestigkeit
R_W	Keimwachstumsrate
r	Teilchenradius
r_0	ideale Teilchengröße für die maximale Festigkeitssteigerung
r_A	mittlerer Anfangsradius
r_K	Keimradius
r_{Kc}	kritischer Keimradius
r_N	Nichtmetallatomradius
$r_{\ddot{U}}$	Übergangsmetallatomradius

S	Entropie
ΔS	Entropieänderung
S_G	Sprungrate des Gitteratoms
S_{KG}	Sprungrate des Korngrenzatoms
S_i	Sprungrate interstitiell gelöster Elemente
s	Einheitsvektor
T	Temperatur
ΔT	Temperaturänderung
$T_{\alpha\beta}$	Temperatur eine Phase- α oder β ab der die Gibbs-Energie negativ ist
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T_s	Schmelztemperatur in Kelvin
T_T	Anlasstemperatur
t_{AT}	Austenitisierungszeit
t_B	Bruchzeit
t_G	Glühzeit
trz	tetragonalraumzentriert
t_0	Rekristallisationszeit
$t_{\dot{\epsilon}min}$	Zeit beim Dehnratenminimum
V_A	Atomvolumen
$VLBU$	Vakuumlichtbogenumschmelzen
WBH	Wärmebehandlung
X_L	Leerstellenkonzentration
X_R	rekristallisierter Volumenbruchteil
XRD	Röntgendiffraktometrie
Z	Brucheinschnürung, Querkontraktion bzw. Ordnungszahl
α	Sprungabstand
α_I	Geometriefaktor
α_P	Proportionalitätskonstante der Korngrenze
β	gitterabhängige Konstante
γ	effektive Grenzflächenenergie
γ_{KG}	Korngrenzflächenenergie

γ_s	spezifische Grenzflächenenergie
Δ	Delta-Operator
δ	paraelastischer Wechselwirkungsparameter
δ_F	Fehlpassungsparameter
δ_K	effektive Korngrenzbreite
\mathcal{E}	Dehnung
\mathcal{E}_0	Anfangsdehnung (elastisch und plastisch)
\mathcal{E}_{0e}	elastische Anfangsdehnung
\mathcal{E}_{0pl}	plastische Anfangsdehnung
\mathcal{E}_B	Kriechbruchdehnung
\mathcal{E}_K	Kriechdehnung
\mathcal{E}_W	wahre Kriechdehnung
$\dot{\mathcal{E}}_s$	stationäre Dehn-/Kriechnrate
$\dot{\mathcal{E}}_{sVT}$	stationäre Dehn-/Kriechnrate beim Versetzungskriechen abhängig von Temperatur
$\dot{\mathcal{E}}_{sV\sigma}$	stationäre Dehn-/Kriechnrate beim Versetzungskriechen abhängig von Spannung
$\dot{\mathcal{E}}_{sV}$	stationäre Dehn-/Kriechnrate beim Versetzungskriechen
$\dot{\mathcal{E}}_{sG}$	stationäre Dehn-/Kriechnrate beim Korngrenzengleiten
$\dot{\mathcal{E}}_{sD NH}$	stationäre Dehn-/Kriechnrate beim Volumendiffusionskriechen (Nabarro-Hering)
$\dot{\mathcal{E}}_{sD C}$	stationäre Dehn-/Kriechnrate beim Volumendiffusionskriechen (Coble)
$\dot{\mathcal{E}}_{sD}$	stationäre Dehn-/Kriechnrate beim Volumendiffusionskriechen
$\dot{\mathcal{E}}_{min}$	minimale Dehn-/Kriechnrate
$\mathcal{E}\dot{\mathcal{E}}_{min}$	Dehnung im Dehnratenminimum
η	dielastischer Wechselwirkungsparameter
η_G	Korngrenzviskosität
Θ	Bragg Winkel
λ	Strahlungswellenlänge
$\Delta\mu$	chemische Potentialdifferenz
v_{KB}	Keimbildungsgeschwindigkeit
$v_{KB 0}$	Vorfaktoren für die Keimbildungsgeschwindigkeit
$v_{KW 0}$	Vorfaktoren für die Keimwachstumsgeschwindigkeit
v_{KW}	Keimwachstumsgeschwindigkeit

ρ	Versetzungsdichte
$\Delta\rho$	zusätzliche eingebrachte Versetzungen
ρ_p	primäre Versetzungsdichte
ρ_w	Versetzungsdichte der Waldversetzungen
σ	Spannungstensor
σ_c	Kriechspannung
σ_{MK}	Mischkristallreibspannung
σ_T	Teilchenreibspannung
σ_V	Spannungsanteil hervorgerufen aufgrund von Versetzungen
σ_α	von außen angelegte Spannung
σ_i	innere Gegenspannung
τ_0	kritische Schubspannung des Einkristalls
τ_K	kritische Schubspannung eines Polykristalls
$\Delta\tau_{MK}$	Zunahme der kritischen Schubspannung aufgrund von Mischkristallhärtung
τ_{OR}	Orowanspannung
τ_p	Passierspannung
τ_s	Schneidspannung
$\Delta\tau_v$	Festigkeitssteigerung aufgrund von zusätzlich eingebrachten Versetzungen
ξ	materialspezifischer. und zonenachsenabhängiger Dickewert pro dunklen Streifen für Eisen
Ω	Atomvolumen $\sim b^3$

Einheiten

A	Stromstärke in Ampere
a.%	Bruchteil in Atomprozent
cm	Länge in Zentimeter
eV	Energie in Elektronenvolt
K	Temperatur in Grad Kelvin
°C	Temperatur in Grad Celsius
HRC	Härte nach Rockwell Cone
HV	Härte nach Vickers
h	Zeit in Stunden
J	Energie in Joule
m	Länge in Meter
mm	Länge in Millimeter
min	Zeit in Minuten
mol	Menge in Mol (1 Mol = $6.022 \cdot 10^{23}$ Atomen)
MPa	Spannung in Megapascal
m.%	Bruchteil in Massenprozent
N	Kraft in Newton
s	Zeit in Sekunden
V	Spannung in Volt
%	Bruchteil in Volumenprozent

1 Einleitung

1.1 Geschichtlicher Rückblick

Die rasant steigende Nachfrage an Stahl für das Eisenbahnwesen, die Schifffahrt, den Hoch- und Tiefbau usw., sowie aufgrund der Möglichkeit des von Bessemer 1856 patentierten Verfahrens [1], eine große Menge an Stahl mit niedrigem Kohlenstoffgehalt herzustellen, bescherten der Stahlindustrie ab Mitte des 19. Jahrhunderts einen starken wirtschaftlichen Aufschwung [2]. Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der Dampfmaschinen schufen ein leistungsstarkes und unermüdliches Arbeitgerät mit dem man in der Lage war, die sprunghaft gestiegene Nachfrage an großindustriell gefertigten Stahlprodukten weiterzuverarbeiten [3].

Mushet [4] leitete ebenfalls Mitte des 19. Jahrhunderts das Kapitel der Werkzeugstähle ein, in dem er einen hochkohlenstoffhaltigen Stahl mit Wolfram legierte und somit einen der ersten Werkzeugstähle produzierte. Anfang des 20. Jahrhunderts wurde durch den Einsatz des Elektroschmelzofens der Legierungsentwicklung von neuen Werkzeugstählen weiterer Vorschub geleistet. Zur selben Zeit wurde von White und Taylor ein Effekt gefunden bei dem durch eine Wärmebehandlung, bei einer für damals unüblich hohen Temperatur (ca. 850 K), eine Härtesteigerung festgestellt wurde [5]. Dieser Effekt sollte auf die Wärmebehandlung von Werkzeugstählen noch großen Einfluss haben.

Bereits 1910 war es aufgrund von Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der mikrostrukturellen Untersuchungsmethoden, sowie dem Einsatz von Röntgenanalyseverfahren und dem ebenfalls mitgewachsenen theoretischen Hintergrundwissen möglich, Phasenumwandlungen im Stahl zu verstehen und Phasen wie z.B. Ferrit, Zementit, Austenit und Martensit zu beschreiben [6].

Viele der Anfang der Zwanziger Jahre des 20. Jahrhunderts entwickelten Werkzeugstähle werden auch heute noch, natürlich in verbesserter Qualität, erzeugt und eingesetzt [7]. Darüber hinaus wurden bis heute noch unzählige weitere Werkzeugstähle für unterschiedlichste Anwendungen entwickelt.

1.2 Allgemeines über Warmarbeitsstähle

Werkzeugstähle lassen sich grob in 4 Gruppen, nämlich Kaltarbeitsstähle, Warmarbeitsstähle, Kunststoffformenstähle und Schnellarbeitsstähle, einteilen [7].

Der jährliche Verbrauch an Warmarbeitsstahl lag im Jahre 2004 bei ungefähr 500.000 Tonnen. Dies entspricht etwa einem Fünftel der Produktionsmenge an Werkzeugstahl und somit ungefähr 0.5 % der weltweiten Gesamtproduktion an Stahl [8].

Warmarbeitsstähle zeichnen sich im Besonderen dadurch aus, dass sie auch bei erhöhten Temperaturen (über 250 °C) Gefügestabilität besitzen und somit resistent gegen Erweichung sind [7]. Aus diesem Grund werden Warmarbeitsstähle vornehmlich für die spanlose

Umformung von Werkstoffen bei erhöhten Temperaturen eingesetzt. Typische Anwendungsgebiete für Warmarbeitsstähle finden sich häufig in Druckguss-, Gesenkschmiede- und Strangpresswerkzeugen wieder [9]. Man findet sie aber auch in anderen Produkten, wie z.B. als Einspritzdüsenhalter in modernen Dieselmotoren [8]. Die Verarbeitungstemperaturen können beim Druckguss von Kupferlegierungen bis zu 1000 °C erreichen und bei der Warmumformung von Stahl sogar 1200 °C überschreiten [10].

Je nach Anwendungstemperatur kommen unterschiedliche Stahlklassen als Warmarbeitsstähle zum Einsatz. Als Werkstoffe für Druck- und Strangpresswerkzeuge, die man zur Verarbeitung von Leichtmetallen einsetzt, werden vornehmlich mittellegierte martensitische *Cr Mo V*- und *W Cr V*-Stähle verwendet. In letzter Zeit kommen für hochbeanspruchte Werkzeuge auch immer öfter Maraging-Stähle zum Einsatz. Aus ökonomischen Gründen werden diese Stähle, aufgrund ihrer hohen Herstellungskosten, aber erst bei Werkzeugen, die für eine sehr hohe Stückzahl ausgelegt sind, rentabel [8].

Mittellegierte *Cr Mo V*-Stähle bilden aufgrund ihres ausgewogenen Eigenschaftsprofils, z.B. hohe Warmfestigkeit, Warmzähigkeit, Warmverschleißwiderstand, Temperaturwechselbeständigkeit, Kurzzeitkriechfestigkeit und ihres relativ moderaten Preises, im Vergleich zu Maraging-Stählen, die größte Gruppe innerhalb der Warmarbeitsstähle [8, 11].

1.3 Allgemeines zum Thema Kriechen

Metallische Werkstoffe im Allgemeinen und Warmarbeitsstähle im Speziellen, die im Einsatz erhöhten Temperaturen (ca. ab $0.4T_s$ K) und gleichzeitig Spannungen ausgesetzt sind, weisen ein zeitabhängiges Festigkeits- und Verformungsverhalten auf [12]. Somit ist die Auslegung von Bauteilen nach der Dehngrenze (ermittelt aus Zug- und Warmzugversuchen) nicht mehr möglich, stattdessen muss die Zeitdehngrenze (ermittelt aus Zeitstandversuchen) herangezogen werden.

Bekannte Verfestigungsmechanismen wie z.B. Verformungsverfestigung und Feinkornhärten wirken sich, im Unterschied zur Mischkristallhärtung und Teilchenhärtung, nur in der Anfangsphase der Kriechbelastung positiv aus. Abgesehen von den bei sehr niedrigen Spannungen auftretenden Kriechmechanismen, wie Korngrenzendiffusion und Volumendiffusion, liegt der entscheidende Unterschied in den Verformungsvorgängen zwischen hoher und tiefer Temperatur im Klettern von Stufenversetzungen [13].

1.4 Problemstellung

Werkzeuge aus Warmarbeitsstahl sind im Betrieb oft einem zyklischen Erwärmungs- und Abkühlvorgang ausgesetzt [14]. Dies trifft sowohl bei Schmiedegesenken, Hilfswerkzeugen für das Strangpressen, als auch bei Druckgusswerkzeugen zu. Bei Letzteren kommt es im Einsatz immer wieder zu Ausfällen aufgrund von Warmbrandrissbildung, die in unmittelbarem Zusammenhang mit thermozyklischen Vorgängen stehen [15]. Da es sich

hierbei meist um große und teure Bauteile handelt, ist bei einem Ausfall oder einer Nachbearbeitung mit hohen Folgekosten zu rechnen. Durch das zyklische Einschießen von flüssigem Leicht- oder Buntmetall (230–1080 °C T_s), Auswerfen des Werkstücks und rasche Abkühlen des Werkzeugs, kann dies beim Matrizenwerkstoff zu Oberflächentemperaturen von bis zu 650 °C und hohen Spannungen, die an die Streckgrenze heranreichen können, führen [16, 17]. Da *Cr Mo V*-Warmarbeitsstähle im Einsatz bis zu 150.000 solcher Zyklen ausgesetzt werden können, ergeben sich je nach Anwendungsgebiet akkumulierte Kriechzeiten von bis zu 200 h [8]. Aus diesem Grund wurden auch schon in der Vergangenheit Kurzzeitkriechversuche an Warmarbeitsstählen für wichtig befunden und durchgeführt [18-25]. In diesen Arbeiten konnte für Warmarbeitsstähle unter bestimmten Kriechbelastungen gezeigt werden, dass sowohl eine Absenkung des Kohlenstoffgehaltes im Stahl als auch eine Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit während des Härtevorgangs (vollmartensitischen Zustand) zu einer verringerten Dehnrates beim Kriechen führen [18, 26]. Ebenso konnte ein Zusammenhang zwischen einer verringerten Dehnrates und einem erhöhten Legierungsgehalt an Molybdän und Vanadium hergestellt werden [19]. Im Allgemeinen wird in der Kriechliteratur von Warmarbeitsstählen von einer 3-teilig gegliederten Kriechkurve ausgegangen. Berns und Pschenitzka [21] wiesen jedoch explizit darauf hin, dass es sich statt dem sekundären Kriechbereich auch um ein Minimum der Dehnrates handeln könnte. In dieser Arbeit wird auch der primäre Kriechbereich genauer diskutiert. Berns und Pschenitzka kommen zum Schluss, dass die ausgeprägte Verfestigung in diesem Bereich nicht nur verformungsbedingt sondern auch zeitabhängig ist. Diese Zeitabhängigkeit lässt laut den Autoren dieser Arbeit auf verfestigende Karbidausscheidungen schließen.

Anderson und Klarenfjord [22] weisen in ihrer Arbeit darauf hin, dass vanadiumreiche Sekundärhärtekarbide vom Typ *MC* thermisch stabiler sind als molybdänreiche Sekundärhärtekarbide vom Typ M_2C und somit den Kriechwiderstand erhöhen.

Die Gewichtung des thermischen- und spannungsbedingten Einflusses auf das Kriechverhalten sowie die Abläufe des Versetzungskriechens als auch das Kriech- und Ausscheidungsverhalten neuartiger *Cr Mo V*-Warmarbeitsstähle sind jedoch noch nicht hinreichend bekannt. Des Weiteren haben sich die Stähle hinsichtlich ihrer Homogenität und Reinheit weiterentwickelt und zeigen somit veränderte mechanische Eigenschaften, welche ebenfalls einer Untersuchung bedürfen.

1.5 Zielsetzung der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Warmarbeitsstähle Böhler W 300, W 360 und Uddeholm QRO 90 Supreme hinsichtlich ihres Kurzzeitkriechverhaltens. Hierfür werden an allen Stählen Kurzzeitkriechversuche bei unterschiedlichen Spannungs- und Temperaturniveaus durchgeführt. Dabei soll die Aktivierungsenergie, der Spannungsexponent und somit der vorherrschende Kriechmechanismus ermittelt werden. Zur Klärung möglicher Unterschiede im Kriechverhalten der untersuchten Warmarbeitsstähle werden mikrostruk-

turelle Untersuchungsmethoden wie Lichtmikroskopie (*LM*), Rasterelektronenmikroskopie (*REM*), Transmissionselektronenmikroskopie (*TEM*) und Röntgendiffraktometrie (*XRD*) herangezogen. Mit den oben genannten Untersuchungsmethoden werden unter anderem die Auswirkungen einer veränderten Wärmebehandlung und damit eines unterschiedlichen Ausgangsgefüges auf das Kurzzeitkriechverhalten beurteilt. Ebenso werden die Unterschiede, die sich im Werkstoff infolge rein thermischer Beeinflussung ergeben, im Unterschied zum Kriecheinfluss, im Hinblick auf Gefügeveränderungen betrachtet. Weiters wird die Veränderung der Versetzungsdichte und Grenzflächenstruktur sowie das Ausscheidungs- und Vergrößerungsverhalten, der sich im Werkstoff befindliche Karbide untersucht. Sämtliche in dieser Arbeit ermittelte Daten schaffen Grundlagen für derzeit bereits laufende und weiterführende Arbeiten auf dem Gebiet der numerischen Simulation.

1.6 Gliederung der Arbeit

Die Gliederung der vorliegenden Arbeit erfolgt in acht Kapitel, wobei im Ergebnisteil nur mehr jene Resultate der Arbeit angeführt werden, die nicht bereits in Veröffentlichungen erschienen sind. Die Veröffentlichungen befinden sich im Anhang der Dissertation. Die Einleitung (Kapitel 1) zeigt zunächst einem kurzen Einblick in die Geschichte des Werkzeugstahls, gibt allgemeine Informationen zu den Themen Warmarbeitsstahl und Kriechen und befasst sich des Weiteren mit der Problemstellung und Zielsetzung der vorliegenden Arbeit.

Die Kapitel 2 bis 5 stellen den Literaturteil der vorliegenden Dissertation dar. In Kapitel 2 werden zunächst die Grundlagen von *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen behandelt werden. Ebenso werden Einblicke in die unterschiedlichen Legierungsvarianten und Wärmebehandlungen von Warmarbeitsstählen gegeben. Zusätzlich wird über die vorherrschenden Verfestigungsmechanismen und den Aufbau der Mikrostruktur informiert.

In Kapitel 3 werden für diese Dissertation relevante Grundlagen der thermischen Gefügestabilität wiedergegeben. Im Speziellen wird auf Effekte wie Erholung, Rekristallisation, Kornvergrößerung, Ausscheidungsvorgänge und Teilchenvergrößerung eingegangen.

Kapitel 4 gibt allgemeine Informationen zum Thema Kriechen wieder. Es befasst sich mit den möglichen Kriechmechanismen, dem Kriechkurvenverlauf und dessen Interpretation sowie mit den Themen: Kriechen von Legierungen und Kriechschädigungsmechanismen.

Kapitel 5 beschreibt experimentelle Methoden, die im Rahmen der Dissertation angewendet wurden, wobei sich der erste Teil mit den Methoden der Werkstoffprüfung befasst und der zweite Teil die verwendeten Methoden zur Mikrostrukturcharakterisierung erläutert.

Beim Kapitel 6 handelt es sich um den Ergebnisteil der vorliegenden Arbeit. Hier werden alle Untersuchungen zusammengefasst, die noch nicht in Publikationen [27-30] sowie der Diplomarbeit von E. Stergar zum selben Thema [31] und der daraus entstandenen, gemeinsam veröffentlichten Publikation [32] herausgegeben wurden. Dazu gehören auch übliche

Voruntersuchungen, wie die Ermittlung der genauen Legierungszusammensetzung der untersuchten Werkstoffe sowie Makroätzungen für die Kriechprobenentnahme aus dem Rohmaterial, die Vergütungsschaubilder der jeweiligen Werkstoffe sowie Computersimulationen bezüglich der vorhandenen Phasen im Ausgangsgefüge und eine Beschreibung der Mikrostruktur nach den unterschiedlichen Wärmebehandlungsschritten. Des Weiteren werden noch nicht veröffentlichte Ergebnisse aus den durchgeführten Warmzug- und Kriechversuchen sowie zusätzliche Mikrostrukturuntersuchungen von geglühten und gekrochenen Proben präsentiert.

Eine Diskussion der Ergebnisse mit der bestehenden Literatur wird in Kapitel 7 vorgenommen, wobei die in den Publikationen diskutierten Ergebnisse ausgenommen sind. Abschließend werden alle Ergebnisse und Schlussfolgerungen die im Verlauf dieser Dissertation entstanden sind in Kapitel 8 zusammengefasst.

2 Grundlagen von *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen

Warmarbeitsstähle werden im Allgemeinen für Werkzeuge verwendet, die bei erhöhten Temperaturen (über 250 °C) und bei spanloser Formgebung zum Einsatz kommen [7]. Je nach Anwendungsgebiet und Temperaturniveau kommen dabei unterschiedliche Warmarbeitsstahlklassen zur Anwendung. Niedriglegierte Vergütungsstähle werden z.B. für Hammergesenke verwendet. Mittellegierte *Cr Mo V*- und *Cr W V*-Stähle sowie Maraging-Stähle kommen des Öfteren in Druckgieß- und Strangpresswerkzeugen vor, ebenso wie hochlegierte *Co Cr Mo*-Stähle, welche aber nur bei sehr hoher Temperaturbeanspruchung zum Einsatz kommen. Hochwarmfeste Stähle und Legierungen werden hingegen bei extremer Temperaturbelastung des Werkzeuges, z.B. als Innenbüchsen für den Buntmetallstrangguss, verwendet [8]. Aufgrund des ausgewogenen Eigenschaftsprofils und moderaten Preises stellen *Cr Mo V*-Stähle, mit einem Chromanteil von 2.5–5.5 m.%, die zusätzlich mit Molybdän bzw. Wolfram (austauschbar im Verhältnis 1 zu 2) und Vanadium legiert sind, die größte Gruppe in der Familie der Warmarbeitsstähle dar [33].

In den folgenden Kapiteln wird zunächst Grundlegendes über *Cr Mo V*-Warmarbeitsstähle zusammengefasst sowie der Einfluss der vorhandenen Legierungselemente aufgezeigt, deren Wärmebehandlung, der Aufbau ihrer Mikrostruktur und die Verfestigungsmechanismen betrachtet. Abschließend werden einige derzeit in Verwendung stehende moderne *Cr Mo V*-Warmarbeitsstähle aufgelistet und die Unterschiede zu konventionellen *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen aufgezeigt.

2.1 Einfluss der Legierungselemente

In *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen stellen Kohlenstoff, Chrom, Molybdän und Vanadium die wichtigsten Legierungselemente dar. Daneben erfüllen auch Silizium und Mangan ihre Funktion in diesen Stählen. Der Kohlenstoffgehalt in diesen Stählen reicht je nach Anwendungsgebiet von 0.2–0.5 m.% [7]. Kohlenstoff kann durchaus als das wichtigste Legierungselement bezeichnet werden, denn ohne ihn wäre sowohl die martensitische Härtung als auch die Ausbildung von Karbiden und Sonderkarbiden nicht möglich [34]. Generell stellen alle Legierungselemente Störstellen im idealen Kristall dar und verschlechtern somit die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit (Wiedemann-Franz-Gesetz [35]). Gerade die Wärmeleitfähigkeit ist aber in vielen Anwendungen für Warmarbeitsstähle von großer Bedeutung [36].

Chrom wird den meisten *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen mit einem Gehalt von 2.5–5.5 m.% zulegiert und gewährleistet, aufgrund einer Absenkung der kritischen Abkühlgeschwindigkeit, die Durchhärbarkeit der Bauteile [7]. Chrom erhöht sowohl die Korrosions- als auch Zunderbeständigkeit. Ebenso zeichnet es für die Verschiebung des Sekundärhärtemaximums

zu niedrigeren Temperaturen verantwortlich [37]. Des Weiteren ist es ein Karbidbildner und führt in diesen Stählen vornehmlich zu M_7C_3 - und $M_{23}C_6$ -Karbiden [38, 39]. Diese Karbide tragen aufgrund ihrer Größe erheblich zur Verschleißbeständigkeit des Stahls bei, lagern sich aber vornehmlich an Grenzflächen an, was sich wiederum negativ auf z.B. die Kerbschlagzähigkeit auswirkt. Des Weiteren ist Chrom ebenfalls in eisenreichen M_3C -Karbiden anzutreffen [40].

Die Legierungselemente Molybdän und Vanadium stellen starke Karbidbildner dar und sind deshalb von großer Bedeutung für die Warmfestigkeit in dieser Gruppe von Stählen [41]. Der übliche Gehalt an Molybdän liegt bei 1–3 m.%, wobei Vanadium mit einem Gehalt von 0.2–1.2 m.% zulegiert wird [37]. Molybdän bildet vornehmlich Karbide des Typs MC , M_2C und M_6C , wohingegen Vanadium MC - und M_2C -Karbide bildet, wobei die größeren (200–1000 nm) vanadiumreichen MC - und molybdän–eisenreichen M_6C -Karbide hierbei wieder zur Verschleißfestigkeit beitragen [42]. Kleinere (1–10 nm) thermisch stabile kohärente und teilkohärente MC - und M_2C -Karbide sind von großer Bedeutung für die Sekundärhärte, da sie fein ausgeschieden und in großer Anzahl auftretend, sich positiv auf die Teilchen- als auch Feinkornhärtung auswirken [43]. Beide Elemente senken des Weiteren die kritische Abkühlgeschwindigkeit und erhöhen die Korrosionsbeständigkeit [37].

Der Gehalt an Silizium liegt meist zwischen 0.2–1.0 m.%. Silizium trägt aufgrund von Mischkristallhärtung und mangels Affinität zum Kohlenstoff, entscheidend zur Verfestigung der Matrix bei [44, 45]. In weiterer Folge erschwert bzw. verzögert es die Vergrößerung von Fe_3C -Karbiden und treibt sogar dessen Auflösung voran. Dadurch kommt es auch bei tiefen Anlasstemperaturen rasch zur Bildung von Legierungskarbiden [38]. Ein hoher Siliziumgehalt verringert die Anzahl der feinst verteilten Sekundärhärtekarbide [16, 17]. Weiters wirkt es aufgrund der hohen Affinität zum Sauerstoff stark desoxidierend und erhöht die Zunderbeständigkeit. Zu negativen Auswirkungen von Silizium kommt es bei Anwendungen, wo Zähigkeit und Wärmeleitfähigkeit entscheidend sind [46, 47].

Der Mangengehalt in diesen Stählen beträgt üblicherweise zwischen 0.2–0.8 m.% [7]. Mangan wirkt desoxidierend und ist in der Lage Schwefel abzubinden. Somit trägt es dazu bei, den ungünstigen Einfluss von Eisensulfid auf die Warmverformbarkeit zu entschärfen. Weiters ist es in der Lage die kritische Abkühlgeschwindigkeit zu senken [37]. Mangan trägt zur Bildung von Sekundärhärtekarbiden nicht bei, löst sich aber in größeren M_3C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$ und M_6C Karbiden [41, 44]. Die hohe Löslichkeit von Mangan in der ferritischen Matrix wirkt sich positiv auf die Mischkristallverfestigung aus. Negative Auswirkungen hat es vor allem auf die Verschleißfestigkeit [34].

2.2 Wärmebehandlung

Beginnend mit dem Schmelzprozess im Elektrolichtbogenofen (*ELBO*) und der darauf folgenden Sekundärmetallurgie, erfolgt das Abgießen des Stahls in Blöcke, wobei hochwertige Warmarbeitsstähle im Anschluss nochmals mittels Elektroschlackeuenschmelzen

(ESU), beziehungsweise Vakuumlichtbogenumschmelzen (VLBU) umgeschmolzen werden. In weiterer Folge wird der Block auf Homogenisierungstemperatur geglüht, um durch Seigerungen entstandene Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung auszugleichen. Anschließend folgen mehrere Umformschritte zur Einstellung eines feinen Korns. Des Weiteren werden eine mehrstufige Wärmebehandlung, ein Richtvorgang und ein Entspannungsglühen am Block durchgeführt. Abschließend wird die äußere Schicht des Blocks abgedreht, da sich die meisten Einschlüsse, die während der Nachbehandlungsschritte an die Oberfläche gedrängt werden, dort befinden [48]. Der Werkstoff liegt nun in einem weichgeglühten und somit leicht zu verarbeitenden Zustand vor. In diesem Zustand, der den Auslieferungszustand darstellt, kann der Werkstoff für unterschiedlichste Anwendungsgebiete weiter wärmebehandelt werden.

Die nun folgende Wärmebehandlung kann je nach Einsatzgebiet des Warmarbeitsstahls unterschiedlich ausfallen. Abbildung 2.2.1 zeigt daher einen schematischen Ablauf der einzelnen Wärmebehandlungsschritte, die notwendig sind, um gezielt mechanische Eigenschaften bzgl. der gewünschten Anforderungen einzustellen [49].

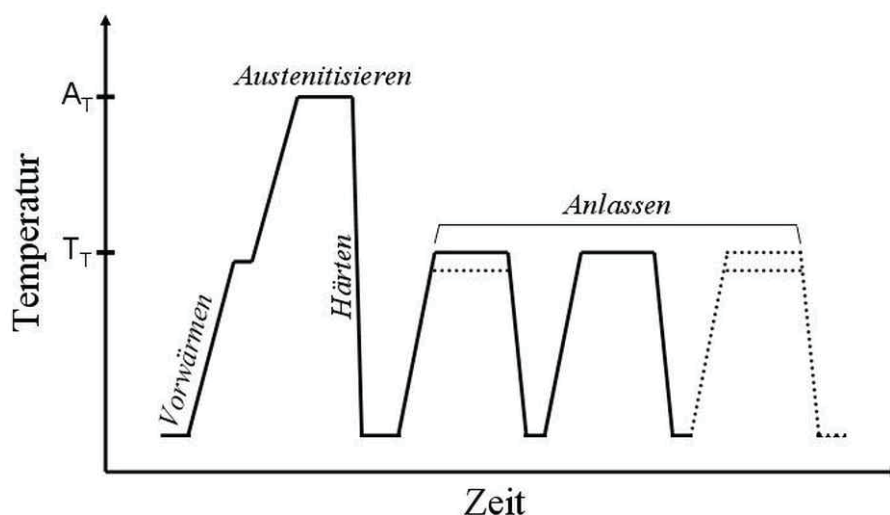


Abb. 2.2.1 Wärmebehandlungsschema eines martensitischen Warmarbeitsstahls. Nach [7].

Um den Werkstoff im Kern- und Randbereich gleichmäßig auf Austenitisierungstemperatur (A_T) zu erwärmen und um gleichzeitig Wärmespannungen zu minimieren, müssen gerade bei großen Bauteilen ein bis zwei Vorwärmstufen eingeführt werden [50]. Für die meisten *Cr Mo V*-Warmarbeitsstähle liegt A_T im Bereich von 950–1100 °C und somit laut ThermoCalc nahe an der Löslichkeitsgrenze der thermisch stabilsten Karbide. Die Haltezeit auf A_T soll so kurz wie möglich sein, um Kornwachstum zu verhindern, aber so lange wie nötig um den Großteil der Weichglühkarbide aufzulösen. Ein gewisser Restbestand an Weichglühkarbiden ist jedoch durchaus erwünscht um dem Kornwachstum (des Austenitkorns) Einhalt zu gebieten und somit die Zähigkeit des Werkstoffs zu erhalten [7]. Da

sich das Bauteil am Rand schneller erwärmt als im Kern, muss die Haltezeit um einen Faktor, der von der Bauteildicke und Wärmeleitfähigkeit abhängig ist, verlängert werden. Im Schnitt beträgt die Haltezeit auf Austenitisierungstemperatur ohne Bauteildickenfaktor 20 min [51].

Beim anschließenden Abschrecken stellt sich je nach Abkühlgeschwindigkeit das gewünschte Härtegefüge ein. Die Abkühlgeschwindigkeit kann über unterschiedliche Medien wie Luft, Salzbad, Öl oder geregelte Ofenabkühlung, z.B. mittels Druckstickstoff, eingestellt werden. Für die meisten Anwendungen wird im Allgemeinen gewünscht, dass die Abkühlgeschwindigkeit und damit die Unterkühlung so groß sind, dass eine schlagartige und diffusionslose Phasenumwandlung von Austenit zu Martensit stattfindet [52]. Nach dem Härten befindet sich der Werkstoff wieder auf Raumtemperatur.

Der nachfolgende Anlassvorgang kann in der Praxis bei großen und komplexen Bauteilen sehr aufwendig sein und weicht zum Teil erheblich von dem kleinerer Werkzeuge ab [53]. Für kleinere Bauteile werden in der Regel zwei bis drei Anlassvorgänge durchgeführt [37]. Hier gibt es ebenfalls unterschiedliche Konzepte, je nachdem in welchen Temperaturbereich das Werkzeug eingesetzt wird. In den Fällen, bei denen das Werkzeug bei höheren Temperaturen also über der Sekundärhärte des Stahls eingesetzt wird, erfolgt im ersten Schritt ein Anlassen auf jene Anlasstemperatur (T_T), bei der das Sekundärhärtemaximum auftritt. Die Haltezeit addiert sich wiederum aus der allgemeinen Haltezeit (ca. 2h) und der Durchwärmzeit. Anschließend wird im Ofen langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Im zweiten Schritt wird dann die Temperatur so gewählt, dass man eine bestimmte Arbeitshärte erreicht. Die Haltedauer und der Abkühlvorgang sind gleich wie beim ersten Anlassschritt. Bei komplexeren Bauteilformen kann optional zur Minimierung der Eigenspannungen noch ein dritter Anlassschritt (Spannungsarmglühen) durchgeführt werden [50]. Das zweite Anlasskonzept kann darin bestehen, zweimal auf dieselbe Temperatur anzulassen. Dabei liegt die Höhe der Anlasstemperatur, welche vom Legierungskonzept des Warmarbeitsstahls, der Einsatztemperatur und der Anwendung abhängig ist und in der Regel von 500 °C bis 650 °C [40] reicht, dann etwas über dem Sekundärhärtemaximum um das Zähigkeitsminimum an dieser Stelle zu vermeiden. Die Haltedauer auf T_T und der Abkühlvorgang sind gleich wie beim vorhin erwähnten ersten Anlasskonzept.

Auf die mikrostrukturellen Veränderungen während der gesamten Wärmebehandlung wird in Kapitel 2.3 näher eingegangen. Nach diesen Wärmehandlungsschritten liegt der Warmarbeitsstahl in einem einsatzbereiten Zustand vor, sofern aus Gründen des Verzugs, vor allem bei komplexen Bauteilen nicht noch eine Nachbearbeitung und somit weitere Wärmebehandlungen durchzuführen sind [50]. Eine „Hartbearbeitung“ zur Vermeidung von Nachbearbeitungen am fertig vergüteten Bauteil ist kostenintensiv und aus Gründen mangelnder Durchhärbarkeit nicht immer umzusetzen [26].

2.3 Aufbau der Mikrostruktur

Um das Verhalten von Warmarbeitsstählen im Einsatz, beziehungsweise bei der Werkstoffprüfung erklären zu können, ist es von großer Bedeutung ein Verständnis für die Mikrostruktur aufzubauen. Der Werkstoff liegt zunächst, wie schon in Kap. 2.2 erwähnt, im weichgeglühten Ausgangszustand vor. Dieser Zustand ist, wie in Abb. 2.3.1 a am Beispiel des *X 37 Cr Mo V 5 1* gezeigt, von ehemaligen Austenitkorngrenzen geprägt, welche eine klar erkennbare Strukturgröße in der ferritischen Matrix darstellen. An den Korngrenzen und im Korn befinden sich eine große Anzahl von eingeformten Mischkarbiden. In diesen Karbiden ist ein Großteil der sich im Werkstoff befindlichen Legierungselemente gebunden [54]. Vanadiumreiche Karbide treten fast ausschließlich vom Typ MC auf, molybdänreiche Karbide vom Typ M_6C und chromreiche Karbide vom Typ M_7C_3 und $M_{23}C_6$, wobei in den M_6C , M_7C_3 und $M_{23}C_6$ Karbiden größere Mengen an Eisen gelöst sind [39, 55, 56]. Die nächste Veränderung in der Mikrostruktur ergibt sich durch das Erwärmen des Stahls auf Austenitisierungstemperatur. Dabei bildet sich eine austenitische Matrix, deren Korngröße von der Verweildauer, der Austenitisierungstemperatur und der im Material verbliebenen Weichglühkarbide abhängt [57]. Die hier eingestellte Austenitkorngröße bleibt dem Werkstoff während seiner Einsatzzeit erhalten und ist somit, gerade in Bezug auf mechanische Eigenschaften, von besonderer Bedeutung [58]. Der überwiegend in den Glühkarbiden gebundene Anteil von Legierungselementen geht in Lösung [54]. Der Warmarbeitsstahl befindet sich nun im Ausgangszustand für das Härten. Die Mikrostruktur des gehärteten Zustandes ist in Abb. 2.3.1 b am Beispiel des *X 37 Cr Mo V 5 1* dargestellt.

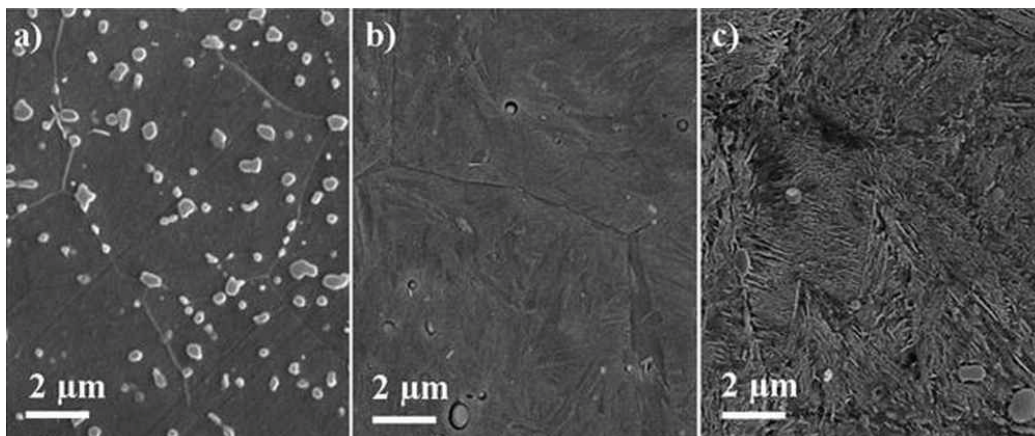


Abb. 2.3.1 Gefügestände eines leicht geätzten (3%-ige HNO_3) *X 37 C Mo V 5 1*. Die Bilder wurden im Rasterelektronenmikroskop aufgenommen und zeigen den Einfluss der Wärmebehandlung auf die Mikrostruktur des Warmarbeitsstahls: a) Weichgeglühter Zustand. b) Gehärteter Zustand. c) Angelassener Zustand. Die Bilder wurden zu Anschauungszwecken dem Experimentaltel der vorliegenden Arbeit entnommen.

Aufgrund des raschen Abschreckvorgangs, beginnend bei A_T , bleibt der stark unterkühlte Austenit vorerst bis zur Martensitstarttemperatur (M_s) erhalten. Im Bereich zwischen Martensitstart- und Martensitendtemperatur (M_f), welche von den Legierungselementen und A_T abhängig sind, erfolgt eine diffusionslose Umwandlung ohne Konzentrationsänderung des kubischflächenzentrierten (*kfz*) Austenits mittels Scherung in tetragonalraumzentrierten (*trz*) Martensit [59]. Dabei ist die *trz*-Zelle bereits in den *kfz*-Zellen enthalten (Abb. 2.3.2). Aufgrund des Kohlenstoffgehalts, der bei vielen Warmarbeitsstählen in der Nähe von 0.4 m.% liegt (gilt noch als „low carbon martensite“), ist sowohl Lattenmartensit (Abgleiten; bei geringerem Kohlenstoffgehalt) als auch Plattenmartensit (Zwillingsbildung; bei höherem Kohlenstoffgehalt) möglich [38, 60]. Die 3 %-ige Volumenzunahme, die bei der Bildung von Martensit auftritt, ist dafür verantwortlich, dass sich ein gewisser Teil an unter Druck gesetztem Austenit (Restaustenit) nicht mehr umwandelt [38, 61]. Da die Umklappvorgänge von bereits vorhandenen Grenzflächen ausgehen, bleibt die Struktur der ehemaligen Austenitkorngrenzen auch nach dem Härten erhalten. Im Temperaturbereich von A_T bis ca. 800 °C werden voreutektoide Karbide ausgeschieden, die sich ebenfalls bevorzugt an den Austenitkorngrenzen anlagern [58]. Diese Karbide bleiben ebenso wie die nicht aufgelösten Weichglühkarbide, nach dem Härten bestehen. Zusätzlich können sich in der Mikrostruktur nach dem Härten, aufgrund von Selbstanlasseffekten, noch weitere Karbide in den Martensitplatten bzw. Latten ausscheiden [62]. Aufgrund der kurzen Zeiten, die zur Diffusion zur Verfügung stehen, sind sowohl voreutektoide als auch selbstanglassene Karbide eisen- und kohlenstoffreich [63]. Das Gefüge im gehärteten Zustand setzt sich aus den vorhin genannten Karbiden zusammen, welche in eine martensitische Matrix mit geringen Mengen an Restaustenit, in einer klaren Struktur von ehemaligen Austenitkorngrenzen, eingebettet sind.

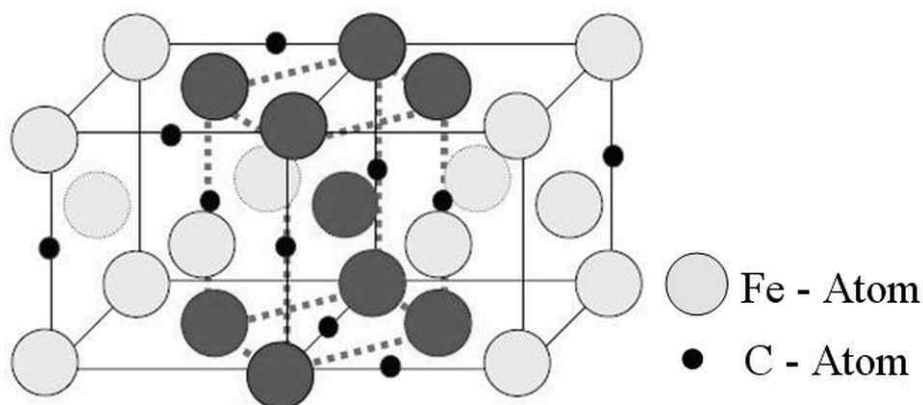


Abb. 2.3.2 Schematische Darstellung die zeigt, dass die *trz*-Zelle bereits in den *kfz*-Zellen enthalten ist. Entnommen aus [64].

Das nun vorliegende Gefüge ist aufgrund der großen innerer Verspannungen, welche die martensitische Umwandlung mit sich bringt, in dieser Form nicht einzusetzen. Die hohe Härte des Martensits ist auf die Versetzungsverfestigung, sowie auf die Feinkornhärtung (feine Latten sowie Plattenstruktur) und auf die interstitielle Mischkristallhärtung zurückzuführen [38]. Der Abbau dieser Spannungen wird durch eine spezielle Wärmebehandlung, dem Anlassen, erreicht. Bei Warmarbeitsstählen hat diese Wärmebehandlung ebenfalls einen markanten Einfluss auf die Warmfestigkeit [40]. Ein kurzer Einschub soll das Verhalten von Warmarbeitsstählen während des Anlassens verdeutlichen. Der vorliegende gehärtete Zustand wird als Ausgangspunkt für die Erstellung einer Härteanlasskurve verwendet. Die in Abb. 2.3.3 schematisch dargestellte Härteanlasskurve ist bei Warmarbeitsstählen von großer technischer Bedeutung, da sich mit dieser Kurve eine bestimmte Arbeitshärte einstellen lässt [65]. Sie wird ermittelt, in dem man auf unterschiedliche Temperaturen im relevanten Temperaturbereich anlässt und anschließend die Härte misst. Da es, wie im Kapitel 2.2 bereits besprochen, unterschiedlichste Anlassabfolgen gibt, die sich hinsichtlich ihrer Zyklenanzahl, Haltezeit und ihrem Anlassschema unterscheiden, muss für jede Anlassabfolge und jeden Werkstoff eine solche Kurve aufgenommen werden, um Aussagen über die Zielhärte treffen zu können. Generell muss festgehalten werden, dass unterschiedliche Anlassmodelle, aber auch Anlasstemperaturen (z.B. vor und nach dem Sekundärhärtemaximum), ein und desselben Werkstoffes zwar dieselbe Anlasshärte, aber dennoch eine andere Mikrostruktur und damit unterschiedliche Eigenschaften im mechanischen und thermischen Verhalten ergeben [66]. Die strichliert dargestellte Kurve (Abb. 2.3.3) zeigt die Auswirkungen des Martensitzerfalls sowie eine abnehmende Mischkristallhärtung welche zu einer Härteabnahme mit steigender Temperatur führen. Der Härteanstieg der punktierten Linie bis zum Sekundärhärtemaximum ist eine Folge der auftretenden Ausscheidungshärtung.

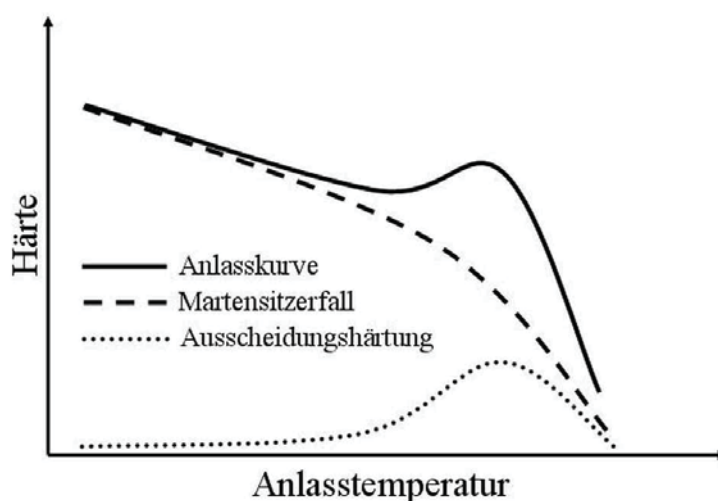


Abb. 2.3.3 Schematische Härteanlasskurve eines martensitischen Warmarbeitsstahls. Nach [7].

Die Abnahme dieser Kurve bei höheren Temperaturen ist auf die Vergrößerung sowie den Verlust der Kohärenz der Ausscheidungen zurückzuführen. Die schwarze Linie zeigt die Summenkurve der beiden vorhin genannten Kurven und spiegelt somit die einstellbare Anlasshärte wider [7]. Aufgrund der Vielzahl von möglichen Anlassmodellen soll zur prinzipiellen Erklärung der Mikrostruktur nach dem Anlassen der einfachste Fall, nämlich der eines zweimaligen Anlassens bei identischer Temperatur, welche leicht über dem Sekundärhärtemaximum liegt, besprochen werden. Die Anlassstemperatur liegt dabei meistens zwischen 500–600 °C da darunter die Diffusionsvorgänge der Legierungsatome zu langsam sind [38]. Während der Anfangsphase des Aufwärmvorgangs (dieser endet mit dem Erreichen der Anlassstemperatur) scheiden sich aus dem tetragonal verzerrten Martensit hexagonale ϵ - $Fe_{2,4}C$ Karbide aus [67]. Bei weiterer Erwärmung bildet sich aus dem ϵ - $Fe_{2,4}C$ Karbid orthorhombisches Fe_3C (Zementit) [41, 67]. Beide Karbide weisen Gitterrelationen zur Matrix auf [38]. Während des folgenden Erwärmungsvorgangs sowie zu Beginn der Haltedauer auf Anlassstemperatur beginnt das Fe_3C zu vergrößern. Bei längerer Haltedauer beginnen sich die ersten Legierungskarbide (Sekundärhärtekarbide), auch mit einhergehender teilweiser Auflösung von Fe_3C , auszuscheiden [34]. Die Verzögerung der Sonderkarbidbildung ist darauf zurückzuführen, dass mehr Zeit für die Diffusion der Legierungselemente benötigt wird [13]. Die Kohlenstoffverarmung der Matrix führt dazu, dass sich aus tetragonalem Martensit, kubischer Martensit bildet und somit der stabilisierende Druck auf den verbliebenen Restaustenit reduziert wird [68]. Eine Umwandlung des Austenits in Martensit tritt aber bei Anlassstemperaturen, welche weit über M_s liegen, nicht auf. Im verbliebenen Restaustenit treten ebenso wie im Martensit Karbidausscheidungen auf, welche den Kohlenstoffgehalt im Austenit absenken, wodurch M_s und M_f angehoben werden [69]. Während des Abkühlprozesses, beginnend von der Anlassstemperatur bis zur Raumtemperatur, beginnt sich der Austenit, der nun aufgrund der wegfallenden Druckspannungen nicht mehr stabilisiert werden kann, bei M_s in Martensit umzuwandeln. Der so entstehende Martensit, weist aufgrund der langsameren Abkühlgeschwindigkeit eine gröbere Struktur als der beim Härten entstandenen Martensit auf [48]. Selbstanlasseffekte und Karbidbildung sind aufgrund der niedrigeren Abkühlgeschwindigkeit ebenso wahrscheinlicher. Der neu entstandene Martensit muss in einem zweiten Anlassschritt entspannt werden [7]. Da während des zweiten Anlassschrittes, die sich bereits im Werkstoff ausgeschiedenen Karbide vergrößern, sind die feinsten Sekundärhärtekarbide, nach Abschluss der Wärmebehandlung, in den Gebieten des ehemaligen Restaustenits anzutreffen [48]. Am Ende des Vergütungsprozesses liegt eine komplexe Mikrostruktur, beispielhaft gezeigt am *X 37 Cr Mo V 5 1* in Abb. 2.3.1 c, vor. Das Gefüge des nunmehr einsatzbereiten Werkstoffes besteht aus den noch immer sichtbaren und mit Karbiden belegten ehemaligen Austenitkorn Grenzen, in denen eine erholte Struktur aus kubischem Platten- und Lattenmartensit anzutreffen ist. Große Sekundärkarbide sind beliebig in der Matrix angeordnet, während sich Fe_3C Karbide bevorzugt an ehemaligen Zwillingsgrenzen oder Lattengrenzen anlagern. Nanometer feine Sekundärhärtekarbide sind

aufgrund ihrer Ausscheidung an Gitterdefekten in den Bereichen zwischen der ehemaligen Zwillings- und Lattenstruktur anzufinden [70, 71]. Die Matrix weist nach dem Anlassen bereits eine leicht erholte Struktur auf [36].

Gerade bei großen Werkzeugen kann es aufgrund von mangelnder Durchhärtung bei Nachbearbeitungen mit Oberflächenabtrag dazu kommen, dass die Mikrostruktur teilweise bainitisch wird und sich somit deutlich von der vorhin beschriebenen vollmartensitischen Mikrostruktur unterscheidet [23, 26, 47]. Da in dieser Arbeit auch in einigen wenigen Fällen eine bainitische Mikrostruktur untersucht wird, soll kurz auf Unterschiede im Bezug zum Martensit eingegangen werden.

Die Bildung von Bainit ist im Unterschied zum Martensit ein diffusionsgesteuerter Wachstumsprozess, wobei Ferritplatten in den Austenit hineinwachsen [13, 38, 72, 73]. Die Ausbreitung der semikohärenten Ferritplatte erfolgt aufgrund der eingeschränkten Bewegungsrichtung, welche die Kohärenz mit sich bringt, nur in Längsrichtung, wobei das Breitenwachstum durch eine parallele Anlagerung weiterer Ferritplatten entsteht [74, 75]. Aufgrund von unterschiedlich schnell ablaufenden Abkühlvorgängen kann es zu verschiedenen Bainitformen kommen. Es gibt z.B. das nadelige Bainitgefüge, wobei hier in unteren Bainit (bei schnellerer Abkühlung scheidet sich Kohlenstoff in Form von $Fe_{2,4}C$ Karbiden in den Bainitplatten aus) und oberen Bainit (bei langsamerer Abkühlung hat der Kohlenstoff noch Zeit an die Plattengrenzen zu diffundieren und scheidet sich in Form von Fe_3C Karbiden aus) unterschieden wird. Des Weiteren kann auch noch körniger Bainit erster und zweiter Art auftreten [76, 77]. Bei der bainitischen Umwandlung können im Vergleich zur martensitischen Umwandlung größere Mengen an Restaustenit entstehen [38]. Die starke Karbidbildung entzieht somit der Matrix schon frühzeitig Kohlenstoff und senkt somit die interstitielle Mischkristallhärtung. Die hohe Bildungstemperatur des Bainits verstärkt Selbstanlasseffekte während des Härtens [38, 76]. Während des eigentlichen Anlassprozesses kommt es zwar zur Auflösung von Fe_3C Karbiden zugunsten von Sonderkarbiden (unter Beteiligung der Legierungselemente), dennoch ist aufgrund der Zeitabhängigkeit dieses Auflösungs Vorgangs, die Bildung von Sekundärhärtekarbiden viel geringer, wodurch sich der Anlasseffekt weniger stark auswirkt als beim Martensit [38]. Vorhandene Karbide werden als Ankeimstellen für Legierungselemente benutzt [36]. Nach dem Anlassen liegt somit eine größere Anzahl an gröberen Mischkarbiden und eine kleinere Anzahl an feinen Sekundärhärtekarbiden vor als im Martensit, welche in einer Matrix, bestehend aus ehemaligen Austenitkorngrenzen, Bainitplattengrenzen und einer leicht erholten Versetzungsstruktur, eingebettet sind [76]. Im Allgemeinen ergeben sich keine großen Unterschiede in den Härtewerten zwischen Bainit und Martensit. Bei hohen Temperaturen neigen die Grenzflächenstruktur des Bainits und die bainitischen M_3C Karbide zur rascheren Rekristallisation und Vergrößerung im Vergleich zum Martensit, wodurch sich das Gefüge schneller erweicht [38]. Mit Bezug auf die nun vorliegende Mikrostruktur im Endzustand der

Wärmebehandlung werden im nächsten Kapitel die für einen Warmarbeitsstahl relevanten Verfestigungsmechanismen diskutiert.

2.4 Relevante Verfestigungsmechanismen

Aufgrund des in Kap. 2.3. gezeigten, vielfältigen Aufbaus der Mikrostruktur eines angelassenen, martensitischen Warmarbeitsstahls, bestehend aus einer großen Anzahl an nanometergroßen Ausscheidungen, einer hohen Versetzungs- sowie Grenzflächendichte und gelösten Legierungselementen, kann mit einer Vielzahl von unterschiedlich wirksamen Verfestigungsmechanismen gerechnet werden [7]. Bei Raumtemperatur setzt sich die Festigkeit eines vergüteten Warmarbeitsstahles vornehmlich aus der Ausscheidungs- und „Feinkornhärtung“, bedingt durch den mit einer hohen Grenzflächendichte versehenem Martensit, zusammen [57]. Im Gegensatz dazu ist bei höheren Temperaturen die Teilchenhärtung, auch wenn sie aufgrund der steigenden Löslichkeit der vorhandenen Ausscheidungen bei höheren Temperaturen eingeschränkt ist, wichtig. Außerdem ist die Mischkristallverfestigung, die aber aufgrund des hohen Kohlenstoffgehalts und der sich daraus ergebenden Sonderkarbidbildung in diesen Stählen eingeschränkt ist, von Relevanz. Dieser Sachverhalt verweist bereits darauf, dass eine eingeschränkte Festigkeit bei längeren Haltezeiten auf höheren Temperaturen vorhanden ist [78]. Dennoch ist es gerade diese Art von Verfestigungsmechanismen, die zu den für Warmarbeitsstählen geforderten Härten im Einsatz von 40–55 HRC führt [37]. Sie ist von großer Bedeutung, da sie bei tieferen Temperaturen (<500 °C) durchaus als stabil bezeichnet werden kann und bei höheren Temperaturen (>500 °C) zumindest in der Anfangsphase stabilisierend wirkt [65]. Generell sollen Verfestigungsmechanismen der plastischen Verformung des Werkstoffes, bei Erreichen der kritischen Schubspannung, entgegenwirken. In den meisten Fällen ist die Bewegung von Versetzungen für die plastische Verformung bei tiefen sowie höheren Temperaturen und entsprechender Spannung von Außen verantwortlich. Daher gilt es mittels Verfestigungsmechanismen die Bewegungen von Versetzungen zu stoppen. Diese Mechanismen sind im Nachfolgenden kurz zusammengefasst.

2.4.1 Versetzungsverfestigung

Versetzungen sind von einem elastischen Spannungsfeld umgeben, wodurch sie sich in gegenseitiger Wechselwirkung befinden. Die wirksame Kraft, sei sie von außen aufgebracht oder aufgrund der vorhin genannten Wechselwirkung bedingt, wird mittels der Peach-Koehler-Gleichung (Gl. 2.4.1) beschrieben [36]. Wenn K_r die Kraft pro Längeneinheit, σ einen beliebigen Spannungstensor, b den Burgersvektor und s den Einheitsvektor des Linienelements darstellt, dann ergibt sich:

$$K_r = (\sigma \cdot b) \times s \quad \text{Gl. 2.4.1 .}$$

Diese Kraft ist abhängig von der Position der Versetzungen zueinander und führt z.B. bei Versetzungen, die auf parallelen Gleitebenen aneinander vorbeigleiten wollen, zu einer zu überwindenden Passierspannung (τ_p) (Gl. 2.4.2). τ_p ergibt sich aus dem Geometriefaktor (α_l), dem Schubmodul (G), dem Burgersvektor (b) und der Wurzel aus der Versetzungsdichte der sich auf parallelen Gleitebenen befindlichen primären Versetzungen (ρ_p):

$$\tau_p = \alpha_l \cdot G \cdot b \cdot \sqrt{\rho_p} \quad \text{Gl. 2.4.2 .}$$

Versetzungen behindern sich aber nicht nur aufgrund ihrer Spannungsfelder, sondern auch aufgrund ihrer Lage auf unterschiedlichen Gleitebenen liegen und den sich daraus ergebenden Schneidprozessen mit Stufenbildung. Liegt eine Stufe in der Gleitebene, dann spricht man von einer Kinke, welche zu einer Energieerhöhung der Versetzung führt und die Versetzungsbewegung erschwert, während Sprünge (Jogs), die außerhalb der Gleitebene liegen, zu Dipolen führen und somit die Weiterbewegung stark behindern. In Gl 2.4.3 ist die Schneidspannung (τ_s), die sich daraus ergibt angeführt, wobei diese sich wiederum aus dem Schubmodul (G), dem Burgersvektor (b) und der Wurzel aus der Versetzungsdichte von sekundären Waldversetzungen (ρ_w) zusammensetzt. Für die Schneidspannung gilt:

$$\tau_s = \frac{1}{2} \cdot G \cdot b \cdot \sqrt{\rho_w} \quad \text{Gl. 2.4.3 .}$$

Eine Steigerung der Festigkeit ergibt sich somit aufgrund der Zusammenfassung der in Gl. 2.4.2 und Gl. 2.4.3 dargestellten Spannungen zu $\Delta\tau_v$ und beruht auf einer Erhöhung der Versetzungsdichte $\Delta\rho$. $\Delta\tau_v$ ist Gl. 2.4.4 dargestellt [36, 79]:

$$\Delta\tau_v = \alpha \cdot G \cdot b \cdot \sqrt{\Delta\rho} \quad \text{Gl. 2.4.4 .}$$

Aus dieser Formel geht klar hervor, dass ein Anstieg der Versetzungsdichte eine Erhöhung der aufzubringenden Schubspannung für eine mögliche Verformung bewirkt. Die Möglichkeit der Versetzungsverfestigung sollte bei Warmarbeitsstählen nicht überbewertet werden. Die hohe Dichte an beweglichen Versetzungen im gehärteten Zustand, wird aufgrund des Anlassprozesses und der damit verbundenen langen Haltezeiten bei erhöhten Temperaturen, sowie aufgrund der erhöhten Temperaturen und Spannungen im Einsatz, zum Beispiel durch Effekte wie Erholung, wieder abgebaut [80].

2.4.2 Feinkornhärtung

Aufgrund der unterschiedlichen Orientierungen der Körner in einem Polykristall kommt es in diesen zu unterschiedlich hohen Schmid-Faktoren. Körner mit hohen Schmid-Faktoren können sich nicht ungehindert verformen, da angrenzende Körner mit niedrigeren Schmid-Faktoren dies verhindern. Somit ist vorerst nur eine elastische Formänderung möglich, welche

aber zu hohen inneren Spannungen führt, so dass in den angrenzenden Körnern ebenfalls die kritische Schubspannung erreicht wird. Dennoch stellen Korngrenzen nicht zu überwindende Hindernisse für Versetzungen dar, wodurch es zu einem Aufstau von Versetzungen kommt. Versetzungen in ein und derselben Gleitebene bauen jedoch eine der Schubspannung entgegengerichtete Rückspannung auf, welche nachfolgende Versetzungen in Distanz zur jeweils vor ihr Liegenden hält. Diese Distanz nimmt mit zunehmendem Abstand von der Korngrenze zu. Die maximale Aufstaulänge wird durch den halben Korndurchmesser begrenzt. Dies führt dazu, dass bei kleinen Korndurchmessern bzw. Grenzflächenabständen, die an der Korngrenze wirksame Schubspannung, welche bei höheren Spannungen dazu in der Lage ist auch im Nachbarkorn Versetzungen zu generieren, limitiert ist. Die in Gl. 2.4.5 dargestellte Formel stellt eine Form der Hall-Petch Gleichung dar und zeigt die anzulegende kritische Schubspannung (τ_K) eines Polykristalls. τ_K setzt sich zusammen aus der kritischen Schubspannung des Einkristalls (τ_0), der Hall-Petch Konstante (k_y) (experimentell für unterschiedliche Werkstoffe zu bestimmende Konstante [81]) und dem Korndurchmesser D_{KG} [36, 79]. Es gilt:

$$\tau_K = \tau_0 + k_y \cdot \frac{1}{\sqrt{D_{KG}}} \quad \text{Gl. 2.4.5 .}$$

Ebenfalls geht aus Gl. 2.4.5 hervor, dass eine Reduktion des Korndurchmessers eine Erhöhung der zur Verformung notwendigen kritischen Schubspannung bedingt und somit zu einer Verfestigung führt. Da angelassene martensitische Warmarbeitsstähle eine sehr hohe Grenzflächendichte aufweisen [29], kann davon ausgegangen werden, dass dieser Verfestigungsmechanismus bei Anwendungen in einem Temperaturbereich von 250–500 °C durchaus deutlich zur Festigkeitssteigerung beiträgt [82]. Bei höheren Temperaturen von größer 500 °C führt die in den Grenzflächen und Versetzungen gespeicherte Energie zur Rekristallisation [30, 57], wodurch sich der positive Verfestigungseffekt der Feinkornhärtung verringert.

2.4.3 Mischkristallverfestigung

Ein sehr wirksames Mittel zur Festigkeitssteigerung, gerade bei den für Warmarbeitsstählen wichtigen erhöhten Temperaturen, stellt die Mischkristallverfestigung dar [78]. Bei sehr hohen Temperaturen (>800 °C) verliert jedoch auch dieser Mechanismus in den Stählen an Bedeutung [83].

Die Mischkristallverfestigung beruht auf der Wechselwirkung von Legierungselementen mit den freien Versetzungen. Die Ursache für die Behinderung der Versetzungsbewegung kann in der parelastischen-, dielastischen- und chemischen Wechselwirkung gefunden werden. Bei der parelastischen Wechselwirkung verursacht der Einbau von Substitutionsatomen bzw. interstitiell gelösten Atomen in der Matrix eine elastische Verzerrung, welche die Versetzungen an ihrer Bewegung durch den Kristall behindert. Die dielastische

Wechselwirkung hingegen beruht darauf, dass die Energie der Versetzung zum Schubmodul des Werkstoffes proportional ist. Wenn das Fremdatom einen höheren Schubmodul und somit eine höhere Bindungsenergie besitzt, wirkt sich dies negativ auf die Versetzungsbewegung aus. Die chemische Wechselwirkung ist darauf zurückzuführen, dass beim Zulegieren die Stapelfehlerenergie in der Regel abnimmt, wodurch sich Versetzungen weiter Aufspalten können. Dies führt zu einer Abnahme der Gesamtenergie in diesem Bereich. Eine Diffusion von Fremdatomen zu den Versetzungen ist die Folge daraus. Eine Bewegung der Versetzungen in ein Gebiet mit geringerer Fremdstoffkonzentration führt somit zu einer rücktreibenden Kraft, welche die Versetzungsbewegung behindert. Die Zunahme der kritischen Schubspannung ($\Delta\tau_{MK}$), aufgrund der vorhin genannten Möglichkeiten der Mischkristallverfestigung, wird in Gl. 2.4.6 verdeutlicht [36, 79]:

$$\Delta\tau_{MK} = G \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot (\delta + \beta \cdot \eta)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{c}; \quad \delta = \frac{1}{c} \cdot \frac{a_L - a_{Me}}{a_{Me}}; \quad \eta = \frac{1}{c} \cdot \frac{G_L - G_M}{G_M} \quad \text{Gl. 2.4.6 .}$$

In dieser Formel stellt δ den parelastischen-, η den dielastischen Wechselwirkungsparameter, β eine gitterabhängige Konstante und c die atomare Konzentration dar. a_L und a_{Me} sowie G_L und G_M stehen für den Gitterparameter sowie den Schubmodul des Metalls und der Legierung. Eine Erhöhung der Legierungselemente steigert somit die kritische Schubspannung. Gerade Legierungselemente wie Molybdän sowie das in den Karbiden unlösliche Silizium stellen bei den in dieser Arbeit untersuchten mittellegierten *Cr Mo V*-Stählen eine ausgezeichnete Möglichkeit zur Mischkristallverfestigung dar [37]. Der zu starken Verspannungen führende, interstitiell eingelagerte Kohlenstoff hat jedoch nur einen Einfluss im gehärteten Zustand, verliert aber aufgrund des Anlassprozesses stark an Bedeutung [38].

2.4.4 Teilchenhärtung

Die effektivste Methode die Festigkeit in Metallen sowohl bei tiefen als auch bei höheren Temperaturen zu steigern, stellt die Dispersionshärtung dar. Hier werden z.B. bewusst Oxide oder Boride, welche keine Löslichkeit in der Matrix besitzen, feinst verteilt in den Werkstoff eingebracht. Eine Steigerung der kritischen Schubspannung wird dadurch erreicht, den Radius (r) der Teilchen sowie den Abstand der Teilchen (l) zueinander zu minimieren (Gl. 2.4.7) [36]. Für die Festigkeitssteigerung gilt:

$$\tau = \frac{G \cdot b}{l - 2r} \quad \text{Gl. 2.4.7 .}$$

Bei tiefen Temperaturen und hohen Spannungen besteht die Möglichkeit, dass diese Dispersionen von Versetzungen mittels Orowan-Mechanismus umgangen werden, wogegen sie bei höheren Temperaturen und auch bei geringen Spannungen zeitverzögert, aufgrund von

Kletterprozessen passiert werden können. Eine andere Möglichkeit der Darstellung von G. 2.4.7 ist in Gl. 2.4.8 über die Orowan-Spannung (τ_{OR}) gegeben, welche ebenfalls die Fließspannung in dispersionsgehärteten Legierungen angibt, wobei f den Volumenbruchteil der eingelagerten Teilchen darstellt. Die Fließspannung ist somit essentiell durch den Dispersionsgrad f/r geprägt [36]. Es gilt:

$$\tau_{OR} \cong \frac{G \cdot b \cdot \sqrt{f}}{r} \quad \text{Gl. 2.4.8.}$$

In *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen sind Dispersoide nicht anzutreffen, dennoch ist der vorhin beschriebene Orowan-Mechanismus auch hier von großer Bedeutung. Für *Cr Mo V*-Warmarbeitsstähle ist die Ausscheidungshärtung entscheidend. Feinst verteilte Ausscheidungen, die sich durch Auslagern bei erhöhter Temperatur aus einem Mehrphasengebiet ausscheiden, stellen eine ausgezeichnete Methode zur Festigkeitssteigerung dar. Eine solche Festigkeitssteigerung ist jedoch bei höheren Temperaturen stark an deren thermische Stabilität gekoppelt, denn Ausscheidungen besitzen im Unterschied zu Dispersionen ein Löslichkeitspotential in der Matrix und sind somit bei höheren Temperaturen von Vergrößerung bzw. Auflösung betroffen. Grobe Teilchen an sich stellen bei höheren Temperaturen eine effektive Möglichkeit zur Steigerung der Kriechfestigkeit dar, jedoch ist ihr Anteil in Warmarbeitsstählen viel zu gering. Im Speziellen für Warmarbeitsstähle die bei erhöhten Temperaturen (500–600 °C) eingesetzt werden gilt, dass ein hoher Anteil an feinst verteilten vergrößerungsresistenten Karbiden viel wirksamer ist als wenige, aufgrund von Vergrößerung entstandene große Karbide.

Die Festigkeitssteigerung aufgrund von Ausscheidungen wird bei Raumtemperatur dadurch erreicht, indem die Versetzungen am Passieren behindert werden. Je nachdem ob eine Ausscheidung eine kohärente, teilkohärente oder inkohärente Phasengrenze zur Matrix aufweist, kann dies auf unterschiedliche Art und Weise geschehen. Im Unterschied zu Dispersoide jedoch können Ausscheidungen, die eine Kohärenz zur Matrix aufweisen, auch geschnitten werden. Per se können inkohärente Ausscheidungen zwar nicht geschnitten aber umgangen werden und sind in der Regel bei *Cr Mo V*-Stählen größer als kohärente Ausscheidungen und tragen somit weniger zur Festigkeitssteigerung bei. Somit bleiben kohärente und teilkohärente Teilchen für eine nennenswerte Festigkeitssteigerung übrig.

Wie aus Abb. 2.4.1 hervorgeht gibt es einen optimalen Teilchenradius für Ausscheidungen, welcher zu einer maximalen Festigkeitssteigerung führt. Ist die Ausscheidung zu klein, so wird sie geschnitten, wobei die Schneidspannung mit \sqrt{r} zunimmt. Ist sie zu groß, wird sie umgangen, wobei die Spannung mit r^{-1} abnimmt [60].

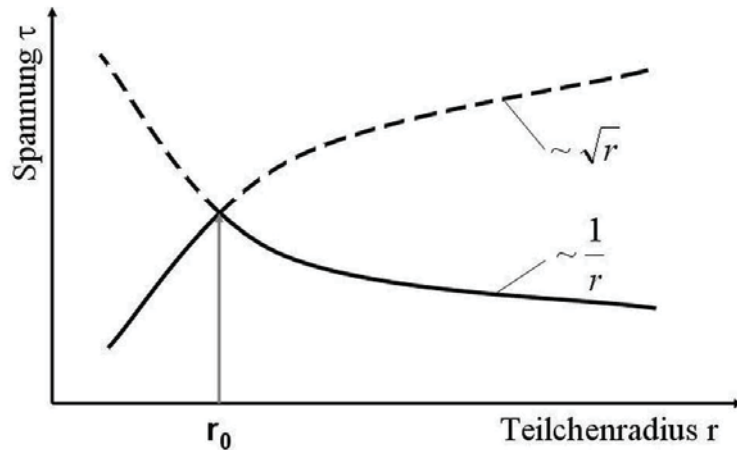


Abb. 2.4.1 Festigkeitszu- und Abnahme mit steigendem Teilchenradius. Nach [36].

Für das Schneiden von Ausscheidungen müssen Kräfte, die aufgrund von par- sowie dielastischer Wechselwirkung (siehe Mischkristallhärtung) entstehen, überwunden werden. Durch das Schneiden der Ausscheidung kommt es zur Bildung einer neuen Phasengrenzengrenzfläche, des Weiteren kann es bei geordneten Teilchen auch zur Entstehung einer Antiphasengrenze kommen. Zusätzlich kommt hinzu, dass die Ausscheidung eine andere Stapelfehlerenergie und somit Aufspaltungsweite aufweist als die Matrix. Wenn die Stapelfehlerenergie des Teilchens z.B. niedriger ist als jene der Matrix, so muss die Aufspaltung der Versetzung beim Verlassen des Teilchens wieder rückgängig gemacht werden, was wiederum Energie kostet. Diese Energie muss von Außen durch das Aufbringen einer erhöhten Spannung aufgebracht werden [60]. Die Spannung (τ_s), die von Außen zum Schneiden der Teilchen aufzubringen ist, ist in Gl. 2.4.9 dargestellt. Darin steht γ für die effektive Grenzflächenenergie, die sich aus der Summe der vorhin genannten Schneidkräfte ergibt und $E_V (0.5Gb^2)$ für die Versetzungsenergie [36, 84]. Es liegt folgender Zusammenhang vor:

$$\tau_s \cong \gamma^{\frac{2}{3}} \cdot \sqrt{f} \cdot \frac{1}{b} \cdot \frac{\sqrt{r}}{\sqrt{6 \cdot E_V}} \quad \text{Gl. 2.4.9 .}$$

Aus Abb. 2.4.1 geht hervor, dass es eine bestimmte Teilchengröße (r_0) gibt, bei der eine maximale Festigkeitssteigerung erzielt werden kann (Gl. 2.4.10). Diese tritt auf wenn τ_s gleich τ_{or} ist [36, 84]. Es gilt:

$$r_0 = \frac{\sqrt[3]{3}}{\gamma} \cdot G \cdot b^2 \quad \text{Gl. 2.4.10 .}$$

Ob Ausscheidungen in Warmarbeitsstählen geschnitten oder umgangen werden, ist von der Wärmebehandlung sowie hauptsächlich von der Anlasstemperatur und der sich daraus

ergebenden Größe der Ausscheidungen abhängig. Eindeutige Hinweise, ab welcher Größe Sekundärhärtekarbide in Warmarbeitsstählen umgangen werden, konnten in der Literatur nicht gefunden werden und waren auch nicht Ziel dieser Arbeit. Auslagerungsversuche an Warmarbeitsstählen, die im Bereich des Sekundärhärtemaximums angelassen wurden bestätigen jedoch, dass am Anfang des Versuchs eine Festigkeitssteigerung bei gleichzeitiger Vergrößerung der Ausscheidungen auftritt. Man kann somit davon ausgehen, dass die Teilchen in diesem Bereich geschnitten werden. Bei praxisüblichen Anlasstemperaturen, die entsprechend weit über dem Sekundärhärtemaximum liegen, ist jedoch von Beginn an eine Abnahme der Festigkeit festzustellen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Teilchen bereits umgangen werden [65].

2.5 Moderne Cr Mo V-Warmarbeitsstähle

Moderne Cr Mo V-Warmarbeitsstähle werden derzeit von vielen Unternehmen (um nur einige zu nennen: Böhler, Uddeholm, Buderus, Swiss Steel usw. [8]) weltweit produziert. Wie bereits erwähnt, ist nicht nur die chemische Zusammensetzung für ihr Eigenschaftsprofil maßgebend, sondern auch die Art der Herstellung (Primär-, Sekundärmetallurgie sowie Sonderverfahren) und die darauf folgende Wärmebehandlung. Um einen Überblick über die große Anzahl an unterschiedlichen Legierungskonzepten und Herstellungsvarianten zu geben sind einige Cr Mo V-Warmarbeitsstähle des Böhler-Uddeholm Konzerns, inklusive ihrer chemischen Zusammensetzung und Sonderwärmebehandlung, in Tabelle 2.5.1 aufgelistet [85, 86].

Tabelle 2.5.1 Übersicht über die chemische Zusammensetzung einiger Cr Mo V-Warmarbeitsstähle des Böhler-Uddeholm Konzerns. Daten entnommen aus: [85, 86].

		Fe in m%	C in m%	Si in m%	Mn in m%	Cr in m%	Mo in m%	V in m%	Sonderbehandlung
Böhler	W300	Ausgleich	0.38	1.10	0.40	5.00	1.30	0.40	konventionell oder ESU
Böhler	W302		0.39	1.10	0.40	5.20	1.40	0.95	konventionell oder ESU
Böhler	W303		0.39	0.40	0.40	5.00	2.80	0.55	konventionell oder ESU
Böhler	W320		0.31	0.30	0.35	2.90	2.80	0.50	konventionell oder ESU
Böhler	W360		0.50	0.20	0.25	4.50	3.00	0.55	ESU
Böhler	W400		0.36	0.20	0.25	5.00	1.30	0.45	VLBU
Böhler	W403		0.38	0.20	0.25	5.00	2.80	0.65	VLBU
Uddeholm	DIEVAR		0.35	0.20	0.50	5.00	2.30	0.60	DESU
Uddeholm	HOTVAR		0.55	1.00	0.75	2.60	2.25	0.85	konventionell oder ESU
Uddeholm	ORVAR S		0.39	1.00	0.40	5.20	1.40	0.90	ESU
Uddeholm	QRO 90 S		0.38	0.30	0.75	2.60	2.25	0.90	ESU

Speziell bei den Cr Mo V-Warmarbeitsstählen sind viele Legierungsvariationen schon seit längerem bekannt und teilweise auch genormt [7]. Dennoch kam es zur Weiterentwicklung da auch kleine Änderungen, im Prozentbereich der vorhandenen Legierungselemente und darunter, oftmals einen großen Einfluss auf das Werkstoffverhalten haben und um die

Warmarbeitsstähle optimal auf ihren Anwendungs- und Temperaturbereich anzupassen. Werkstoffe wie z.B. der W 300, W 400, DIEVAR oder QRO 90 S eignen sich besonders gut für Leichtmetalldruckgussformgebung [10, 87]. Für Schwermetalllegierungen kommt z.B. der W 320 zum Einsatz [9]. Bei diesen Druckgusswerkzeugen ist es wichtig, dass eine optimale Durchhärbarkeit, Wärmeleitfähigkeit und Brandrißbeständigkeit gegeben ist. Aber auch hier zeigen sich unterschiedliche Ansätze. Der W 300 eignet sich aufgrund seines hohen Chromgehalts optimal für große Matrizen, die eine gute Durchhärbarkeit erfordern. Im Gegensatz dazu stellt der QRO 90 S aufgrund seines niedrigen Kohlenstoff- und Chromgehaltes sowie seines hohen Vanadiumgehaltes eine optimale Lösung für kleinere, thermisch hoch beanspruchte Matrizen dar [85, 86]. Zur Herstellung von Schmiedeteilen und zum Teil beim Strangpressen werden z.B. der W360 und HOTVAR eingesetzt [88]. Beide Stähle besitzen eine hohe Einsatzhärte sowie Zähigkeit und gute Verschleißigenschaften [85, 86]. Beim W 360 wird dies durch einen hohen Gehalt an Kohlenstoff, Chrom und Molybdän erreicht, was zu einem hohen Volumenanteil an großen Sekundärkarbiden, welche für die Verschleißfestigkeit von großer Bedeutung sind, sowie kleinen Sekundärhärtekarbiden, welche für die Festigkeit von großer Bedeutung sind, führt. Des Weiteren wird der Siliziumgehalt niedrig gehalten. Dies verschiebt den Sekundärhärtepeak zu höheren Temperaturen und erhöht somit die thermische Stabilität des Stahls [45].

Um das Eigenschaftsprofil der bestehenden Warmarbeitsstähle weiter zu verbessern, wurde aber in den letzten Jahren immer größeres Augenmerk auf die Reinheit und Homogenität der Mikrostruktur gelegt [89, 90]. Dies wurde durch verbesserte metallurgische Methoden beim Erschmelzen im Lichtbogenofen (*LBO*) mit anschließendem Schlackeabzug, der Sekundärmetallurgie im Pfannenofen, dem Vakuumentgasen, Kalziumspülen und dem darauf folgenden Abgießen im Blockgussverfahren erreicht. Außerdem zählen mittlerweile bei modernen Warmarbeitsstählen Sonderbehandlungen wie *ESU*, Druckelektroschlackeumschmelzen (*DESU*) und *VLBU* zum Standard [48, 64]. Diese Verfahren haben zur Folge, dass sie den Gehalt an Makroseigerungen (große Primärkarbide in der Blockmitte) sowie der Gesamteinschlussgehalt und dessen Größe, wie auch vorhandene Spurenelemente drastisch reduzieren und eine gleichmäßige Karbidverteilung bewirken [64]. Ebenso kommt eine Entmischung von Legierungselementen (Mikroseigerungen) nur mehr stark vermindert vor. Des Weiteren konnte, speziell bei den Stählen W 400 und W 403 (Tabelle 2.5.1), die mittels *VLBU*-Verfahren erzeugt werden, die Wärmeleitfähigkeit deutlich erhöht werden [90].

Die darauf folgenden Umform- und Wärmebehandlungsschritte sind ebenso von großer Bedeutung und haben sich im Laufe der Zeit merklich verbessert [50]. Dies hat zur Folge, dass sich moderne Warmarbeitsstähle, die zwar eine gleiche chemische Zusammensetzung aufweisen wie Warmarbeitsstähle, die vor Jahrzehnten produziert wurden, hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften voneinander unterscheiden [66]. Sie weisen aufgrund ihres verbesserten Erstarrungsgefüges sowie ihrer Homogenität und Reinheit, eine bessere Duktilität und Zähigkeit auf, was zu erhöhten Standzeiten im Einsatz führt [64].

3 Thermische Gefügestabilität

Thermisch verursachte Gefügeveränderungen in Metallen und Legierungen, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, treten vom physikalischen Standpunkt aus gesehen bei allen Temperaturen auf, die sich vom absoluten Nullpunkt unterscheiden [36]. Bei tiefen Temperaturen jedoch laufen Veränderungen im Gefüge so langsam ab, dass man es, innerhalb eines anwendungsbezogenen Zeitraums, als „technisch“ thermisch stabil bezeichnen kann. Bei Werkstoffen kommt den metastabilen und somit thermodynamisch instabilen Zuständen, bei vorausgesetzter langsamer Reaktionskinetik, eine große Bedeutung zu [78]. Gerade sie ermöglichen es ein gefordertes Eigenschaftsprofil über einen „technisch“ relevanten Zeitraum einzustellen und zu erhalten. Bei einer freiwillig ablaufenden Reaktion und der damit verbundenen Abnahme der Gibbs-Energie oder freien Enthalpie (ΔG), welche die Triebkraft der Reaktion darstellt, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell mit der Temperatur an [13]. Ab einer Temperatur von $0.4T_s$ K gilt die Mikrostruktur in metallischen Werkstoffen, wenn sie sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, als thermisch instabil [78]. Somit können in metastabilen Gefügen eine Reihe von Veränderungen, wie z.B. Erholung, Rekristallisation, Kornwachstum und Ausscheidungsvergrößerung usw. ablaufen [91].

3.1 Diffusion

Bei hohen Temperaturen stellt die Diffusion den entscheidenden Mechanismus zur Gefügeveränderung dar. Diese ermöglicht es, dass Gefügeveränderungen ohne äußere Krafteinwirkung ablaufen, sofern sich das Gefüge nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Ebenso hat der elementare Schritt der Diffusion einen entscheidenden Einfluss auf die Kriechmechanismen, wie z.B. auf den Kletterprozess von Stufenversetzungen. Bei diesem Prozess diffundieren Leerstellen in den Zugspannungsbereich von Versetzungen und bewirken somit, dass die Versetzungen normal zum Burgersvektor verschoben werden. Auf diesen Vorgang wird in Kap. 4.1 noch näher eingegangen.

Der Mechanismus der Diffusion beruht auf dem Prinzip thermisch angeregter, regelloser Bewegung von Atomen und kann somit als statistisches Problem betrachtet werden [91]. Adolf Eugen Fick beobachtete, dass ein Konzentrationsunterschied in einem Metall zu einem Teilchenstrom führt. Diese Beobachtung ist mathematisch in Gl. 3.1.1 (1. Fick'sches Gesetz) angeführt. Der Teilchenstrom bewirkt, dass sich der Konzentrationsunterschied mit der Zeit ausgleicht. Die sich daraus ergebende Diffusionsstromdichte (j_{Dxyz}), also die Teilchenanzahl pro Flächen- und Zeiteinheit, setzt sich zusammen aus dem Tensor des Diffusionskoeffizienten (D_{ij}) und dem dreidimensionalen Vektor des Konzentrationsgradienten ($grad c$),

der die Ableitung der Konzentration nach dem Weg darstellt [36]. Für die Diffusionsstromdichte (j_{Dxyz}) gilt:

$$j_{Dxyz} = -D_{ij} \cdot \nabla c \quad \text{Gl. 3.1.1 .}$$

Aus der Verknüpfung des 1. Fick'schen Gesetzes und der Kontinuitätsgleichung, lassen sich auch Konzentrationsänderungen in Abhängigkeit von Weg und Zeit berechnen. Somit ergibt sich das 2. Fick'sche Gesetz, welches in Gl 3.1.2 in Form einer partiellen Differentialgleichung dargestellt ist. Die Konzentrationsänderung über die Zeit setzt sich zusammen aus dem Tensor des Diffusionskoeffizienten (D_{ij}) und dem Laplace-Operator (Δ), angewendet auf die Konzentration (c) [36]. Es gilt somit:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{ij} \cdot \Delta c \quad \text{Gl. 3.1.2 .}$$

In Metallen sind grundsätzlich zwei Arten von Diffusion bekannt, nämlich die interstitielle Diffusion und die Gitterdiffusion.

3.1.1 Interstitielle Diffusion

Bei der interstitiellen Diffusion kommt es zur Bewegung von interstitiell eingelagerten Elementen, wie z.B. Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff, in einem metallischen Gitter. Aufgrund der meist geringen Konzentration interstitiell gelöster Fremdatome kann man davon ausgehen, dass, egal in welche Richtung der Sprung erfolgt, ein freier Zwischengitterplatz vorhanden ist. Somit muss nur thermische Energie für die Aufweitung der Matrixatombindungen aufgewendet werden. Die hierfür benötigte Energie ist die freie Aktivierungsenthalpie (ΔG^a). Diese aufzubringende Aktivierungsenergie ist jedoch um einiges höher als die mittlere thermische Energie eines Matrixatoms, welche nur ca. $1.5k_B T$ beträgt [78]. Da es sich hier aber um eine mittlere thermische Energie handelt, können einzelne Matrixatome auch einen viel höheren Wert annehmen und somit die Diffusion ermöglichen [78, 91]. Die Sprungrate (S_i) gibt nun an, wie viele „wirksame“ Diffusionsschritte, wobei wirksam meint, dass die Diffusion auch zu einem Teilchenstrom beiträgt, pro Zeiteinheit ablaufen und stellt somit eine Form einer Reaktionsgeschwindigkeit dar (Gl. 3.1.3). Sie beruht auf der Wahrscheinlichkeit eines sprungfähigen Zustandes, welcher von der Temperatur (T), der Gaskonstante (R) sowie der freien Aktivierungsenergie des Sprunges bezogen auf 1 mol interstitiell gelöste Elemente (ΔG_s^a) abhängt [78]. Für die Sprungrate (S_i) gilt:

$$S_i \cong e^{-\frac{\Delta G_s^a}{R \cdot T}} \quad \text{Gl. 3.1.3 .}$$

Die Sprungrate ermöglicht es nun in weiterer Folge die Diffusionskonstante zu errechnen (Gl. 3.1.4). In dieser Gleichung steht D für den Diffusionskoeffizienten, S_i für die vorhin ermittelte Sprungrate und α für den Sprungabstand. Für kubischraumzentrierte Gitter gilt z.B., dass der Sprungabstand (α) dem halben Gitterabstand entspricht [36, 78]. Es gilt nun für den Diffusionskoeffizienten (D):

$$D = \frac{1}{6} \cdot \alpha^2 \cdot S_i \quad \text{Gl. 3.1.4 .}$$

Fasst man nun Gl. 3.1.3 und Gl. 3.1.4 in einer Arrheniusfunktion zusammen, so ergibt sich daraus Gl. 3.1.5. Wenn D der Diffusionskoeffizient, D_0 den Vorfaktor, R die Gaskonstante, T die Temperatur und Q_{iD} die Aktivierungsenergie für die interstitielle Diffusion darstellt, dann ergibt sich [36, 78]:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q_{iD}}{R \cdot T}} \quad \text{Gl. 3.1.5 .}$$

Trägt man nun den Diffusionskoeffizienten (D) über die inverse Temperatur (T^{-1}) in einem so genannten Arrheniusplot auf, so lässt sich aus der Steigung dieser Gerade die interstitielle Aktivierungsenergie (Q_{iD}) errechnen. Berechnungen für Kohlenstoff in einer Eisenmatrix ergaben eine Aktivierungsenergie für interstitielle Diffusion von nur 76 kJmol^{-1} , wodurch sich die rasche Diffusion von Kohlenstoff in Eisen auch unterhalb von $0.4T_s$ K erklärt [38, 78, 91]. Aus dem Schnittpunkt dieser Gerade mit der Y-Achse ergibt sich der nicht minder wichtige Vorfaktor (D_0). In ihm ist der Sprungabstand (α) sowie die Anzahl der nächstgelegenen Zwischengitterplätze, die Schwingfrequenz der Atome und die Aktivierungsentropie enthalten [78]. Er bestimmt somit maßgeblich mit welcher Geschwindigkeit die Diffusionsprozesse bei gegebener Temperatur ablaufen. Mit dieser Erkenntnis lässt sich in weiterer Folge auch die rasche Bildung von Fe_3C Karbiden in *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen erklären, da die Aktivierungsenergie für diese Art von Diffusion, wie vorhin bereits erwähnt, lediglich 76 kJmol^{-1} beträgt.

3.1.2 Reguläre Gitterdiffusion

Der Einfluss der interstitiellen Diffusion auf mittel- bzw. hochlegierte Warmarbeitsstähle ist eher als schwach anzusehen. In Warmarbeitsstählen ist ein großer Teil des Kohlenstoffs in Karbiden gebunden [7]. Somit spielt die schnelle interstitielle Diffusion des Kohlenstoffs nur eine untergeordnete Rolle, da die „langsame“ Gitterdiffusion der Legierungsatome, den für die Diffusion geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt [36]. Wie in Kap. 2.1 erwähnt, handelt es sich bei den in *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen eingesetzten Legierungselementen Molybdän und Vanadium um äußerst starke Karbidbildner [37].

Unter regulärer Diffusion versteht man Platzwechselfvorgänge von Gitter- oder Substitutionsatomen. Der entscheidende Unterschied zur interstitiellen Diffusion besteht

darin, dass zunächst eine Leerstelle in unmittelbarer Nachbarschaft vorhanden sein muss. Die Leerstellenkonzentration in einem Metall lässt sich mittels einer Arrheniusfunktion beschreiben (Gl. 3.1.6). Es ergibt sich, wenn X_L die Leerstellenkonzentration, k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und Δg_L die freie Enthalpieabnahme durch das Hinzufügen einer Leerstelle ist folgender Zusammenhang [78, 91]:

$$X_L = e^{-\frac{\Delta g_L}{k_B \cdot T}} \quad \text{Gl. 3.1.6 .}$$

Aufgrund dieser Tatsache ist die Sprungmöglichkeit von Gitter- bzw. Substitutionsatomen erheblich eingeschränkt. Theoretisch wären zwar auch ein direkter Platzwechsel benachbarter Gitteratome, Ringtausche oder eine direkte Zwischengitterdiffusion vorstellbar, aber aufgrund der hohen Aktivierungsenergien, die für diese Prozesse notwendig sind, können solche Platzwechselforgänge in ihrer Anzahl vernachlässigt werden [36]. Der Einbau von Leerstellen in einem Gitter hingegen führt zu einer Abnahme der freien Enthalpie des Systems. Leerstellen befinden sich somit im thermodynamischen Gleichgewicht und sind bei allen Temperaturen, außer dem absoluten Nullpunkt, vorhanden. Für die Bildung einer Leerstelle ist ca. 1 eV aufzubringen. Die Sprungrate (S_G) der regulären Gitterdiffusion ist in Gl. 3.1.7 formuliert [78]. Es gilt:

$$S_G = X_L \cdot e^{-\frac{\Delta G_s^a}{R \cdot T}} \quad \text{Gl 3.1.7 .}$$

In dieser Gleichung steht X_L für die Leerstellenkonzentration und ΔG_s^a für Aktivierungsenergie des Sprungs bezogen auf 1 mol Elemente. Beim Leerstellenmechanismus ergibt sich somit der Diffusionskoeffizient (D) aus [78]:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q_{SD}}{R \cdot T}} \quad \text{Gl. 3.1.8 .}$$

Wobei D_0 wiederum den Vorfaktor und Q_{SD} die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion darstellt. Der Vorfaktor D_0 setzt sich aus denselben Elementen zusammen wie schon in Gl. 3.1.5 beschrieben ist. Der hauptsächliche Unterschied zur interstitiellen Diffusion besteht nun darin, dass zur Aktivierungsenthalpie für den Sprung (~ 1 eV) noch die Aktivierungsenthalpie für die Leerstelle hinzukommt. Für die Selbstdiffusion von Eisen ergibt sich eine Aktivierungsenthalpie von 240 kJmol^{-1} , wodurch man Gitterdiffusion unter einer Temperatur von $0.4T_s$ K technisch vernachlässigen kann [38, 78, 92].

Wie aus Gl. 3.1.8 hervorgeht, nimmt die Diffusion mit steigender Temperatur entsprechend einer Exponentialfunktion zu.

3.1.3 Mechanismen zur Erniedrigung bzw. zur Erhöhung des Diffusionskoeffizienten

Die Aktivierungsenergie für die Diffusion steht in direktem Zusammenhang mit der Stärke der Gitterbindung und ist somit ebenfalls proportional der Solidustemperatur der Elemente bzw. der Legierungen. Kommt es beim Zulegieren zu einer Erhöhung des Schmelzpunktes (T_S) ergibt sich daraus auch eine erschwerte Diffusion. Bei Warmarbeitsstählen ist bekanntlich ein Großteil der Legierungselemente, aufgrund der hohen Affinität zum Kohlenstoff, in Form von Karbiden gebunden. Der restliche Teil der Legierungselemente, der im Eisen gelöst ist, trägt zur Erhöhung oder Absenkung des Diffusionskoeffizienten nach Gl. 3.1.9 bei. Es gilt für den Gitterdiffusionskoeffizienten (D_G):

$$D_G = X_A \cdot D_A + X_B \cdot D_B + \dots + X_n \cdot D_n \quad \text{Gl. 3.1.9 .}$$

In dieser Gleichung steht D_G für den Gitterdiffusionskoeffizienten der Legierung, X_n für den Molenbruch der einzelnen Legierungsbestandteile und D_n für die Diffusionskoeffizienten der Legierungsbestandteile n [78].

Aber nicht nur die Bindungsenergie der Legierungselemente hat einen Einfluss auf die Diffusionsrate, sondern auch deren Radius bzw. deren Gittertyp. Dichtgepackte kubisch flächenzentrierte oder hexagonal dichtgepackte (*hdp*) Gitter erschweren die Diffusion nachweislich [78, 92].

Diffusionsfördernd hingegen wirken sich Störungen im kristallinen Aufbau aus, wie z.B. Versetzungen oder Korngrenzen. Der linienförmige Fehler einer Versetzung und die damit verbundene Gitteraufweitung vereinfacht die Diffusion. Die Aktivierungsenergie für die Versetzungskern-diffusion kann die Hälfte der regulären Gitterdiffusion betragen. Der effektive Diffusionskoeffizient (D_{eff}) setzt sich somit, bei zusätzlicher Versetzungskern-diffusion, aus dem regulären Gitterdiffusionskoeffizienten (D_G) und dem Versetzungskern-diffusionskoeffizienten (D_V), sowie der Versetzungsdichte (ρ) und dem effektiven Querschnitt des Versetzungskerns (a_{Veff}) zusammen und ist in Gl. 3.1.10 angeführt [78, 92]:

$$D_{eff} = D_G + a_{Veff} \cdot \rho_V \cdot D_V \quad \text{Gl. 3.1.10 .}$$

Gerade bei Kriechbeanspruchungen führt die angelegte Spannung zu einer erhöhten Versetzungsdichte und erleichtert somit die Diffusion. Relevant wird der Einfluss der Versetzungskern-diffusion aber erst bei eher mittleren Temperaturen (um $0.4T_S$ K), wie sie bei Warmarbeitsstählen im Einsatz auftreten. Bei hohen Temperaturen (ab $0.7T_S$ K) überwiegt hingegen die reguläre Gitterdiffusion, aufgrund des viel größeren, für die Diffusion zu Verfügung stehenden Volumenanteils [78].

Bei der Korngrenzendiffusion kommt es zu einer ähnlichen Absenkung der Aktivierungsenergie wie bei der Versetzungskern-diffusion. Großwinkelkorngrenzen weisen in der Regel keine perfekte Passung zueinander auf und ermöglichen somit, aufgrund von

Leerstellenansammlungen, eine raschere Diffusion. Der Einfluss der Korngrenzendiffusion auf den effektiven Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) wird in Gl. 3.1.11 gezeigt, wobei D_K für den Korngrenzdiffusionskoeffizienten, δ_K für die effektive Korngrenzbreite und d_k für den mittleren Korngrenzdurchmesser steht [78, 92]:

$$D_{eff} = D_G + \frac{\pi \cdot \delta_K}{d_K} \cdot D_K \quad \text{Gl. 3.1.11 .}$$

Wie man aus Gl. 3.1.11 erkennen kann, kommt es bei einer erhöhten Grenzflächendichte und somit einer feineren Kornstruktur zu einer Erhöhung des effektiven Diffusionskoeffizienten (D_{eff}). Ebenso wie bei der Versetzungskerndiffusion kommt auch der Korngrenzendiffusion eher bei mittleren Temperaturen größere Bedeutung zu, da bei höheren Temperaturen die reguläre Gitterdiffusion, sprich Volumendiffusion, überwiegt [36, 78].

Eine Anlagerung von Legierungsatomen an Großwinkelkorngrenzen hingegen, welche einen kleineren Atomradius als die Matrixatome aufweisen, führt zu einer Verringerung des Korngrenzdiffusionskoeffizienten (D_K) [78].

3.2 Thermische Stabilität der Matrix

Da sich fast alle modernen Werkstoffe aufgrund ihres Anforderungsprofils in einem metastabilen Zustand befinden, kommt es bei einer Temperaturerhöhung, aufgrund von Diffusionsvorgängen, zu einer Veränderung ihrer Mikrostruktur. Eine wichtige Methode um Eigenschaftsveränderungen an ein und demselben Werkstoff zu erreichen ist das Einstellen einer bestimmten Versetzungsdichte bzw. Korngröße [91]. Die Veränderung der Versetzungsdichte bzw. Korngröße kann sowohl über eine gezielte Wärmebehandlung z.B. mit martensitischer Umwandlung, als auch über plastische Deformation erfolgen. Bei einer darauf folgenden Glühung kommt es aber wieder zu einem Festigkeitsverlust. Je nach Temperatur und zuvor eingestellter Versetzungsdichte bzw. Korngröße ist dieser Festigkeitsverlust auf unterschiedliche Mechanismen, wie z.B. Erholung, Rekristallisation oder Kornvergrößerung, zurückzuführen [36].

Auf das immens wichtige Ausscheidungs- und Vergrößerungsverhalten in Werkstoffen wird erst im nächsten Kap. 3.3 näher eingegangen. Alle vorhin genannten Mechanismen, wie z.B. Erholung, Rekristallisation (Kornvergrößerung), Bildungs- und Vergrößerungsverhalten von Ausscheidungen, haben einen direkten Einfluss auf das Kriechverhalten von *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen.

3.2.1 Erholung

Plastische Verformung oder eine gezielte Wärmebehandlung mit martensitischer Umwandlung führen dazu, dass sich die Versetzungsdichte im Werkstoff erhöht [91]. Ebenso kann es aufgrund von bestimmten Umformtechniken zu einer gerichteten Kornstruktur kommen. Beim Martensitlattenwachstum kommt es ebenso zu einer mehr oder weniger

gerichteten Grenzflächenstruktur sowie zu einer erhöhten Grenzflächendichte innerhalb des ehemaligen Austenitkorns [84]. Des Weiteren führen die vorhin genannten Prozesse zur Bildung von Leerstellen und Zwischengitteratomen [36].

Bei Raumtemperatur befinden sich all diese Gitterdefekte, die zu einer Verfestigung des Werkstoffes führen, in einem mechanischen Gleichgewicht und bleiben somit im Material erhalten. Kommt es zu einer Erhöhung der Temperatur im Werkstoff so starten Erholungsprozesse, wobei je nach Höhe der Temperatur unterschiedliche verformungsbedingte Gitterfehler abgebaut werden. In jedem Fall mündet die Erholung in einen Festigkeitsverlust [36, 60].

Im Unterschied zur Rekristallisation beginnt der Erholungsprozess schon knapp über der Raumtemperatur. Ein Mindestmaß an plastischer Verformung bzw. eine bestimmte Versetzungsdichte müssen dabei nicht vorhanden sein [44].

Wie in Bild 3.2.1 gezeigt, erfolgt die Erholung ohne jegliche Inkubationszeit [36]. Der Grund hierfür liegt darin, dass keine Keimbildung notwendig ist.

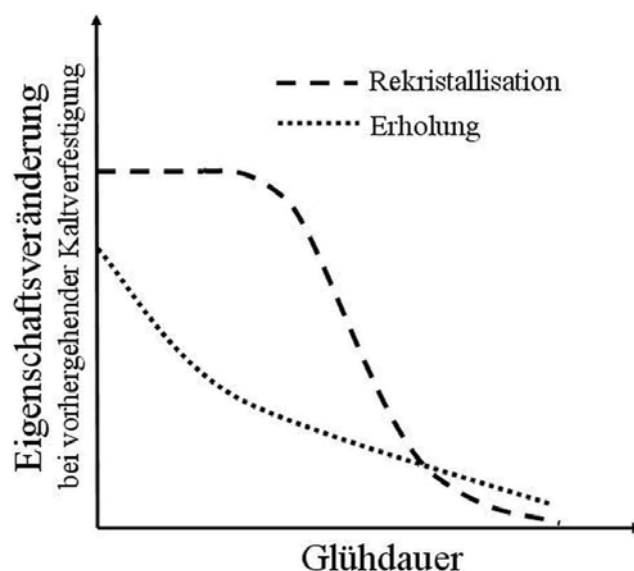


Abb. 3.2.1 Zeitlicher Verlauf der Eigenschaftsänderung durch Erholung und Rekristallisation. Nach [36].

Zu einer Bewegung von Großwinkelkorngrenzen kommt es bei der Erholung nicht. Dadurch bleibt eine durch z.B. Umformung bedingte Kornstruktur im erholten Zustand weiterhin vollständig erhalten [78].

Ab einer Temperatur von ca. 373 K startet die Erholung in kaltverfestigten Werkstoffen zunächst mit der Annihilation von Frenkelpaaren. Mit zunehmender Temperatur tritt Leerstellenkondensation auf. Eine Folge dieser Leerstellenkondensation sind unbewegliche Versetzungsringe, die im Werkstoff zurückbleiben. Des Weiteren ermöglicht die nun erhöhte

Temperatur zunächst das Quergleiten von Schraubenversetzungen und in weiterer Folge das Klettern von Stufenversetzungen. Somit können sich Versetzungen mit ungleichem Vorzeichen auslöschen, wodurch es zu einer Abnahme der Versetzungsdichte kommt. Versetzungen mit gleichem Vorzeichen lagern sich hingegen zu Kleinwinkelkorngrenzen zusammen und führen somit zur Polygonisation. Dieser Prozess führt zwar nicht zu einer direkten Abnahme der Versetzungsdichte, vermindert aber die Anzahl der mobilen Versetzungen. Die treibende Kraft für diese Annihilation von Stufenversetzungen, sowie deren Anordnungen zu Kleinwinkelkorngrenzen, ist auf deren Druck- und Zugspannungsfelder zurückzuführen (Peach-Köhler Kraft dargestellt in Gl. 2.4.1) [36, 78].

Geschwindigkeitsbestimmend für den Erholungsvorgang durch Versetzungsbewegung sind die im Werkstoff enthaltenen Stufenversetzungen. Bei Schraubenversetzungen reicht, im Unterschied zu Stufenversetzung, eine Temperatur von $0.2T_s$ K für deren Quergleitaktivierung aus, während für die Aktivierung von Kletterprozessen bei Stufenversetzungen eine Temperatur von mindestens $0.4T_s$ K notwendig ist [78].

α -Fe neigt zu starker Erholung, da bei *krz* Metallen aufgrund der hohen Stapelfehlerenergie die Versetzungen nicht weit aufgespalten sind. Somit können die Versetzungen für einen bevorstehenden Kletterschritt leicht zusammengeschnürt werden [44]. Die in Warmarbeitsstählen enthaltenen Legierungselemente, sowie gelöste Fremdatome in Metallen generell, führen zu einer mäßigen Abnahme dieser Stapelfehlerenergie. Es gilt jedoch zu beachten, dass in *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen nur ein kleiner Teil der Legierungselemente, einmal abgesehen vom Silizium, in der Eisenmatrix gelöst ist, der Rest ist in Form von Karbiden gebunden und trägt somit nicht zur Absenkung der Stapelfehlerenergie bei [7].

Von einer statischen Erholung spricht man, wenn die Erholung nur von der Temperatur gesteuert wird, wohingegen bei einer dynamischen Erholung zusätzlich zur Temperatur eine Kraft von Außen im Spiel ist. Die dynamische Erholung stellt einen wichtigen Teilschritt des Kriechprozesses dar [36]. Um nun die Kriechfestigkeit in Werkstoffen zu steigern, gilt es Maßnahmen zu setzen, die auf eine Verzögerung der Erholung abzielen.

3.2.2 Rekristallisation

Rekristallisation findet, aufgrund der hierfür notwendigen Selbstdiffusionsprozesse in größerem Umfang, erst ab Temperaturen von $>0.4T_s$ K statt. Im Unterschied zur Erholung ist mit ihr eine Bewegung von Großwinkelkorngrenzen verbunden. Somit führt sie zum Wachstum größtenteils versetzungsfreier Körner [78].

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen primärer bzw. sekundärer, diskontinuierlicher und kontinuierlicher sowie statischer bzw. dynamischer Rekristallisation [36, 78, 91]. Welche Art von Rekristallisation auftritt ist, abgesehen vom Metall sowie vom Ausgangszustand (Verformungs- und Ausscheidungsgrad), von der zeitlichen Temperaturführung abhängig. Unter primärer diskontinuierlicher Rekristallisation versteht man die Neubildung bzw. das Wachstum größtenteils versetzungsfreier Körner im Anschluss an eine sehr kurz gehaltene

Erholung. Hingegen versteht man unter sekundärer Rekristallisation einen speziellen Effekt, der in Werkstoffen mit inhomogen verteilten Ausscheidungen und bei großen Verformungsgraden vorkommt, und zu extremen Kornwachstum führt. Da dieser Effekt keinen Einfluss auf das Kriechverhalten von Warmarbeitsstählen hat, sondern aufgrund der notwendigen hohen Umformgraden (>15 %) nur für die Umformtechnik von Interesse ist, wird in dieser Arbeit nicht näher darauf eingegangen.

Zu einer primären kontinuierlichen Rekristallisation kommt es, wenn nicht schnell genug auf Rekristallisationstemperatur erwärmt wird und somit durch Erholungseffekte zuviel Verzerrungsenergie abgebaut wird. Die nun zu geringe Triebkraft verhindert eine diskontinuierliche Rekristallisation und somit die Bildung von Keimstellen. Die jedoch schon vorhandenen Korngrenzen des weniger stark verformten Kristalls verschieben sich dabei in das Nachbarkorn und lassen dabei ein versetzungsfreies bzw. subkornfreies Gebiet zurück. Ähnlich wie bei der Erholung, kann man auch bei der Rekristallisation zwischen statischer, nur von der Temperatur abhängig, und dynamischer Rekristallisation, abhängig von Temperatur, Umformgrad und Verformungsgeschwindigkeit, unterscheiden. Während bei einphasigen Werkstoffen dynamische Rekristallisation auch unter Kriechbeanspruchung auftritt, kann dies bei teilchenverfestigten Werkstoffen unter üblichen Einsatztemperaturen gänzlich ausgeschlossen werden [78].

Bei der Rekristallisation ist im Unterschied zu Erholung eine Inkubationsphase nötig, die auf den Keimbildungsprozess des rekristallisierten Kornes zurückzuführen ist. Damit es zu einem wachstumsfähigen Keim kommt, muss dieser einen kritischen Keimradius (r_c) aufweisen. Die Formel hierfür ist in Gl. 3.2.1 gezeigt [36]:

$$r_c = \frac{2 \cdot \gamma_s}{\Delta g} = \frac{4 \cdot \gamma_s}{\rho \cdot G \cdot b^2} \quad \text{Gl. 3.2.1 .}$$

In dieser Gleichung steht γ_s für die spezifische Grenzflächenenergie und Δg für die Abnahme der freien Enthalpie. Δg ergibt sich aufgrund des Abbaus der Gitterverzerrung und hängt von der Versetzungsdichte (ρ), dem Schubmodul (G) und dem Burgersvektor (b) ab. Aufgrund der geringen treibenden Kräfte und der somit geringen Keimbildungsrate ist davon auszugehen, dass sich überkritische Keime nicht durch thermische Fluktuationen bilden. Eine Möglichkeit ist, dass sie bereits nach einer Verformung aufgrund von z.B. dynamischer Erholung in Form eines Subkorns vorhanden sind. Diese Subkörner können mittels Rotationsvorgänge zusammenwachsen und somit einen wachstumsfähigen Keim bilden. Dieser Prozess kann auch zur Kornfeinung führen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass sich bereits vorhandenen Großwinkelkorngrenzen ausbauchen oder an großen Partikeln aufgrund von Versetzungsaufstau neu bilden und somit ebenso zu einem Rekristallisationskeim führen. Damit die Rekristallisation voranschreiten kann, muss gewährleistet sein, dass die

Korngrenzen beweglich sind und beweglich bleiben. Großwinkelkorngrenzen erfüllen im Unterschied zu Kleinwinkelkorngrenzen den Anspruch der Beweglichkeit [36].

Rekristallisation endet, wenn sich die neu gebildeten Körner berühren und die im Gefüge gespeicherte Energie nahezu aufgezehrt ist. Der zeitliche Verlauf der Rekristallisation lässt sich in guter Näherung durch die Avrami-Johnson-Mehl-Funktion beschreiben (Gl. 3.2.2) [36]. Es gilt:

$$X_R = 1 - e^{-\left(\frac{t}{t_0}\right)^{n_t}} \quad \text{Gl. 3.2.2 .}$$

Zur Berechnung des rekristallisierten Volumenbruchteils (X_R) bei einer konstanten Temperatur zu einem beliebigen Zeitpunkt (t) werden die Rekristallisationszeit (t_0) und der Zeitexponent (n_t) benötigt. Der zeitliche Verlauf des rekristallisierten Gefüge- bzw. Volumenanteils (X_R) ist in Abb. 3.2.2 dargestellt:

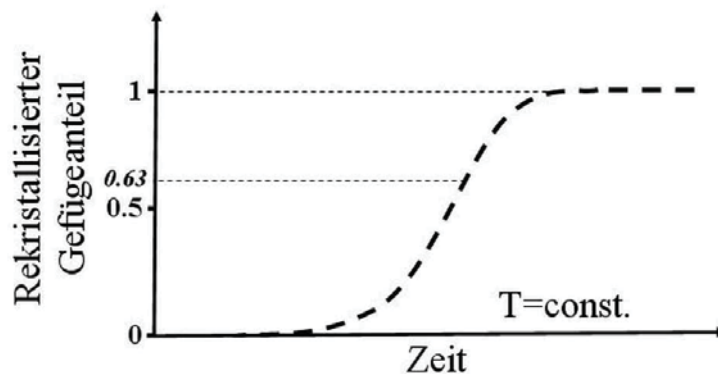


Abb. 3.2.2 Zeitlicher Verlauf der Rekristallisation. Nach [78].

Da es technisch nicht sinnvoll ist t_0 zum Zeitpunkt eines 100 % rekristallisierten Gefüge zu definieren, da sich dieser Zeitpunkt erst im Unendlichen einstellt, hat man sich darauf geeinigt, den Wert auf $1 - (e^{-1}) = 0.63$ zu definieren. Bei bekannter Keimbildungsgeschwindigkeit (v_{KB}) und Wachstumsgeschwindigkeit (v_{KW}) lässt sich Rekristallisationszeit (t_0) auch anders darstellen. Wenn n_t gleich 4 ist, so ergibt sich t_0 und somit X_R zu Gl. 3.2.3 [36].

$$t_0 = \left(\frac{\pi}{3} \cdot v_{KB} \cdot v_{KW}^3 \right)^{-0.25} \Rightarrow X_R = 1 - e^{-\frac{\pi}{3} \cdot v_{KB} \cdot v_{KW}^3 \cdot t^4} \quad \text{Gl. 3.2.3 .}$$

Bei der in Gl. 3.2.3 dargestellten Formel handelt es sich um eine Vereinfachung realer Gegebenheiten, unter der Annahme von kugelförmigen Körnern, welche sich während des Wachstums nicht berühren dürfen, eines annähernd gleichmäßig verformten Gefüges und der

Konstanz von v_{KB} und v_{KW} . Die primäre rekristallisierte Korngröße (d) errechnet sich dann in Näherung so wie in Gl. 3.2.4 dargestellt [36]:

$$d = 2 \cdot v_{KW} \cdot t_0 \quad \text{Gl. 3.2.4 .}$$

Sowohl die Keimbildungs- als auch Keimwachstumsgeschwindigkeit sind thermisch aktivierte Vorgänge. Die Abhängigkeiten von v_{KB} und v_{KW} sind in Gl. 3.2.5 und Gl. 3.2.6 gezeigt. Beide Geschwindigkeiten sind abhängig von den Vorfaktoren (v_{KB0} und v_{KW0}), von den Aktivierungsenergien (Q_{KB} und Q_{KW}) sowie der Temperatur (T). k_B stellt die Boltzmannkonstante dar [36]:

$$v_{KB} = v_{KB0} \cdot e^{-\frac{Q_{KB}}{k_B \cdot T}} \quad \text{Gl. 3.2.5 .}$$

$$v_{KW} = v_{KW0} \cdot e^{-\frac{Q_{KW}}{k_B \cdot T}} \quad \text{Gl. 3.2.6 .}$$

Aus Gl. 3.2.3 und Gl. 3.2.4 in Verbindung mit Gl. 3.2.5 und Gl. 3.2.6 erkennt man, dass sowohl die Rekristallisationszeit als auch die Korngröße exponentiell von der Temperatur abhängt. Bezogen auf Gl. 3.2.3 bedeutet dies, dass bei steigender Temperatur die Rekristallisationszeit (t_0) exponentiell abnimmt und zu einer erhöhten Steigung des Mittelbereichs der „S-förmigen“ Avrami-Johnson-Mehl-Kurve (Abb. 3.2.2) führt.

Das Rekristallisationsverhalten eines Werkstoffes hat ebenso wie das Erholungsverhalten entscheidenden Einfluss auf die Kriecheigenschaften. Gerade bei *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen geht die Temperaturerhöhung äußerst rasch vor sich, wodurch Erholungseffekte minimiert werden. Zusätzlich reicht die maximale Einsatztemperatur an $0.4T_s$ K (ca. 625 °C) heran. Ab dieser Temperatur ist mit nennenswerter Rekristallisation zu rechnen. Allerdings kann es bei mischkristall-, ausscheidungs- und korn grenzverfestigten Werkstoffen zu einem Anstieg der Rekristallisationsstarttemperatur kommen, was die Rekristallisation erschwert [78].

Die Mischkristallverfestigung hat zwar nur einen geringen Einfluss auf die Anzahl der Keimstellen sowie auf die Keimbildungsgeschwindigkeit, aber einen großen Einfluss auf die Kornwachstumsgeschwindigkeit, da sich die Fremdatome vermehrt an Korngrenzen anlagern und mit der Korngrenze mit diffundieren. Somit entsteht eine rücktreibende Kraft, die auf die Korngrenze wirkt. Die speziell in Warmarbeitsstählen in großer Anzahl vorkommenden nanometergroßen und gleichmäßig verteilten Sekundärhärtekarbide, führen ebenfalls zu einer Behinderung der Rekristallisation. Sie behindern zum einen die für die Rekristallisation so wichtige Versetzungsbewegung stark, stellen aber zum anderen auch Hindernisse für Großwinkelkorngrenzen dar. Während die Korngrenze beim Erreichen der Teilchen Grenzflächenenergie spart, muss sie diese beim Lösen wieder aufbringen, wodurch eine

rücktreibende Kraft (F_Z), auch bekannt als Zener Kraft, auf die Korngrenze wirkt (Gl. 3.2.7). Wenn γ_s für die spezifische Grenzflächenenergie, f für den Volumenbruchteil der Teilchen und r für den Teilchenradius oder f/r für den Dispersionsgrad steht, dann gilt [78]:

$$F_Z = -1.5 \cdot \gamma_s \cdot \frac{f}{r} \quad \text{G. 3.2.7.}$$

Grobe sekundäre Karbide hingegen, die bei einer Vielzahl von Warmarbeitsstählen einen Durchmesser zwischen 0.5–1 μm besitzen, können die Rekristallisation erleichtern und führen somit zu einer Erniedrigung der Rekristallisationsstarttemperatur. Der Grund dafür liegt im höheren E-Modul der Karbide, im Vergleich zur umgebenden Matrix. Eine von außen angelegte Kraft führt zu einer plastischen Verformung der Matrix in Teilchennähe und somit zu einer Ansammlung von Versetzungen um das Teilchen. Mit zunehmender Teilchengröße kommt es zu einem weiteren Anstieg der Versetzungsdichte um das Teilchen. In diesen Bereichen setzt nun, aufgrund der verstärkten plastischen Verformung und der bereits vorhandenen Großwinkelkorngrenze zwischen Teilchen und Matrix, bevorzugt Rekristallisationskeimbildung ein (engl. particle-stimulated recrystallisation, *PSR*) [78].

Die Ausgangskorngröße (Grenzflächendichte) ist in martensitischen Warmarbeitsstählen, wegen der hohen Martensitlatten- und Martensitplattendichte, sehr gering. Bei gleichem Verformungsgrad kommt es in feinkörnigeren Werkstoffen zu einer höheren Versetzungskonzentration an den Korngrenzen als in grobkörnigen Werkstoffen. Dies führt zu einer Erhöhung der Keimbildungsrate. Ein feinkörniger Werkstoff braucht für einen bestimmten Verformungsbetrag ebenso eine höhere Versetzungsdichte als ein Grobkörniger (Hall-Petch) [78].

Zusammenfassend spricht nun laut Theorie einiges in unter kriechbeanspruchten Warmarbeitsstählen für eine erhöhte Rekristallisationstemperatur und somit ein verzögertes Einsetzen der Rekristallisation., wie z.B. die Mischkristallhärtung und die große Anzahl der Sekundärhärtekarbide, und einiges gegen, wie z.B. die groben sekundären Karbide, sowie der kleine mittlere Kornausgangsdurchmesser. Dies gilt es somit zu klären.

3.2.3 Kornvergrößerung

Nachdem das Gefüge in einem rekristallisierten Zustand, mit weitgehend abgebauten Gitterverzerrungen und zusammengewachsenen Rekristallisationskorngrenzen, vorliegt, kann es zur Kornvergrößerung kommen. Die Ursache hierfür ist, dass in den Korngrenzen der weitgehend spannungsfreien und polyederförmigen Körner noch Energie gespeichert ist. Die Korngrenzenenthalpie ist zwar im Vergleich zur Gitterverzerrungsenthalpie, welche die treibende Kraft bei der Rekristallisation darstellt, sehr klein, reicht aber bei Temperaturen über $0.4T_s$ K aus um zur Kornvergrößerung zu führen [91].

Eine zweidimensionale Vereinfachung der Korngrenzenstruktur zeigt, unter der Annahme eines einphasigen Werkstoffs und eines Gleichgewichtswinkels im Tripelpunkt der Körner

von 120° , dass sich eine sechseckige Kornstruktur ergibt. Weicht nun die Eckzahl von sechs ab, so muss dies zu einer unweigerlichen Krümmung der Korngrenze führen, da die Korngrenzen im Tripelpunkt versuchen einen Winkel von 120° einzunehmen. Daraus ergibt sich, aus einer geometrischen Überlegung, für Körner mit mehr als 6 Ecken eine konvexe und für Körnern mit weniger als 6 Ecken eine konkave Grenzfläche. Eine gekrümmte Korngrenze weist eine höhere Grenzflächenenergie auf als eine Gerade, somit versucht sich die Korngrenze gerade zu stellen, dadurch verstellt sich allerdings wiederum der Gleichgewichtswinkel im Tripelpunkt. Durch die Bewegung der Korngrenze in Richtung ihres Krümmungsmittelpunktes wird Grenzflächenenthalpie minimiert. Somit erklärt sich, dass kleine Körner schrumpfen, während Große wachsen. Auf eine gekrümmte Korngrenze wirkt eine Kraft (F_{KG}) in Richtung ihres Krümmungsmittelpunktes. Diese für die Bewegung verantwortliche Kraft (F_{KG}) ist in Gl. 3.2.8 angeführt, wobei γ_{KG} für die Korngrenzenflächenenergie, d_K für den Korndurchmesser und α_P für eine Proportionalitätskonstante zwischen Korngrenzenkrümmungsradius und Korndurchmesser steht [78]. Es gilt:

$$F_{KG} = \frac{2 \cdot \gamma_{KG}}{\alpha_P \cdot d_K} \quad \text{Gl. 3.2.8 .}$$

Während des Wachstumsprozesses kommt es zur Diffusion von Grenzflächenatomen. Diese diffundieren dabei vom kleineren Korn hin zum größeren Korn. Kleinere Körner weisen eine höhere Gibbs-Energie (ΔG) auf als Größere. In Gl. 3.2.9 ist dieser Gewinn an freier Enthalpie (ΔG) dargestellt, wobei γ_{KG} für die Korngrenzenflächenenergie steht und d_K für den Korndurchmesser [78]:

$$\Delta G \approx \frac{\gamma_{KG}}{d_K} \quad \text{Gl. 3.2.9 .}$$

Wie aus Gl. 3.2.9 ersichtlich ist, ergibt sich bei einem kleinen Korndurchmesser (d_K) eine große Triebkraft ΔG , da in einer großen Gesamtkorngrenzenfläche viel Energie für die Vergrößerung gespeichert ist.

Da Großwinkelkorngrenzen keine genaue Passung zueinander aufweisen, ist für die Diffusion keine Leerstellenbildungsenthalpie notwendig. Somit muss nur die für den Sprung notwendige Aktivierungsenthalpie (ΔG_s^a), mittels thermischer Fluktuationen, aufgebracht werden. Die Sprungrate für die Korngrendiffusion (S_{KG}), die sich nach einer Exponentialfunktion verhält, ist abhängig von der Aktivierungsenergie (ΔG_s^a), der Gaskonstante (R) und der Temperatur (T). Somit ergibt sich laut Gl. 3.2.10 [78]:

$$S_{KG} = e^{-\frac{\Delta G_s^a}{R \cdot T}} \quad \text{Gl. 3.2.10 .}$$

Die mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Korngrenze, aufgrund von Vergrößerung, ist proportional zu der in Gl. 3.2.9 dargestellten Triebkraft (ΔG) und somit auch zur in Gl. 3.2.10 dargestellten Sprungrate der Korngrendiffusion (S_{KG}).

Die Formel für das Kornvergrößerungsgesetz ist in Gl. 3.2.11 dargestellt [78]:

$$d_K = (d_{K0}^2 + K \cdot t)^{0.5} \quad \text{Gl. 3.2.11 .}$$

In dieser Gleichung steht d_K für den aktuellen Korndurchmesser des vergrößerten Korns, d_{K0} für den Kornausgangsdurchmesser, t für die Zeit und K für den Kornvergrößerungsfaktor. Der Kornvergrößerungsfaktor (K) ist wiederum von der Temperatur (T), der Korngrenzenflächenenergie (γ_{KG}) und der Aktivierungsenergie für den Sprung (ΔG_s^a) abhängig.

Der starke Festigkeitsverlust, der durch Prozesse wie Erholung, Rekristallisation und Kornvergrößerung auftritt, ist auf eine Reduktion bzw. Auslöschung der Gitterverzerrung (Versetzungsverfestigung, Gl. 2.4.4) und der Korngrenzenflächenstruktur (Feinkornhärtung, Hall-Petch, Gl. 2.4.5) zurückzuführen. Mit zunehmender Zeit kommt es zur Beeinflussung des Kriechverhaltens aufgrund dieser Prozesse.

Bei *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen handelt es sich aber um keine einphasigen Werkstoffe. Stähle mit einem hohen Anteil an sekundären und sekundärhärtenden Karbiden verhalten sich bei den vorhin genannten Prozessen (Erholung, Rekristallisation und Kornvergrößerung) anders. Verantwortlich hierfür ist die in Gl. 3.2.7 bereits eingeführte und beschriebene, rüctreibende Zener-Kraft (F_Z). Im Gleichgewicht von F_{KG} (Gl. 3.2.8) und der rüctreibenden Kraft (F_Z) stellt sich auch eine maximale Korngröße ein. Die maximale Korngröße (Gl. 3.2.12) ergibt sich somit zu [36]:

$$d_{\max} = \frac{1.5}{\alpha} \cdot \frac{d_T}{f} \quad \text{Gl. 3.2.12}$$

Wobei α für die Proportionalitätskonstante, f für den Volumenbruchteil der Teilchen und d_T für den Teilchendurchmesser steht. Erst wenn es durch eine weitere Temperaturerhöhung im Bereich des Lösungsglühens zur Auflösung dieser Ausscheidungen kommt, kann die Korngrenzenvergrößerung wieder rasch voranschreiten [36]. Es lässt sich daher vorerst noch nicht klar sagen, in wie fern es bei den für diese Stähle üblichen Einsatzbedingungen (Spannungen bis zu 800 MPa und Temperaturen bis zu 600 °C) zur Kornvergrößerung kommt. Dies soll aber in dieser Arbeit geklärt werden.

3.3 Ausscheidungsstadien

Ausscheidungen haben einen großen Einfluss auf das Materialverhalten sowie auf das Kriechverhalten von Werkstoffen im Speziellen. Bei den in *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen

wirksamen und aufgrund der Belastung (Spannung und Temperatur) während des Einsatzes entstehenden Ausscheidungen, handelt es sich fast ausschließlich um Karbide. Nur bei sehr langen und hohen Temperaturbelastungen über 600 °C ist mit geringen Mengen an σ -Phase ($FeCr$) zu rechnen. Die Möglichkeit der Bildung von ε -Phasen (Fe_3Mo_2) und (FeV) kann, aufgrund der geringen Menge an Molybdän und Vanadium, in diesen Stählen und der starken Bindung dieser Elemente an den Kohlenstoff, gänzlich ausgeschlossen werden. Die überwiegende Mehrzahl der Ausscheidungen sind intermetallische Phasen. Bei den Karbiden handelt es sich um so genannte Hägg'sche Phasen. Hägg'sche Phasen, also Verbindungen zwischen Übergangsmetallen und Nichtmetallen, die einen kleinen Atomradius besitzen, weisen eine hohe Raumfüllung auf. Die Nichtmetalle (z.B. C , N , H) versuchen alle Oktaederlücken zu besetzen, wodurch diese Verbindungen auch eine scharfe obere Löslichkeitsgrenze aufweisen. Ist das Verhältnis des Nichtmetallatomradius (r_N) zum Übergangsmetallatomradius (r_U) kleiner als 0.59, so bilden sich vornehmlich Metall-Nichtmetallverbindungen des Typs MX , M_2X , M_4X und M_6X . Das sich einstellende Gitter in diesen Verbindungen weist dabei meist kfz oder hdp Struktur auf. Bei einem Radiusverhältnis r_N/r_U von größer als 0.59 kommt es dahingegen eher zu Verbindungen des Typs MX , M_7X_3 , $M_{23}X_6$ und zur Bildung komplexer Gitter. Im Übergangsbereich des Radiusverhältnisses können auch Abweichungen bei den entstehenden Verbindungstypen auftreten. Generell weisen Hägg'sche Phasen einen hohen kovalenten Bindungsanteil auf, wodurch sich ihre hohe Härte und thermische Stabilität erklärt [36, 60].

Im weiteren Teil dieses Unterkapitels werden die Keimbildung sowie das Keimwachstum und Vergrößerungsvorgänge von Ausscheidungen im festen Zustand herausgearbeitet, da diese für die Interpretation und Ergebnisse der vorliegenden Arbeit von zentralem Interesse sind.

3.3.1 Keimbildung von Ausscheidungen im festen Zustand

Ausscheidungen können in bestimmten Legierungen auftreten, die nach dem Lösungsglühen rasch abgekühlt werden und dabei ein Mehrphasengebiet durchlaufen. Die rasche Abkühlung verhindert die Einstellung eines Phasengleichgewichts und schafft somit einen stark übersättigten Mischkristall. Durch eine nachgelagerte Wärmebehandlung kommt es aufgrund der Temperaturerhöhung und der somit im nennenswerten Umfang stattfindenden Diffusion, zu einer mit der Zeit fortschreitenden Annäherung an das Phasengleichgewicht, wobei es zur Bildung von Ausscheidungen kommt [91]. Bei $Cr Mo V$ -Warmarbeitsstählen kommt es dadurch, wie bereits in Kap. 2.2 und Kap. 2.3 beschrieben, zur Bildung der für die Eigenschaften dieser Stähle immens wichtigen Sekundärhärtekarbide [7].

Grundsätzlich gibt es zwei Prozesse, die zur Bildung von Ausscheidungen führen können. Zum einen gibt es den Prozess der „regulären“ Keimbildung und zum anderen den Vorgang der spinodalen und somit spontanen Entmischung.

Bei der „regulären“ Keimbildung scheidet sich aufgrund von thermischen Fluktuationen ein Keim aus, wobei dieser bereits seine Gleichgewichtskonzentration aufweist. Ein solcher Keim

kann aber nur unter bestimmten Voraussetzungen zu einem stabilen und somit wachstumsfähigen Keim werden. So muss er ab einer bestimmten Temperatur, eine geringere Gibbs-Energie (G) besitzen, als die bestehende Phase. Die Zusammenhänge zwischen der Gibbs-Energie (G), der Enthalpie (H) und der Entropie (S), für eine bestehende α -Phase sowie eine sich neu ausscheidende β -Phase sind in Gl. 3.3.1 angeführt [36]:

$$G_{\alpha,\beta} = H_{\alpha,\beta} - T \cdot S_{\alpha,\beta} \quad \text{wobei} \quad G_{\beta} < G_{\alpha} \quad \text{Gl. 3.3.1 .}$$

Eine weitere Voraussetzung, welche für die Bildung eines stabilen Keims gewährleistet sein muss, ist die Bereitstellung einer ausreichend hohen Triebkraft. Zum Erreichen einer angemessenen Triebkraft, muss der Werkstoff dementsprechend unterkühlt werden. Die Triebkraft (ΔG) entsteht somit aufgrund des Temperaturunterschiedes (ΔT) und aufgrund der unterschiedlichen Entropie der beiden Phasen (ΔS), wobei die neue zu bildende Phase eine geringere Entropie besitzt als die bereits Bestehende. Diese Zusammenhänge für die Triebkraft (ΔG) sind in Gl. 3.3.2 dargestellt [60]:

$$\Delta G = \Delta S \cdot \Delta T \quad \text{Gl. 3.3.2 .}$$

Des Weiteren kann sich ein stabiler und wachstumsfähiger Keim nur dann bilden, wenn er eine gewisse Mindestgröße aufweist und somit einen kritischen Keimradius (r_{Kc}) überschreitet. In Abb. 3.3.1 ist der Verlauf der Gibbs-Gesamtenergie (G) in Abhängigkeit vom Keimradius (r_K) für eine Temperatur ($T < T_{\beta}$) dargestellt, wobei T_{β} für jene Temperatur steht, ab der die Phase β eine geringere Gibbs-Energie besitzt als die bestehende Phase.

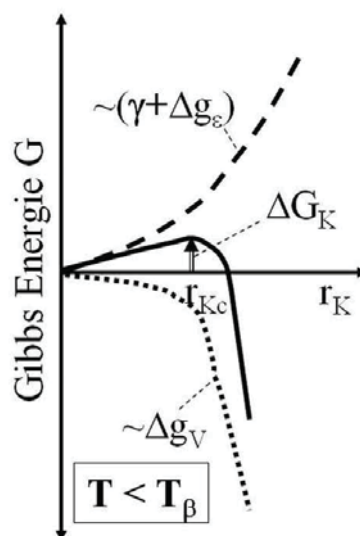


Abb. 3.3.1 Gibbs-Energie eines Keims in Abhängigkeit von dessen Radius.

Wie man aus Abb. 3.3.1 klar erkennen kann, kommt es bei einem Anstieg des Keimradius (r_K), zu einer Erhöhung der Gibbs-Energie, aufgrund der zu schaffenden Grenzflächenenergie (γ) und der aufzubringenden Gitterverzerrungsenergie (Δg_ε), während die Volumenenthalpie (Δg_V) abnimmt [36]. Aus der Gesamtkurve der Gibbs-Energie lässt sich erkennen, dass sich ΔG_K zunächst im positiven Bereich befindet. In diesem positiven Bereich dürfte es eigentlich gar keine Keimbildung geben. Ständige thermische Fluktuationen in einem Werkstoff ermöglichen es aber, dass sich dennoch immer wieder eine gewisse Anzahl an Atomen zu einem Keim zusammenfinden. Bis zum Erreichen des kritischen Keimradius (r_{Kc}), kommt es allerdings immer wieder zum Zerfall von gebildeten Keimen unter Energiegewinn. Ab dem Überschreiten von r_{Kc} ist ein Keim allerdings stabil, da beim weiteren Wachsen die Gibbs-Energie stark abnimmt. Obwohl, wie man in Abb. 3.3.1 sehen kann, bei einem Radius (r_K) über dem kritischen Keimradius (r_{Kc}) die Gesamtenthalpie noch positiv ist, wird bei neuen sich anlagernden Atomen ständig Energie freigesetzt.

Gl. 3.3.3 verdeutlicht nochmals den vorhin beschriebenen und in Abb. 3.3.1 dargestellten Sachverhalt, wobei ΔG_K für die Keimbildungsenergie, V für das Volumen des Keims, A für die Oberfläche des Keims, Δg_V für die Volumenenthalpie, γ für die Grenzflächenenthalpie, Δg_ε für die Gitterverzerrungsenthalpie und ΔG_{het} für die Einsparung der Gibbs-Energie aufgrund heterogener Keimbildung steht [78]:

$$\Delta G_K = -V \cdot \Delta g_V + A \cdot \gamma + V \cdot \Delta g_\varepsilon - (\Delta G_{het}) \quad \text{Gl. 3.3.3 .}$$

Die Keimbildungsenergie (ΔG_K) muss durch die Triebkraft (ΔG) aufgebracht werden. Der wichtigste in Gl. 3.3.3 dargestellte Summand ist, damit es überhaupt zu einem Keimbildungsprozess kommt, die freie und negative Volumenenthalpie ($\Delta G_V = V \cdot \Delta g_V$) bei $T < T_\beta$. Die für die Schaffung neuer Grenzflächen benötigte Grenzflächenenergie ($\Delta G_G = A \cdot \gamma$) hingegen stellt einen Enthalpieterm dar, der nur positive sein kann, da neue Oberfläche gebildet werden muss. Dieser Term wirkt der Keimbildung somit entgegen. Die Höhe der Grenzflächenenthalpie hängt zum einen vom Unterschied in der chemischen Zusammensetzung zwischen Teilchen und Matrix und zum anderen vom Gittertyp der Ausscheidung bzw. der Matrix und dem sich daraus ergebenden Grenzflächentyp ab [36].

Ebenso wie die Grenzflächenenthalpie ΔG_G wirkt auch die Gitterverzerrungsenthalpie ($\Delta G_\varepsilon = V \cdot \Delta g_\varepsilon$) der Keimbildung entgegen. Da Ausscheidungen meistens nicht perfekt in das Gitter passen in dem sie sich ausscheiden, treten Verzerrungen sowohl im Ausscheidungs- als auch im Matrixgitter auf. Die Höhe der Verzerrungsenthalpie Δg_ε ist davon abhängig, ob sich die Ausscheidung kohärent mit Kohärenzspannungen, semikohärent mit eingebauten Fehlpassungsversetzungen oder inkohärent ausscheidet, wobei eine kohärente Ausscheidung die geringste Verzerrungsenthalpie und Phasengrenzflächenenthalpie aufweist [78]. Eine

schematische Darstellung der vorhin aufgezählten Grenzflächentypen wird in Abb. 3.3.2 gezeigt.

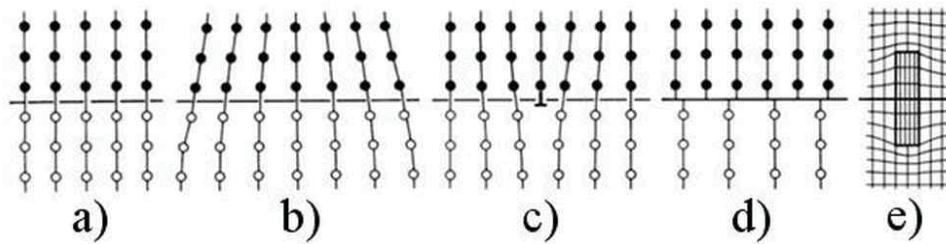


Abb. 3.3.2 Schematische Darstellung möglicher Grenzflächentypen: a) Kokärent. b) Kohärent mit Kohärenzspannungen. c) Semikohärent. d) Inkohärent. e) „Teilkohärente“ Ausscheidung. Entnommen aus [78].

Für die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs ist es von großer Bedeutung, welche der vorhin aufgelisteten Grenzflächen zur Matrix hin existieren. Eine grobe Abschätzung über die sich einstellende Grenzfläche ergibt sich durch die Berechnung des in Gl. 3.3.4 angegebenen Fehlpassungsparameter (δ_F) [78]. Es gilt:

$$\delta_F = \frac{a_A - a_M}{0.5 \cdot (a_M + a_A)} \cdot 100, \quad \text{Gl. 3.3.4 .}$$

wobei sich der Fehlpassungsparameter (δ_F), in Prozent, aus dem Gitterabstand a_A des Teilchens und aus dem Gitterabstand a_M der Matrix, beide betrachtet in der relevanten Übergangsebene, zusammensetzt.

Wie aus Gl. 3.3.4 klar ersichtlich ist, ergibt eine perfekt kohärente Phasengrenzfläche einen Fehlpassungsparameter (δ_F) von Null. Bis zu einem Fehlpassungsparameter von 5 % können Kohärenzspannungen dennoch eine kohärente Phasengrenzfläche ermöglichen, darüber werden bis zu einem Fehlpassungsparameter (δ_F) von 25 %, Fehlpassungsversetzungen eingebracht und somit Verspannungen abgebaut. Ab einem Fehlpassungsparameter (δ_F) größer 25 % ist nur mehr eine inkohärente Phasengrenzfläche zwischen Ausscheidung und Matrix möglich [78].

In realen Werkstoffen wird eine homogene Keimbildung nur sehr selten erreicht. Durch den Summanden ΔG_{het} (Gl. 3.3.3) kommt es zu einer Erleichterung der Keimbildung, da sich Keime bevorzugt an Gitterfehlstellen bilden. An Fehlstellen können sich für Ausscheidungen günstige Verzerrungsverhältnisse einstellen. Des Weiteren kann an ihnen die für die Ausscheidungsprozesse benötigte Grenzflächenenergie bereits teilweise vorhanden sein. Ausscheidungen werden sich somit in realen Werkstoffen an Korngrenzen, Subkorngrenzen, Stapelfehlern, Versetzungen usw. bilden. Da inkohärente Ausscheidungen eine besonders hohe Grenzflächenenthalpie haben, werden sie sich bevorzugt an diesen Fehlstellen bilden.

Dieser Sachverhalt ist auch in *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen zu erkennen, wo sich große sekundäre und inkohärente Karbide bevorzugt an Korngrenzen anlagern. Zusätzlich laufen an diesen Fehlstellen Diffusionsprozesse schneller ab, wodurch es zu einer Beschleunigung der Keimbildungs- und Wachstumsvorgänge kommt [78].

Abb. 3.3.1 zeigt, dass die Keimbildungsenergie (ΔG_K) beim kritischen Keimradius (r_{Kc}) ein Maximum aufweist, somit lässt sich bei $d(\Delta G_K)/dr_k=0$ der kritische Keimradius (r_{Kc}) berechnen. Dieser beträgt nach Gl. 3.3.5 [78]:

$$r_{Kc} = \frac{2 \cdot \gamma}{\Delta g_V - \Delta g_\varepsilon + (\Delta g_{het})} \quad \text{Gl. 3.3.5 .}$$

Aus Gl. 3.3.5 erkennt man, dass die heterogene Keimbildung den kritischen Radius (r_{Kc}) herabsetzt. Je kleiner nun der kritische Radius (r_{Kc}) ist, umso höher ist die Wahrscheinlichkeit dass sich stabile und wachstumsfähige Keime bilden. Die in Gl. 3.3.6 gezeigte maximale Keimbildungsrate (N) von Ausscheidungen in einem Festkörper ist somit proportional zu [36]:

$$N \approx e^{-\frac{\Delta G_K}{R \cdot T}} \cdot e^{-\frac{\Delta G_D}{R \cdot T}} \quad \text{Gl. 3.3.6 .}$$

In dieser Gleichung stellt ΔG_K die Keimbildungsenthalpie und ΔG_D die Aktivierungsenthalpie für die Diffusion dar. Mit sinkender Temperatur nimmt die Volumenenthalpie, aufgrund zunehmender Übersättigung, stark ab. Die Grenzflächenenergie und die Verzerrungsenthalpie hängen hingegen nicht so stark von der Temperatur ab. Somit nimmt mit fallender Temperatur und damit stärkerer Unterkühlung die Keimbildungsenthalpie immer weiter ab, und das bei gleichzeitiger Reduzierung des kritischen Radius, was in weiterer Folge zu einer erhöhten Keimbildungsrate führt. In Festkörpern, wo Atome teilweise „große“ Distanzen zurücklegen müssen, spielt die Diffusion eine besondere Rolle. Um eine optimale Keimbildungsrate zu erhalten, müssen nun beide Faktoren wie ausreichende Triebkraft und ausreichende Diffusion vorhanden sein (Gl. 3.3.6). Bei hohen Temperaturen kann die nötige Triebkraft nicht aufgebracht werden, wohingegen bei tiefen Temperaturen die Diffusionskinetik nicht schnell genug abläuft. Somit ergibt sich eine zum Aushärten optimale Temperatur, die im Mittelbereich der beiden Extreme liegt [60].

Bei den meisten Ausscheidungen, wie auch bei den in *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen so wichtigen Sekundärhärtekarbiden, handelt es sich zunächst um metastabile Phasen. Die Keimbildungsrate ist stark von der Grenzflächenenthalpie (G_G) abhängig, wodurch sich erklärt, dass zunächst kohärente und semikohärente Ausscheidungen bevorzugt werden, da ihre Grenzflächenenergie viel geringer ist als jene von inkohärenten Ausscheidungen. Diese gezwungenermaßen kohärenten oder semikohärenten Ausscheidungen weisen zwar eine höhere Gibbs-Energie als die der Gleichgewichtsphase auf, ermöglichen aber eine höhere

Keimbildungsgeschwindigkeit. Der Vorteil der kohärenten Ausscheidungen wurde bereits in Kap. 2 besprochen. Diese Ausscheidungen sind jedoch grundsätzlich instabil und, sofern es Temperatur und somit Kinetik zulassen, versuchen sie sich wieder der Gleichgewichtsform anzunähern. Bis eine Gleichgewichtsform erreicht wird, können jedoch mehrere metastabile Stadien durchlaufen werden, wobei die nachfolgende Phase immer eine geringere Gibbs-Energie aufweist als die Vorhergehende [36].

Bei der spinodalen Entmischung kommt es zu keiner Ausscheidung eines Keims mit der Gleichgewichtskonzentration. Eine Inkubationszeit gibt es ebenfalls nicht. Die Entmischung verstärkt sich so lange, bis gegen Ende des Ausscheidungsvorgangs das Gleichgewicht hergestellt ist [36]. Da zum jetzigen Zeitpunkt die spinodale Entmischung für die Karbidbildung in *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen nicht in Betracht gezogen wird, soll in dieser Arbeit auf diesen Ausscheidungsvorgang nicht weiter eingegangen werden.

3.3.2 Keimwachstum und Vergrößerung von Ausscheidungen im festen Zustand

Die nun gebildeten Ausscheidungen setzen ihr Wachstum so lange fort, bis sie sich bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewicht mit der umliegenden Matrix befinden. Deshalb wird bei *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen der Wachstumsprozess von Ausscheidungen bewusst abgebrochen, um die Eigenschaften der metastabil ausgeschiedenen und kohärenten Phasen, im Sinne einer Festigkeitssteigerung, zu nutzen. Im Regelfall werden diese Werkstoffe daher deutlich unter ihrer Anlasstemperatur eingesetzt, um die vorhin angesprochenen festigkeitssteigernden Maßnahmen über einen längeren Anwendungszeitraum nutzen zu können. Für gewisse technische Anwendungen ist das aber nicht möglich. Reichen nun die Anwendungstemperaturen an die Anlasstemperaturen heran, so setzen sich Ausscheidungswachstum und Vergrößerungsprozess fort. Der Werkstoff verliert somit kontinuierlich an mechanischer Festigkeit. Somit kommt es zu Veränderungen in der Ausscheidungsart, -Menge, -Größe und in deren Verteilung [36, 65].

In Festkörpern laufen Wachstums- bzw. Vergrößerungsprozesse generell über die Diffusion ab. In der Regel sind für eine nennenswerte Diffusion, wie in Kap. 3 schon erwähnt, Temperaturen von über $0.4T_s$ K notwendig. Somit finden auch Wachstums- und Vergrößerungsvorgänge von Ausscheidungen erst ab dieser Temperatur im nennenswerten Umfang statt. Eine Ausnahme bei *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen stellen dabei Fe_3C -Karbide dar. Für die Bildung dieser Karbide ist die Diffusion der interstitiell gelösten Kohlenstoffatome maßgeblich. Die Aktivierungsenergie für die interstitielle Diffusion ist deutlich geringer als jene für die Gitterdiffusion. Daher erklärt sich, warum die Wachstums- und Vergrößerungsprozesse der Fe_3C -Karbide schon deutlich unter einer Temperatur von $0.4T_s$ K ablaufen [78].

Gleich wie für die Keimbildungsrate (N) gibt es auch für die Ausscheidungswachstumsrate (R_w) einen optimalen Temperaturbereich. Bei zu hohen Temperaturen ist trotz optimaler Diffusion die Triebkraft zu gering, während bei tiefen Temperaturen und somit hoher

Triebkraft die Diffusion wiederum stark eingeschränkt ist. Die Ausscheidungswachstumsrate verhält sich proportional zu (Gl. 3.3.7) [91]:

$$R_W \approx e^{-\frac{\Delta G_{KW}}{R \cdot T}} \cdot e^{-\frac{\Delta G_D}{R \cdot T}} \quad \text{Gl. 3.3.7 .}$$

In dieser Gleichung stellt ΔG_W die Wachstumsaktivierungsenthalpie und ΔG_D die Aktivierungsenthalpie für die Diffusion dar. Die Gesamtkinetik aus Keimbildung und Wachstum kann nur unter bestimmten Voraussetzungen mittels einer Johnson-Mehl-Avrami Gleichung beschrieben werden. Für metastabile Ausscheidungen, wie sie in *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen auftreten, gilt diese Gleichung nicht. Der Grund hierfür liegt darin, dass sich die Matrix nicht gänzlich in Ausscheidungen umwandelt, sondern nur ein kleiner Prozentsatz. Dieser Prozentsatz ergibt sich aus der jeweiligen Übersättigung des Mischkristalls. Aufgrund des geringen Volumenanteils stoßen Ausscheidungen selten zusammen, behindern sich aber dennoch aufgrund von Spannungsfeldern, die sie in der Matrix induzieren. Metastabile Ausscheidungen durchlaufen mit zunehmender Zeit Phasenumwandlungen [36]. Bei den Ausscheidungsprozessen kommt es zu einer Überlagerung von Wachstums- und Vergrößerungsprozessen. Aufgrund der unterschiedlichen Randlöslichkeit von kleinen und großen Ausscheidungen laufen Vergrößerungsprozesse von Ausscheidungen parallel und nicht sequentiell zu deren Wachstum ab. Dies bedeutet, dass es schon vor dem Erreichen der Gleichgewichtskonzentration zu einer Auflösung kleiner und dem Wachsen großer Ausscheidungen kommt (Ostwald-Reifung). Die treibende Kraft hierfür kommt aus der Minimierung der Grenzflächenenergie [78]. Kleine Teilchen besitzen eine höhere Randlöslichkeit (höhere freie Enthalpie) und somit haben Atome in deren Nähe ein kleineres chemisches Potential als in der Matrix. Bei großen Teilchen ergibt sich der umgekehrte Sachverhalt. Die dargestellte und für kugelförmige Ausscheidungen vereinfachte Gibbs-Thomson Gleichung gibt den Unterschied der chemischen Potentialdifferenz von zwei Ausscheidungen hinsichtlich ihres Radiusverhältnisses an (Gl. 3.3.8) [36]. Es gilt:

$$\Delta\mu = 2 \cdot \gamma_s \cdot V_A \cdot \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{Gl. 3.3.8 .}$$

$\Delta\mu$ steht in dieser Gleichung für die chemische Potentialdifferenz, welche auf ein Atom wirkt, das zwischen den beiden Ausscheidungen mit den Radien r_1 und r_2 platziert ist. Des Weiteren steht γ_s für die Grenzflächenenergie und V_A für das Atomvolumen. Man erkennt, dass mit zunehmenden Radienunterschied die Differenz des chemischen Potentials zwischen den Ausscheidungen größer wird. Der Konzentrationsgradient der den Diffusionsstrom beeinflusst steigt ebenfalls an. Da aber gleichzeitig die Diffusionswege immer größer werden, kommt es mit der Zeit zu einer Verlangsamung des Reifungsprozesses. Dieser Vorgang findet aber nur

statt, wenn bereits alle Ausscheidungen die entstehen können aus der Matrix ausgeschieden wurden [36].

Für kugelförmige Ausscheidungen ergibt sich nun nach Wagner, Lifschitz und Slyozov folgendes Vergrößerungsverhalten mit der Zeit (Gl. 3.3.9) [78]:

$$r^3 - r_A^3 = k \cdot t \approx \gamma_s \cdot D_M \cdot t \quad \text{Gl. 3.3.9 .}$$

Wobei r für den mittleren Ausscheidungsradius, r_A für den mittleren Anfangsradius, k die temperaturabhängige Vergrößerungskonstante und t für die Zeit steht. Die Vergrößerungskonstante k setzt sich unter anderem aus der Grenzflächenenergie γ_s und dem Diffusionskoeffizienten D_M der Matrix zusammen. Gl. 3.3.9 gilt allerdings nur, wenn der Ausscheidungsdurchmesser deutlich kleiner ist als der mittlere Abstand zwischen den Ausscheidungen und wenn man die mechanischen Spannungen, welche von den gebildeten Ausscheidungen erzeugt werden, unberücksichtigt lässt [78].

Die vorhin genannten Wachstums- und Vergrößerungsprozesse treten in den meisten ausscheidungsgehärteten Werkstoffen auf, bevor sich eine Gleichgewichtsphase einstellt hat. Eine geringe Vergrößerungsrate von Ausscheidungen ist ein Garant dafür, dass die Eigenschaften des Werkstoffs lange und auch bei höherer Temperatur ($<0.4T_s$, K) erhalten werden können. Positiv wirkt sich diesbezüglich aus, wenn das geschwindigkeitsbestimmende Legierungselement relativ schwer diffundiert oder die Ausscheidung eine geringe Grenzflächenenergie zur Matrix aufweist [78]. Die in *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen enthaltenen Elemente wie *Mo* und *V* und deren Karbide erfüllen diese Ansprüche relativ gut.

3.4 Thermische Gefügestabilität von *Cr Mo V* Warmarbeitsstähle

Wird der Werkstoff im Einsatz erhöhten Temperaturen und Spannungen ausgesetzt, so spielt die thermische Gefügestabilität eine entscheidende Rolle beim Erhalt der mechanischen Eigenschaften [93, 94]. Für die Gefügestabilität von Warmarbeitsstählen sind sowohl die Legierungszusammensetzung als auch die über Umformprozesse bzw. Wärmebehandlungen eingestellte Mikrostruktur entscheidend [7]. Derzeit steht eine große Bandbreite an *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen für unterschiedlichste Einsatzgebiete zur Verfügung [85, 86].

In diesem Unterkapitel werden Gefügemerkmale von aktuellen *Cr Mo V* Warmarbeitsstählen, wie z.B. Grenzflächenstrukturen und Karbidtypen, welche zu einer erhöhten thermischen Gefügestabilität führen, näher betrachtet. Bei den im Einsatzgefüge von *Cr Mo V* Warmarbeitsstählen auftretenden Grenzflächenstrukturen handelt es sich vorwiegend um ehemalige Austenitkorngrenzen, Blockkorngrenzen, sowie angelassene Martensitlatten- bzw. Martensitplattengrenzen (im angelassenen Zustand auch Mikrokorngrenzen genannt) [70, 80, 95]. Die vorhin genannten Grenzflächentypen sind in Abb. 3.4.1 schematisch dargestellt.

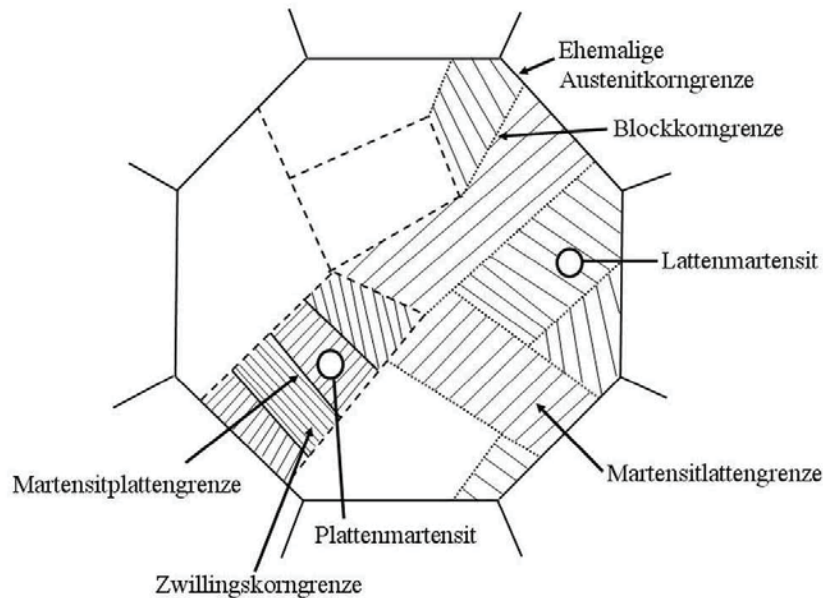


Abb. 3.4.1 Schematische Darstellung der auftretenden Grenzflächentypen in angelassenen Warmarbeitsstählen mit ca. 0,4 m. % Kohlenstoff.

Des Weiteren treten in der Matrix eine Vielzahl von unterschiedlichen Karbidtypen auf. Den kleinsten in *Cr Mo V* Warmarbeitsstählen vorhandenen Karbiden, den Sekundärhärtekarbiden, kommt, sofern sie vergrößerungsträge sind, ein großer Einfluss auf die Gefügestabilität zu, da sie mit der Versetzungsstruktur wechselwirken [29, 96]. Sie nehmen bzgl. ihrer Anzahl den größten Teil der in Warmarbeitsstählen vorhandenen Karbide ein. Ebenso befinden sich eine große Anzahl an eutektischen Karbiden sowie Karbidphasen, die z.B. durch ihr frühzeitiges Auftreten an Korngrenzen Gelegenheit hatten sich zu vergrößern oder zu transformieren, im Stahl. In chromreichen Stählen konnte folgender Karbidtransformationsvorgang bei erhöhten Temperaturen (größer $0,4T_s$ K) beobachtet werden: $(Fe(M))_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow (M_7C_3 + M_2C) \rightarrow M_{23}C_6$. Bei chromvanadiumreichen Stählen wurde nachträglich angeführter Transformationsprozess beobachtet: $(Fe(M))_3C \rightarrow (M_3C + V_4C_3) \rightarrow (V_4C_3 + M_7C_3) \rightarrow (V_4C_3 + M_{23}C_6)$. Für molybdänreiche Stähle gilt wiederum folgendes: $(Fe(M))_3C \rightarrow M_2C \rightarrow M_6C$ [13, 38]. Einen geringen Anteil stellen dagegen große sekundäre Karbide dar, die sich aufgrund einer unkontrollierten Austenitkornvergrößerung nicht auflösen dürfen. Ein grobes Austenitkorn wirkt sich sehr schlecht auf die mechanischen Eigenschaften des Stahles aus [57]. Auf die thermische Gefügestabilität haben diese ehemaligen Austenitkorngrenzen jedoch, aufgrund ihrer geringen Grenzflächendichte, im Unterschied zu den Martensitlatten- und Martensitplattengrenzflächen, nur einen sehr geringen Einfluss. Die hohe Grenzflächendichte der Martensitlatten- und -platten verbessert bei tiefen Temperaturen in der Regel die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe [36]. Ein Ansteigen der Temperatur erleichtert jedoch zunehmend die Diffusion an Grenzflächen und ermöglicht somit eine raschere Karbidvergrößerung an den Grenzflächen. Der schnelle

Transport von Matrixatomen an den Grenzflächen mit steigender Temperatur erleichtert zusätzlich die Rekristallisation [78, 80, 97].

Wie Eingangs erwähnt haben Veränderungen in der Legierungszusammensetzung von *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen, unter der Voraussetzung einer identischen oder gleichwertigen Wärmebehandlung, oft große Auswirkungen auf die Gefügestabilität. Für einen *X 40 Cr Mo V 5 1*-Warmarbeitsstahl konnte gezeigt werden, dass eine Absenkung des Kohlenstoffgehaltes von 0.4 m.% auf 0.2 m.% zu einer Erhöhung der thermischen Stabilität des Gefüges führt [18, 63]. Erklärt werden kann dies aufgrund der Tatsache, dass nun weniger Legierungselemente in Karbiden gebunden sind und dadurch die Matrix eine höhere Mischkristallverfestigung aufweist [18, 91]. Ebenso wirkt sich eine Absenkung des Siliziumgehaltes positive auf die Gefügestabilität aus. In 5 %igen Chromstählen konnte gezeigt werden, dass eine Absenkung des Siliziumgehaltes von 1 m.% auf 0.4 m.% zu einer deutlichen Erhöhung der Anzahl an Sekundärhärtete-karbiden führt. Besonders stark wirkt sich dieser Effekt beim Vorhandensein des Legierungselements Vanadium aus [45].

Bei den folgenden Information wurden auch Ergebnisse dieser Arbeit hinzugezogen um ein besseres Verständnis zu ermöglichen. Für alle *Cr Mo V*-Warmarbeitsstähle gilt, dass die Sekundärhärtete-karbide vom Typ *MC* (hexagonal und plättchenförmig) bzw. *M₂C* (kubisch und vorwiegend nadelförmig) sind [22, 42, 93, 98]. Das Volumenverhältnis von *MC* und *M₂C* Karbiden unterscheidet sich aber je nach Legierungszusammensetzung [22, 27, 29]. Vanadiumreiche Karbide vom Typ *MC* erweisen sich als thermisch stabiler sowie vergrößerungs- und transformationsresistenter als z.B. molybdänreiche oder chromreiche Karbide vom Typ *M₂C* [22, 29, 99]. Sekundärhärtete-karbide vom Typ *M₂C* sind nicht so fein verteilt als *MC* Karbide. Des Weiteren vergrößern und transformieren sie schneller und zwar vorwiegend in Karbide vom Typ *M₆C* [100-102]. Steht bei *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen die thermische Gefügestabilität im Vordergrund, sollte der Molybdängehalt 2 m.% nicht übersteigen, wobei der Vanadiumgehalt über 1 m.% betragen soll [98].

In Hinblick auf die Wärmehandlung von *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen stellt man fest, dass sich eine zu hohe Anlasstemperatur und damit die Einstellung einer stark überalternden Gefügestruktur sowie ein langsamer Abschreckvorgang, der zur Einstellung eines teilbainitischen Gefüges führt, ebenfalls schlecht (im Gegensatz zu [23]) auf die thermische Gefügestabilität auswirkt [18, 26, 28].

4. Zeitstandverhalten

Legt man, unter technischen Gesichtspunkten betrachtet, bei Temperaturen ab ca. $0.4T_s$ K an metallische Werkstoffe eine Spannung an, so stellt sich eine kontinuierliche Verformung mit der Zeit ein und zwar unabhängig von der Höhe der Spannung. Unterhalb dieser Übergangstemperatur spricht man von zeitunabhängiger, darüber von zeitabhängiger Verformung [36]. Wohlwissend dass eigentlich bei jeder Temperatur und Spannung plastische Verformungen auftreten, hat man sich in der Werkstoffwissenschaft darauf geeinigt, Verformungsraten die weniger als 10^{-10} s^{-1} betragen als rein elastisch anzusehen [103]. Bis zu einer Temperatur von ca. $0.4T_s$ K reichen somit in der Regel Zug- und Warmzugversuche nach DIN EN 10002 aus, um das statische Werkstoffverhalten unter Zugbeanspruchung zu ermitteln. Darüber hinaus müssen bei längeren Beanspruchungen zusätzlich Kriechversuche durchgeführt werden [13]. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 4.1 dargestellt:

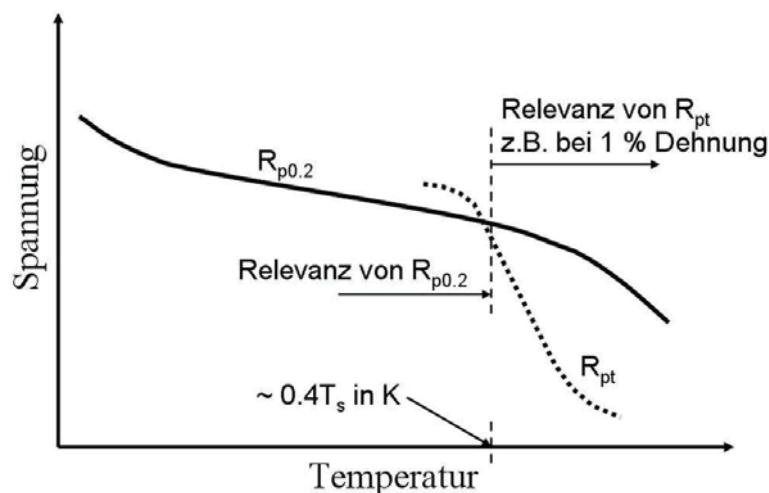


Abb. 4.1 Schematisches Festigkeitsschaubild im Übergangsbereich von zeitunabhängiger zu zeitabhängiger Festigkeit. Die punktierte Linie zeigt die zeitabhängige Zeitstanddehnungsgrenze R_{pt} bei z.B. 1 % Dehnung. Nach [78].

Bei Temperaturen unter $0.4T_s$ K kommt es ohne Überschreitung der Fließgrenze, im Unterschied zu einer Belastung bei hohen Temperaturen, zu keiner erwähnenswerten Veränderung der Versetzungsstruktur. Der Grund hierfür liegt hauptsächlich darin, dass Stufenversetzungen aufgrund mangelnder Diffusion ihre Gleitebene nicht verlassen können. Über $0.4T_s$ K finden Diffusionsprozesse auf reguläre Gitterplätze im nennenswerten Umfang statt. Der Kletterprozess stellt den entscheidenden und geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der Hochtemperaturverformung dar. Prozesse wie Versetzungsgleiten (hauptsächlich für

die Verformung verantwortlich) bzw. Schneiden von Versetzungen sowie Quergleiten von Schraubenversetzungen sind nämlich schon ab Temperaturen von ca. $0.2T_s$ K vollständig thermisch aktiviert [78].

Relevante Verfestigungsmechanismen wie z.B. Verformungsverfestigung und Feinkornhärten wirken somit bei hohen Temperaturen nur sehr kurzfristig. Verformungsverfestigung wird aufgrund von Erholung rasch abgebaut. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur können auch Rekristallisationseffekte auftreten [91, 93]. Die hohe Korngrenzendichte eines feinkörnigen Gefüges erleichtert ebenso, aufgrund des niedrigeren Diffusionskoeffizienten an Korngrenzen, die Diffusion. Des Weiteren erhöht sich mit steigender Temperatur die Wahrscheinlichkeit dass Korngrenzengleiten auftritt. All diese Faktoren führen zu einer Erhöhung der Kriechrate [13].

Bei der Mischkristallverfestigung und der Teilchenhärtung kommt es bei hohen Temperaturen ebenso zu Einschränkungen bzgl. der Festigkeit. Mit steigender Temperatur nimmt die Hinderniswirkung der Fremdatome ab, wodurch es zu einer Absenkung der Mischkristallverfestigung kommt. Ausscheidungen wiederum neigen für gewöhnlich zur Vergrößerung oder gehen ab bestimmten Temperaturen in Lösung. Teilchen einer zweiten, unlöslichen Phase (Dispersionen) stellen zwar eine Ausnahme dar, können sich aber auch nicht dem Prozess des Überkletterns erwehren [78]. Solche Dispersionen oder große temperaturresistente Ausscheidungen, die den Kletterprozess erschweren, kommen in *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen entweder gar nicht oder in zu geringer Menge vor [27, 29].

Bei *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen sind viele Parameter die zu verbesserten Kriech-eigenschaften führen, wie z.B. eine Erhöhung des Schmelzpunktes und die damit zusammenhängende Erhöhung des E-Moduls, eine *kfz* Gitterstruktur bzw. ein Grobkorngefüge, nicht oder nur in einem sehr engen Rahmen umsetzbar. Bei anderen Maßnahmen hingegen, wie z.B. einer erhöhten Mischkristallverfestigung oder einer erhöhten Reinheit der Matrix sowie einem hohen Volumenanteil an großen Ausscheidungen an Korngrenzen und einem hohen Volumenanteil an kleinen vergrößerungsresistenten Teilchen ist durchaus noch Potential vorhanden, um die Kriech-eigenschaften von *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen zu verbessern [18, 22].

4.1 Diskussion der Kriechkurve

Im folgenden Kapitel wird der Verlauf der Kriech- bzw. Zeitstandskurve unter Zugbeanspruchung genauer diskutiert. Der Kriechversuch wird unter konstanter Spannung (σ) oder Last (F) sowie bei konstanter Temperatur (T) durchgeführt, wobei die Dehnung (\mathcal{E}) als Funktion der Zeit (t) dargestellt wird [104]. In Abb. 4.1.1 ist ein solcher idealer Kriechkurvenverlauf schematisch dargestellt. Wie man aus Abb. 4.1.1 entnehmen kann, kommt es bei Belastung der Probe in einem Zeitraum Δt zunächst zu einer Anfangsdehnung \mathcal{E}_0 . \mathcal{E}_0 setzt sich, wie in der Ramberg-Osgood-Gleichung [105] angegeben, vorwiegend aus

dem elastischen und reversiblen Anteil ε_{0e} aber auch aus einem plastischen Dehnungsanteil ε_{0pl} zusammen. Zur Anfangsdehnung ε_0 kommt mit fortschreitender Zeit eine Kriechdehnung ε_K hinzu, welche im Idealfall zu einer Kriechkurve führt, die in drei Bereiche unterteilt ist. In Bereich I, dem primären Kriechbereich, kommt es zunächst zu einer Abnahme der Dehnrates $\dot{\varepsilon}$ [78].

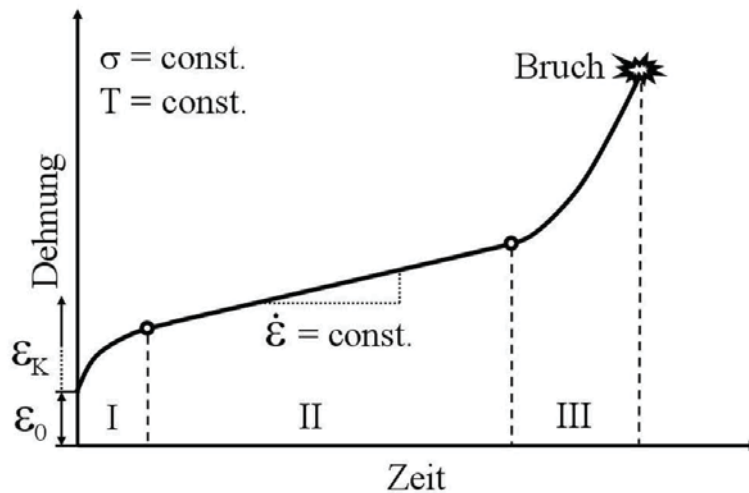


Abb. 4.1.1 Schematischer Verlauf einer Kriechkurve bis zum Bruch. Nach [91].

Der sekundäre stationäre Kriechbereich, welcher in Abb. 4.1.1 durch den Bereich II gekennzeichnet ist, stellt einen Bereich mit konstanter Dehnrates dar. Ein solcher sekundärer Kriechbereich tritt annähernd in einphasigen Metallen auf, aber auch nur dann, wenn man die wahre Dehnung ε_w über die Zeit aufträgt und nur solange sich die Mikrostruktur nicht nennenswert verändert. Dieser sekundäre Bereich ist im Dehnungs–Zeit Diagramm durch eine Gerade dargestellt, welche eine Steigung aufweist die der Dehnrates entspricht. Für Dehnungen die kleiner als 2 % sind, beträgt der Unterschied zwischen wahrer und technischer Dehnung weniger als 1 % und ist somit vernachlässigbar gering. Der Zusammenhang zwischen technischer Dehnung ε und wahrer Dehnung ε_w ist in Gl. 4.1.1 dargestellt [13]:

$$\varepsilon_w = \ln(1 + \varepsilon) \quad \text{Gl. 4.1.1 .}$$

Somit kann man bei kleinen Dehnungen ebenso im technischen $\varepsilon - t$ Diagramm annähernd von einem geradlinigen Verlauf der Kriechkurve im stationären Bereich ausgehen, obwohl bei genauerer Betrachtung die Dehnrates ständig zunimmt. In realen Bauteilen ist aufgrund der Volumenkonstanz (im Bereich der Gleichmaßdehnung) in den ersten beiden Kriechbereichen, keine Spannungskonstanz gegeben. Die wahre Spannung lässt sich wie folgt berechnen (Gl. 4.1.2) [78]:

$$\sigma_w = \sigma \cdot e^{\varepsilon_w} \quad \text{Gl. 4.1.2 .}$$

Des Weiteren verdeutlicht Abb. 4.1.2, dass bei Versuchen unter konstanter Last zwar die Dehnrate nicht konstant sein kann, aber es dennoch zu einer Ausbildung einer Gerade im sekundären Kriechbereich kommt, deren Steigung dem Spannungsexponenten n proportional ist [78]. Somit kann ebenfalls ein mögliches ideales Kriechverhalten erkannt werden.

Ein Anstieg der Dehnrate im sekundären Kriechbereich kann aber auch einen anderen Ursprung haben. Bei Kurzzeitkriechversuchen, die an der Grenze zwischen Versetzungsgleiten und Versetzungsklettern durchgeführt werden, also im Bereich hoher Spannungen, kommt es zu keiner Ausbildung eines stationären Kriechbereichs [13].

Um den folgenden Sachverhalt so informativ wie möglich darzustellen, mussten auch Erkenntnisse aus den Untersuchungen dieser Arbeit hinzugezogen werden. Werkstoffe mit hoher Versetzungsaufspaltung bzw. mehrphasige Werkstoffe, wie sie *Cr Mo V*-Warmarbeitsstähle darstellen, die während des Kriechversuchs einer nennenswerten Gefügeveränderung unterliegen, wodurch sich keine stabile Substruktur einstellt, zeigen ebenso keinen klassischen sekundären Kriechbereich [13, 30]. Vielmehr kommt es zur Ausbildung eines punktuellen Dehnratenminimums $\dot{\epsilon}_{min}$. Der auf dieses Dehnratenminimum folgende Anstieg der Dehnrate mit zunehmender Dehnung bzw. Zeit weist keine konstante Steigung auf [30, 78]. In weiterer Folge soll dieser Kriechbereich, der ab dem Dehnratenminimum auftritt und auch bei konstanter Spannung, zu einem Anstieg der Dehnrate führt, als „ausgedehnter tertiärer Kriechbereich“ bezeichnet werden. Nennenswerte Schädigungen treten im Werkstoff erst kurz gegen Ende dieses Kriechbereichs, zeitlich vergleichbar zum klassischen tertiären Kriechbereich, auf [78]. Dieser für *Cr Mo V*-Warmarbeitsstähle wichtige Sachverhalt wird in Kap. 4.3 noch genauer erörtert.

4.2 Kriechmechanismen

Je nach Spannung und Temperatur treten in metallischen Werkstoffen unterschiedliche Kriechmechanismen auf. Für Zugbeanspruchung ist in Abb. 4.2.1 ein so genanntes Kriechmechanismusschaubild in dargestellt:

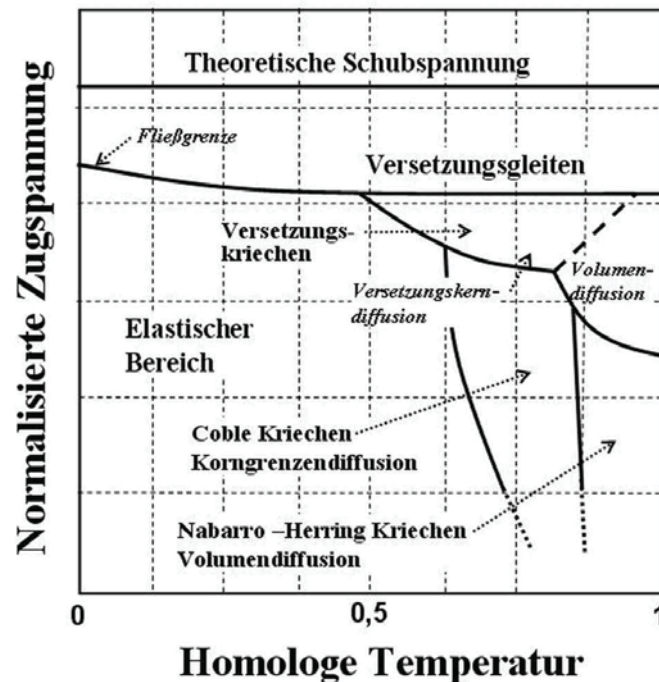


Abb. 4.2.1 Schematisches Verformungsmechanismusschaubild bei Zugbeanspruchung nach M.F. Ashby.

Wie man aus Abb. 4.2.1 erkennen kann tritt bei Zugspannungen die größer als $10^{-3} G$ sind, bei allen Temperaturen Versetzungsgleiten auf. Zum Versetzungskriechen kommt es hingegen innerhalb eines Zugspannungsbereichs von ca. $10^{-3} G$ bis $10^{-5} G$ sowie bei einer Temperatur von über $0.4T_s$ K. Bei niedrigeren Spannungen unter $10^{-5} G$ und Temperaturen von über $0.4T_s$ K stellt Diffusionskriechen den wichtigsten Kriechmechanismus dar. Wobei tiefere Temperaturen, also von $0.4T_s$ K bis $0.8T_s$ K, zu korngrenzendiffusionsgesteuertem Coble-Kriechen führen. Bei höheren Temperaturen, von $0.8T_s$ K bis zum Schmelzpunkt (T_s), tritt volumendiffusionsgesteuertes Nabarro-Herring-Kriechen auf [13].

4.2.1 Versetzungskriechen

Bei Kurzzeitkriechversuchen stellt Versetzungskriechen den wichtigsten Kriechmechanismus dar. Hierbei setzt sich der Grundprozess beim Versetzungskriechen aus dem schnell ablaufenden und verformungstragenden Schritt des Versetzungsgleitens sowie dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Versetzungskletterns zusammen [13]. Nach der klassischen Erholungstheorie von J. Weertman [109] können die 3 Kriechbereiche wie folgt

erklärt werden. Als Ausgangszustand für diese Theorie wird ein einphasiger Werkstoff mit einer regelosen Versetzungsstruktur sowie einer niedrigen Versetzungsdichte angenommen. Legt man nun eine Last an, so kommt es im primären Bereich (Kriechbereich I) zunächst zu einer Zunahme der Versetzungsdichte, da mehr Versetzungen erzeugt werden, als durch Erholung abgebaut werden. Der Werkstoff verfestigt bei gleichzeitiger Abnahme der Dehnrates. Die überschüssigen Versetzungen beginnen sich zu Kleinwinkelkorngrenzen anzulagern. Mit Start des stationären Kriechbereichs (Kriechbereich II) ist die maximale Versetzungsdichte erreicht und es liegt eine abgeschlossene Subkornstruktur vor. Des Weiteren stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Erholung und Neubildung von Versetzungen ein. Die sich daraus ergebende maximale Versetzungsdichte, sowie die minimale Dehnrates sind proportional zur der von außen angelegten Spannung und Temperatur [109]. Mit fortlaufender Zeit beginnen sich aufgrund der Verformung Risse und Poren auszubilden. Dies stellt den Beginn des tertiären Kriechbereichs (Kriechbereich III) dar. Tritt nun klassisches Kriechverhalten auf, so lässt sich beim Versetzungskriechen die Spannungsabhängigkeit der stationären Kriechrate $\dot{\epsilon}_{sV\sigma}$ wie folgt darstellen (Gl. 4.2.1):

$$\dot{\epsilon}_{sV\sigma} = A \cdot \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \quad \text{Gl. 4.2.1 .}$$

In dieser Potenzfunktion, die auch „Norton’sches Kriechgesetz“ genannt wird, stellt A einen Parameter dar, der von Werkstoffeigenschaften abhängig ist. Der Exponent n , der den Grad der Potenzfunktion angibt, wird als Spannungsexponent bezeichnet [78]. Eine graphische Darstellung der Spannungsabhängigkeit der stationären Dehnrates im doppellogarithmischen Maßstab ist in Abb. 4.2.2 gezeigt.

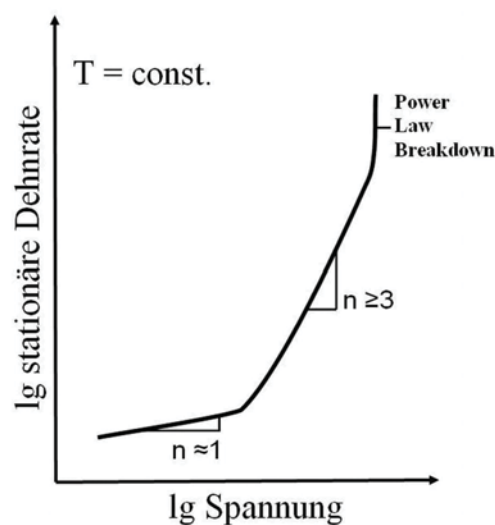


Abb. 4.2.2 Schematische Darstellung der Spannungsabhängigkeit der stationären Dehnrates bei konstanter Temperatur. Nach [78].

Beim Versetzungskriechen, also im Bereich mittlerer Spannungen, werden generell n -Werte von größer 3 erreicht. Nur wenn ein diffusionsgesteuerter Kriechvorgang (auch als viskoses Fließen bezeichnet) dominant ist, kommt es zu Werten darunter. Bei stark teilchenverfestigenden Werkstoffen, wie sie *Cr Mo V*-Warmarbeitsstähle darstellen sowie bei sehr hohen Spannungen („power law breakdown“), können sich auch sehr hohe n -Werte, von weit über 10 einstellen, wobei diese n -Werte aber physikalisch nicht mehr durch das Norton'sche Kriechgesetz begründbar sind. Deshalb verwendet man in diesen Fällen oft Exponential- (Dorn [110], Sonderberg [111]), Sinushyperbolikus- (Garofalo [106]) oder Mischfunktionen (Johnson [112], Granacher [108], Graham [107]), die dem Kurvenverlauf angepasst werden. Somit lassen sich leichter Zusammenhänge mit der Mikrostruktur und den angewendeten Kriechparametern herstellen.

Die Temperaturabhängigkeit der stationären Dehnrates $\dot{\epsilon}_{sVT}$ lässt sich, so wie viele thermisch aktivierte Vorgänge in der Natur, durch eine Arrheniusfunktion beschreiben. In der in Gl. 4.2.2 gezeigten Funktion stellt B einen Parameter dar, der von der Spannung und der Mikrostruktur abhängig ist. Q_c ist die Aktivierungsenergie für den Kriechvorgang [78].

$$\dot{\epsilon}_{sVT} = B \cdot e^{-\frac{Q_c}{R \cdot T}} \quad \text{Gl. 4.2.2 .}$$

Abbildung 4.2.3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der stationären Dehnrates. Um die Aktivierungsenergie ermitteln zu können wird die stationäre Dehnrates logarithmisch über die inverse Temperatur aufgetragen. Die Aktivierungsenergie ergibt sich somit aus der Steigung der Gerade [78].

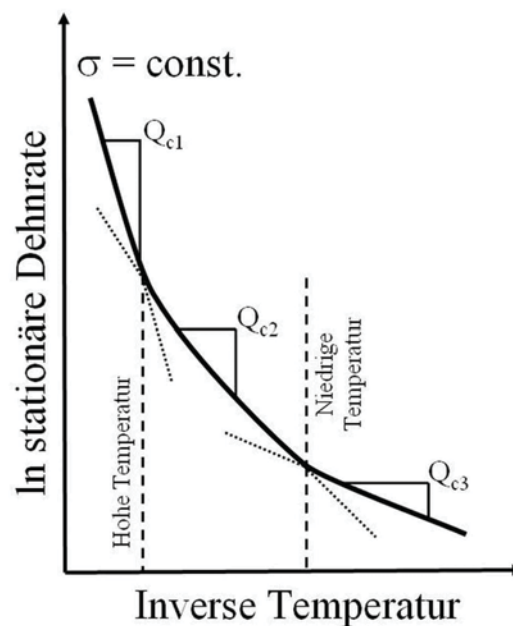


Abb. 4.2.3 Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der stationären Dehnrates bei konstanter Spannung. Nach [13].

Für reine Metalle gilt in der Regel, dass die Aktivierungsenergien in enger Verbindung mit der Aktivierungsenergien der Selbstdiffusion Q_{SD} stehen. Die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion bei Eisen z.B. beträgt 285 kJmol^{-1} [78].

Viele Werkstoffe zeigen allerdings, dass Q_c auch von Spannung und Temperatur abhängig ist. Bei diesen Materialien stellt Kriechen einen Verformungsprozess dar, bei dem verschiedene Aktivierungsenergien, bei bestimmten Temperaturbereichen, auftreten. Dieser Sachverhalt einer temperaturabhängigen Aktivierungsenergie ist auch in Abb. 4.2.3 gezeigt [13]. In Gl. 4.2.3 sind die Spannungsabhängigkeit (Gl. 4.2.1) sowie die Temperaturabhängigkeit (Gl. 4.2.2) der stationären Kriechrate zusammengefasst.

$$\dot{\epsilon}_{sV} = C \cdot \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \cdot e^{-\frac{Q_c}{R \cdot T}} \quad \text{Gl. 4.2.3 .}$$

Der Vorfaktor C ist von Temperatur, Spannung und einigen Werkstoffparametern abhängig. Bei einphasigen Werkstoffen bezieht sich letztere Abhängigkeit vor allem auf die Korngröße und -form, den Diffusionskoeffizienten, den Elastizitätsmodul sowie auf die Stapelfehlerenergie.

Der Einfluss der Korngröße auf das Kriechverhalten von Werkstoffen muss, je nach Kriechmechanismus, unterschiedlich betrachtet werden. Bei kletterkontrolliertem Versetzungskriechen hat die Korngröße nahezu keinen Einfluss auf das Kriechverhalten, wenn die Korngröße groß im Vergleich zum gebildeten Subkorndurchmesser ist. Erweist sich der Kriechmechanismus hingegen als diffusionskontrolliert, so macht sich der Einfluss der Korngröße stark bemerkbar. Die Korngröße stellt somit eine Möglichkeit dar, aktiv auf das Kriechverhalten Einfluss zu nehmen. Messungen an mehreren Reinmetallen zeigten, dass die stationäre Dehnrates mit steigender Korngröße, bis zu einer bestimmten Korngröße abnimmt, danach aber konstant bleibt [13].

Eine Absenkung des Diffusionskoeffizienten bzw. Erhöhung des Elastizitätsmoduls wirken sich zwar äußerst positiv auf das Kriechverhalten aus, können aber im Allgemeinen nur erreicht werden, wenn man sich für eine andere Werkstoffgruppe entscheidet. Daraus geht hervor, dass sie sich zur Verbesserung des Kriechverhaltens einer bestimmten Legierung bzw. eines bestimmten *Cr Mo V*-Warmarbeitsstahls nur wenig eignen.

Die Stapelfehlerenergie ist stark vom Gittertyp abhängig. Sie lässt sich aber, in einem gewissen Rahmen durch Mischkristallbildung absenken, was sich äußerst positiv auf die Kriecheigenschaften auswirkt. *Kfz Cr Mo V*-Warmarbeitsstähle weisen generell eine sehr hohe Stapelfehlerenergie auf, wodurch man diesen Einfluss wiederum eher vernachlässigen kann. Der Mischkristalleffekt hat aber nicht nur den direkten Einfluss auf die Stapelfehlerenergie, sondern wirkt sich ebenso auf den Schubmodul, auf die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion sowie auf den Spannungsexponenten aus [13].

4.2.2 Korngrenzgleiten

Erhöhte Temperaturen, $>0.4T_s$ K, können dazu führen, dass Korngrenzen leichter sowie bevorzugt unter 45° zur Zugrichtung abgleiten. Für Kriechverformung aufgrund von Korngrenzgleiten stellt sich folgende Gesetzmäßigkeit ein [78]:

$$\dot{\mathcal{E}}_{sG} \cong \frac{\delta_G \cdot \sigma^n}{\eta_G \cdot d_K} \quad \text{Gl. 4.2.4 .}$$

In Gl. 4.2.4 ist die stationäre Dehnrates des Korngrenzgleitens $\dot{\mathcal{E}}_{sG}$ direkt proportional zur effektiven Korngrenzenbreite δ_G , zur Spannung σ , zum Spannungsexponent n sowie indirekt proportional zur Korngrenzviskosität η_{KG} und zum mittleren Korngrenzendurchmesser d_K . Die Spannungsabhängigkeit für die Korngrenzgleitgeschwindigkeit ist geringer als die der Kornvolumenverformung. Somit stellen sich bei n -Werte von 2–3 ein [78]. Wie bereits erwähnt, kommt es bei Kriechversuchen die bei hohen Temperaturen und niederen Spannungen durchgeführt werden zu einem Anstieg der Kriechfestigkeit mit steigender Korngröße, wobei auch die Kornform entscheidend ist. Liegt eine Belastung in Längsrichtung vor, so erweist sich ein Gefüge ohne oder mit geringer Transversalkorngrenzendichte als optimal, da somit interkristalline Kriechschädigung minimiert werden kann [78]. Die Verwendung eines Gefüges mit Stengelkristallen setzt jedoch eine bestimmte Beanspruchungsrichtung voraus und lässt sich nur bei bestimmten Werkstoffgruppen realisieren. Das angelassene martensitische Gefüge von *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen ist makroskopisch betrachtet in allen Richtungen isotrop aufgebaut. Im Einsatz gibt es bei diesen Stählen keine bestimmte Beanspruchungsrichtung. Dennoch kann bei dieser Werkstoffgruppe Korngrenzgleiten vorkommen. Legierungsatome an den Korngrenzen bewirken eine Absenkung der Korngrenzdiffusion und stellen somit eine effektive Maßnahme gegen das Korngrenzgleiten dar [36]. Die Bildung von großen Ausscheidungen an Korngrenzen, welche zu einer Verhakung der Grenzflächen führt, stellt ebenso eine Möglichkeit dar Korngrenzgleiten zu vermindern.

4.2.3 Diffusionskriechen

Beim Diffusionskriechen, das auch bei sehr niedrigen Spannungen und Temperaturen ab $0.4T_s$ K auftritt, handelt es sich um einen Kriechmechanismus, der ausschließlich auf der Leerstellenwanderung und in weiterer Folge auf einer spannungsabhängigen Leerstellenkonzentration beruht. Das chemische Potential ist dabei direkt vom elastischen Spannungszustand abhängig. Wird an einer Probe eine einachsige Zugspannung angelegt, so kommt es in den Zugspannungszonen zu einer erleichterten Leerstellenbildung. Der Konzentrationsunterschied führt nun zu einem Massestrom von Atomen in die zugbeanspruchten Zonen sowie einen Leerstellenstrom in die entgegengesetzte Richtung [36]. Bei der Volumendiffusion (Nabarro-Hering Kriechen), die ab ca. $0.8T_s$ K den maßgeblichen

Faktor beim Diffusionskriechen darstellt, ist die Dehnrates direkt proportional zum stattfindenden Diffusionsstrom. Somit ergibt sich ein zur angelegten Spannung proportionaler Spannungsexponent von n gleich 1. Die stationäre Dehnrates beim Diffusionskriechen ist in Gl. 4.2.5 dargestellt [78]:

$$\dot{\epsilon}_{sD NH} \cong \left(\frac{D_G}{k_B \cdot T} \right) \cdot \sigma \cdot \frac{\Omega}{d_K^2} \quad \text{Gl. 4.2.5 .}$$

In dieser Gleichung stellt $\dot{\epsilon}_{sD NH}$ die stationäre Dehnrates für das Diffusionskriechen nach dem Nabarro-Hering Mechanismus, D_G den Diffusionskoeffizienten für Gitterdiffusion, d_K den mittleren Korngrenzdurchmesser und Ω das Atomvolumen, welches ca. b^3 beträgt, dar. Bei tieferen Temperaturen ist die Volumendiffusion aufgrund der mangelnden thermischen Beweglichkeit der Atome und der geringeren Leerstellenanzahl eingeschränkt [78]. Korngrenzen gelten als Senken und Quellen für Leerstellen. Gleich wie bei der Volumendiffusion stellt sich auch bei der Korngrenzendiffusion, z.B. bei einaxialer Zugbeanspruchung, ein Leerstellengradient zwischen den unterschiedlich belasteten Korngrenzen ein, der zu einem Materiestrom zu den unter Zug beanspruchten Zonen führt, wobei die Leerstellen wieder in die entgegengesetzte Richtung wandern [36]. Gl. 4.2.6 zeigt die Abhängigkeit der stationären Dehnrates $\dot{\epsilon}_{sD C}$ beim Diffusionskriechen nach dem Coble-Mechanismus, während Gl. 4.2.7 die generelle stationäre Dehnrates beim Diffusionskriechen, also beim Auftreten beider Mechanismen, Volumen- als Korngrenzendiffusion, angibt [78]:

$$\dot{\epsilon}_{sD C} \cong \left(\frac{D_K \cdot \delta_G}{k_B \cdot T} \right) \cdot \sigma \cdot \frac{\Omega}{d_K^3} \quad \text{Gl. 4.2.6 .}$$

In diesen Gleichungen stellt D_K den Korngrenzendiffusionskoeffizienten und δ_G die effektive Korngrenzenbreite, welche ca. $2b$ ist, dar. Wie man aus Gl. 4.2.6 erkennen kann, wirkt sich im Bereich des Diffusionskriechens ein kleiner mittlerer Korngrenzdurchmesser stark auf das Kriechverhalten aus. Am Spannungsexponenten selbst ändert sich jedoch nichts. Die stationären Dehnrates der Volumendiffusion Gl 4.2.5 und der Korngrenzendiffusion Gl. 4.2.6 sind in Gl. 4.2.7 zur Gesamtgleichung der stationären Dehnrates bei Diffusion zusammengefasst [78]:

$$\dot{\epsilon}_{sD} \cong \frac{\sigma \cdot \Omega}{d_K} \cdot \frac{D_G}{k_B \cdot T} \cdot \left(1 + \frac{D_K \cdot \delta_G}{d_K \cdot D_G} \right) \quad \text{Gl. 4.2.7 .}$$

Korngrenzengleiten und Diffusionskriechen sind eng miteinander verbunden. Denn beim Diffusionskriechen findet die Kornverformung nur aufgrund von Diffusion statt, also ohne Versetzungsbewegung, weshalb aufgrund der Kompatibilitätsbedingung Korngrenzengleiten stattfinden muss. Wie erwähnt gibt es Maßnahmen um Korngrenzengleiten zu verhindern.

Karbidverhakungen, eine angepasste Kornform sowie Korngrenzensegregationen können auch den Vorgang des Diffusionskriechens behindern [78].

4.2.4 Harper-Dorn Kriechen

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass sich bei hohen Temperaturen und niederen Spannungen ($<5 \times 10^{-6}$ G) bei polykristallinen Werkstoffen ein weiterer Kriechmechanismus einstellen kann, der als Harper-Dorn Kriechen bekannt ist [113]. Die Besonderheit an diesem Kriechmechanismus ist, dass obwohl die stationäre Kriechrate linear mit der Spannung ansteigt und die Aktivierungsenergie im Bereich der Selbstdiffusion liegt, die Kriechrate beim gleichen Werkstoff um den Faktor 10^3 höher ist als beim Diffusionskriechen aber die Versetzungsdichte dennoch nicht mit der Spannung ansteigt. Die Beziehung der stationären Kriechrate in Abhängigkeit der Spannung für das Harper-Dorn Kriechen ist in Gl. 4.2.8 dargestellt, wobei C_{H-D} ein Parameter ist der von der Temperatur, der Spannung sowie von der Mikrostruktur (besonders von der Korngröße) abhängig ist [12]:

$$\dot{\epsilon}_{sH-D} \cong C_{H-D} \cdot \frac{D_G}{k_B \cdot T} \cdot \left(\frac{\sigma}{G}\right) \quad \text{Gl. 4.2.8 .}$$

Der Prozess des Harper-Dorn Kriechens ist nicht vollständig geklärt. Erklärungsversuche gehen zum einen in Richtung eines kletterkontrollierten Kriechprozesses [114] und zum anderen in Richtung eines spannungsunterstützten, vergrößernden Versetzungsnetzwerkes [115].

4.3 Zeitstandsverhalten von mehrphasigen Legierungen

Mischkristallhärtung ist eines der effektivsten Mittel um die Zeitstandfestigkeit bei Metallen zu erhöhen. Der Einfluss der Mischkristallhärtung auf die Festigkeit ist in Gl. 4.3.1 dargestellt [36]:

$$\sigma_a \approx \sigma_i = \sigma_V + \sigma_{MK} = \alpha_1 \cdot G \cdot b \cdot \sqrt{\rho_p} + \sigma_{MK} \quad \text{Gl. 4.3.1 .}$$

σ_{MK} ist die zusätzliche Reibspannung, die sich aufgrund der Mischkristallhärtung ergibt. σ_V steht für den Spannungsanteil der durch Versetzungen hervorgerufen wird. σ_{MK} ist grundsätzlich, wie in Kap. 2.4 erklärt, von der Art der Matrixatome sowie der Art der Legierungsatome und der Legierungsatomkonzentration abhängig und kann durch unterschiedlichste Mechanismen hervorgerufen werden. Zum einen kommt es dabei zu einer direkten parestischen bzw. dielastischen Wechselwirkung der Fremdatome mit den Versetzungen, zum anderen verändern sich, wie in Kap. 3.1 dargestellt, die physikalischen Werkstoffeigenschaften wie z.B. die Solidustemperatur, der Diffusionskoeffizient, der E-Modul sowie die Stapelfehlerenergie [78].

Ein weiteres sehr effektives Mittel um die Kriechfestigkeit zu erhöhen, stellt die Teilchenhärtung dar. Hierbei kann es sich sowohl um kohärente, semi- und inkohärente Ausscheidungen, als auch um inkohärente Dispersoide handeln [12]. Im Unterschied zur Mischkristallverfestigung wirkt die Teilchenverfestigung nur, wenn Versetzungskriechen den maßgeblichen Kriechmechanismus darstellt [13, 78]. Nach der Erholungstheorie von J. Weertman [109] stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der von außen angelegten Spannung und der inneren Gegenspannung, hervorgerufen durch ein Versetzungsnetzwerk, ein. Teilchen einer zweiten Phase erhöhen zwar nicht die Versetzungsdichte, aber sie verhindern die Versetzungsbewegung. Dies wird durch den Spannungsanteil σ_T in Gl. 4.3.2 berücksichtigt:

$$\sigma_a \approx \sigma_i = \sigma_V + \sigma_T = \alpha_1 \cdot G \cdot b \cdot \sqrt{\rho_p} + \sigma_T \quad \text{Gl. 4.3.2 .}$$

Ein direkter Vergleich zwischen einphasigen und teilchengehärteter Legierungen zeigt, dass bei den teilchengehärteten Legierungen eine viel höhere Spannung notwendig ist, um den Übergang vom Diffusionskriechens zum Versetzungskriechens zu erreichen. Da sich beim Diffusionskriechen die Dehnrates proportional zur angelegten Spannung ändert (beim Versetzungskriechen steigt die Dehnrates mit zunehmender Spannung mit mindestens der dritten Potenz), ist es das Ziel beim Werkstoffdesign möglichst lange im Bereich des Diffusionskriechens zu bleiben [78], sofern sich ein Verharren im elastischen Bereich als unmöglich herausstellt. Vergleicht man eine teilchenfreie sowie eine teilchenverfestigte Legierung, so ist der Spannungsexponent n in beiden Fällen bis zu einer bestimmten Spannungsobergrenze gleich. Bei sehr hohen Spannungen, also beim Überschreiten dieser Spannungsobergrenze, treten danach im Unterschied zu teilchenfreien Legierungen, diese weisen Spannungsexponent von $n = 3-4$ auf, Spannungsexponenten von weit über 4 auf, da die Teilchen dann, je nach lokaler Spannungskonzentration, nicht nur überklettert sondern auch geschnitten bzw. umgangen werden können [12]. Auf das Diffusionskriechen selbst hat die Teilchenhärtung in den meisten Fällen keinen Einfluss. Somit kann aufgrund von Teilchenhärtung die Dehnrates auch nicht unter die des Diffusionskriechens gebracht werden. Eine Ausnahme stellen hierbei jedoch Karbide an den Korngrenzen dar. Sie verringern an den Korngrenzen die effektive Diffusion und behindern Korngrenzengleiten [78]. Bei der Ermittlung der Aktivierungsenergien in teilchenverfestigten Werkstoffen treten Werte auf, die teilweise weit über den Aktivierungsenergien der Gitterdiffusion der Matrix liegen. Diese hohen Aktivierungsenergien sind auf Reibspannungen zurückzuführen und bedeuten keinen grundsätzlich anderen Elementarvorgang (Diffusion) des Kriechens. Zieht man die Reibspannung rechnerisch von der angelegten Spannung ab, erhält man die gleichen Aktivierungsenergien wie bei einphasigen Werkstoffen [12].

Bei höheren Temperaturen (ab $0.4T_s$ K) können Teilchen, in Abhängigkeit der Spannung sowie deren Größe, geschnitten, umgangen (Kap. 2.4) und überklettert werden [13]. Um nun eine kriechfesteste Legierung herzustellen, muss die durch die Teilchen hervorgerufene

Reibspannung (σ_T) maximal werden. Die Reibspannung wird wiederum direkt beeinflusst vom Volumenanteil der Teilchen (f), dem mittleren Teilchenradius (r) sowie dem mittleren Teilchenabstand (l). Es muss also gewährleistet sein, dass ein hoher Volumenanteil an Teilchen einer bestimmten Größe mit einem bestimmten Abstand zueinander vorhanden ist [78].

Wie aus Abb. 4.3.1 a ersichtlich ist, nimmt die Schneidspannung (τ_s) mit $\sqrt{r_T}$ zu, wohingegen sich die Orowanspannung (τ_{OR}) mit r_T^{-1} verringert.

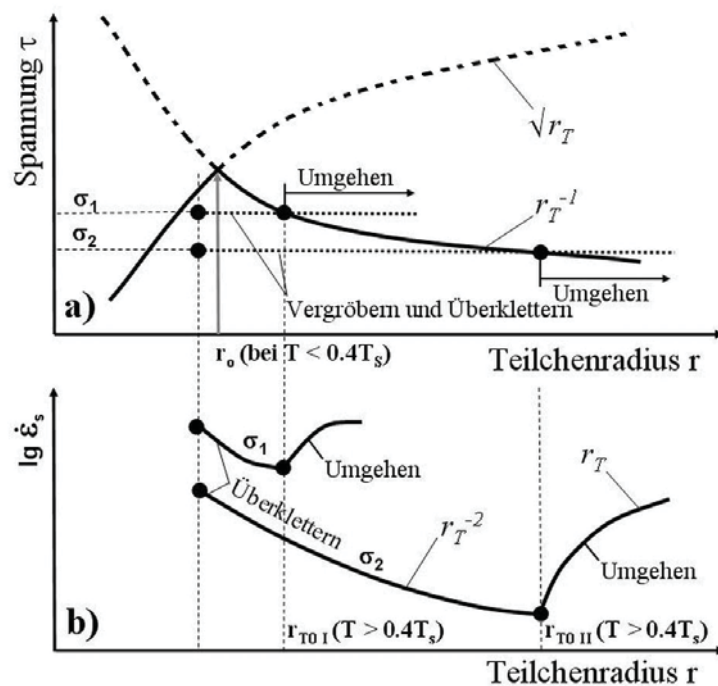


Abb. 4.3.1 Optimaler Teilchenradius für Temperaturen unterhalb $0.4T_s$ K und für Temperaturen über $0.4 T_s$: a) Spannung versus Teilchenradius. b) Stationäre Dehnrates versus Teilchenradius. Nach [78].

Die Vorgänge Schneiden und Umgehen finden somit bei kohärenten Teilchen und bei Temperaturen unterhalb von $0.4T_s$ K, ab der jeweils geringsten möglichen Spannung, statt. Bei inkohärenten Teilchen kommt bei Temperaturen unterhalb von $0.4T_s$ K der Mechanismus des Umgehens mittels Orowan-Mechanismus infrage [78]. Bei diesem Prozess bleiben am Teilchen Orowan-Versetzungsringe zurück, die aufgrund der weit reichenden Eigenspannungsfelder den scheinbaren Teilchendurchmesser erhöhen [36]. Befinden sich nun die Temperaturen über $0.4T_s$ K so tritt, bei Spannungen σ_1 und σ_2 , Abb. 4.3.1 a, die kleiner als die minimalen Schneid- bzw. Orowanspannungen sind, Überklettern von Teilchen auf. Gleichzeitig kann es bei erhöhten Temperaturen aber auch zu einer Vergrößerung der Teilchen kommen. Klettern stellt im Unterschied zum Umgehen einen zeitabhängigen

Vorgang dar. Wie aus Abb. 4.3.1 b ersichtlich kommt es bei einem bestimmten Teilchenradius zu einer minimalen stationären Dehnrates, im Übergangspunkt vom Mechanismus des Überkletterns zum Mechanismus des Umgehens. Dieser optimale Teilchenradius wird als r_{T0} bezeichnet. Vergrößert ein Teilchen schneller und erreicht dabei den minimalen Radius für das Umgehen und somit die minimale Orowanspannung so ist der Kletterprozess gestoppt und das Teilchen wird umgangen. Da beim Prozess des Umgehens die stationäre Dehnrates ($\dot{\epsilon}_s$) direkt mit dem Teilchenradius ansteigt und aufgrund der ablaufenden Vergrößerung, wird in der Praxis ein Teilchenradius eingestellt, der um einiges kleiner ist als der optimale Teilchenradius. Somit ist gewährleistet, dass während des Anwendungszeitraums des Werkstoffes die Versetzungen über das Teilchen hinwegklettern müssen. Aus Abb. 4.3.1 b erkennt man deutlich, dass je geringer die von außen angelegte Spannung ist, desto größer können die Teilchen werden bevor es zu einem Wechsel des Mechanismus kommt [78]. Hieran erkennt man auch den Vorteil von Dispersionen recht deutlich. Aufgrund von mangelnder Löslichkeit zur Matrix neigen sie, im Gegensatz zu Ausscheidungen, weder zur Vergrößerung noch gehen sie ab einer bestimmten Temperatur in Lösung. Zusätzlich bleiben die Versetzungen an ihnen haften, wodurch ein erhöhter Kraftaufwand zum Lösen benötigt wird [12]. Der Nachteil von Dispersionen ist allerdings, dass sich an ihnen starke lokale Spannungsgradienten aufbauen können und sie somit als Keime für die Rissbildung dienen [13].

In Abb. 4.3.2 sind ideale Kriechkurven bei konstanter Spannungs- bzw. bei konstanter Last und eine reale Kriechkurve eines teilchenverfestigten Werkstoffes schematisch dargestellt:

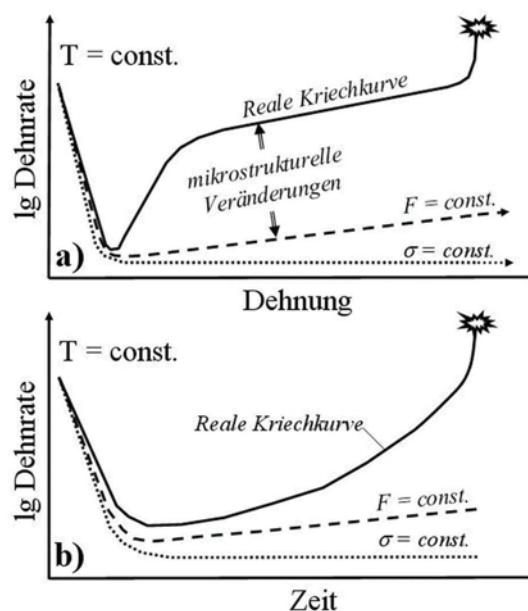


Abb. 4.3.2 Schematische Darstellung von Kriechkurven unter konstanter Spannung, konstanter Last sowie bei einer zusätzlichen Veränderung der Mikrostruktur. a) Dehnrates versus Dehnung. b) Dehnrates versus Zeit. Abb. 4.3.1 a nach [78].

Wie sich aus Abb. 4.3.2 a und b deutlich erkennen lässt, kommt es in teilchenverfestigten Werkstoffen zu einem Dehnratenminimum. Untersuchungen an teilchenverfestigten Stählen haben gezeigt, dass das Dehnratenminimum im Schnitt etwa bei 5 % der Gesamtdehnung auftritt. Aufgrund von Umwandlungen sowie Vergrößerungen von Teilchen kann es zur Verringerung der Teilchenhärtung sowie zu Folgeerscheinungen, z.B. einer schnelleren Erholung oder Rekristallisation, kommen. Somit erklärt sich der Anstieg der Dehnrates mit zunehmender Dehnung. Hingegen können neue, sich ausscheidende Teilchen, den Anstieg der Dehnrates mit fortlaufender Dehnung bremsen. Wie aus Abb. 4.3.1 hervorgeht, besitzt die Vergrößerung eines Teilchens bis zu einer bestimmten Größe Vorteile, da die Versetzungen länger zum Überklettern brauchen [78].

Zeitlich gesehen stellt sich die minimale Dehnrates bei Warmarbeitsstählen etwa bei einem Fünftel der Bruchzeit ein [30]. Ebenso weist die Kurve im Bereich des Dehnratesminimums eine geringe Steigung auf. Dies wurde früher fälschlicherweise als sekundärer Kriechbereich gedeutet.

Die beiden Kurven Abb. 4.3.2 a und b machen bewusst, dass es sich bei den aus den Kriechkurven von teilchenverfestigten Werkstoffen ermittelten Werten, wie sie der Spannungsexponent (n) oder die Aktivierungsenergie (Q_c) darstellen, um Werte handelt, die nur im Dehnratesminimum ($\dot{\epsilon}_s$) ihre Gültigkeit besitzen [78].

4.4 Kriechschädigungen

Der am Ende des Kriechzugversuchs stattfindende Kriechbruch ist zwar für die konstruktive Auslegung eines Werkzeuges weniger von Belang, gibt aber dennoch Auskunft darüber, wie sich der Werkstoff bei ungewollter Überbelastung verhält. Für die Beurteilung des Kriechbruchverhaltens werden die vor dem Bruch erreichte Kriechdehnung ϵ_B (als Maß für die Duktilität), die Brucheinschnürung Z (als Maß für die Zähigkeit) sowie die Bruchoberfläche herangezogen [91].

Kurzzeitkriechversuche an *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen, die bei bestimmten Temperaturen im Bereich von 540–650 °C und bei variierenden Spannungen (bis zu 600 MPa) durchgeführt wurden zeigten, dass bei konstanter Temperatur jeweils ein Duktilitätsminimum bei mittleren Spannungen auftritt [13].

Die Brucheinschnürung entsteht bei kriechzähen Werkstoffen aufgrund einer örtlichen Instabilität in der Kriechprobe. Sie führt in weiterer Folge zu einer Querschnittsabnahme, welche durch eine lokale Verfestigung, aufgrund von starken plastischen Verformungen, nicht mehr ausgeglichen werden kann. Im Unterschied zum dehnratesgesteuerten Zug- bzw. Warmzugversuch, nimmt beim unter konstanter Last durchgeführten Kriechversuch der nicht eingeschnürte Probenteil weiter an der Verformung teil. Dies führt zu einem progressiv steigenden Kriechkurvenverlauf [78]. Bei *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen kommt es in der Regel zu einer deutlichen Einschnürung [23]. Spröde Werkstoffe hingegen versagen spontan

und aufgrund von Spannungsüberhöhungen an Defekten, die aufgrund mangelnder plastischer Verformbarkeit nicht abgebaut werden können [91].

Eine faserige mit Verformungsporen übersäte Bruchoberfläche lässt auf ein duktilen Bruchverhalten schließen, wohingegen eine glitzernde trans- oder interkristalline Bruchoberfläche eindeutig für sprödes Bruchverhalten steht.

Die eigentlichen Prozesse die zum Versagen des Werkstoffes führen werden aber schon viel früher, während des sekundären Kriechbereichs bzw. bei Werkstoffen die keine stationäre Dehnrates aufweisen, während des „ausgedehnten tertiären Kriechbereichs“, eingeleitet [13]. Mit Erreichen des tertiären Kriechbereichs bzw. gegen Ende des „ausgedehnten tertiären Kriechbereichs“ spiegeln sich die Kriechschädigungen ebenso stark in der Kriechkurve wider. Der starke Anstieg der Dehnrates in diesem Bereich ist auf das Zusammenwachsen von bereits vorhandenen Mikrorissen sowie Mikroporen zurückzuführen, wodurch sich der tragende Querschnitt verringert. Die Folge daraus ist ein starker Spannungsanstieg im tragenden Restquerschnitt. Zusätzlich kommt es in der Umgebung von Poren und Rissen, die Quellen und Senken für Leerstellen darstellen, zu einer Beschleunigung des Versetzungskriechens [78].

Welche Art von Kriechschädigung nun im Werkstoff auftritt ist weitgehend von der Temperatur und der Spannung abhängig, bei der der Kriechversuch durchgeführt wird. In Abb.4.4.1 sind die Bruchformen dargestellt, die beim Kriechen, in Abhängigkeit von Temperatur und Spannung, von Metallen auftreten können.

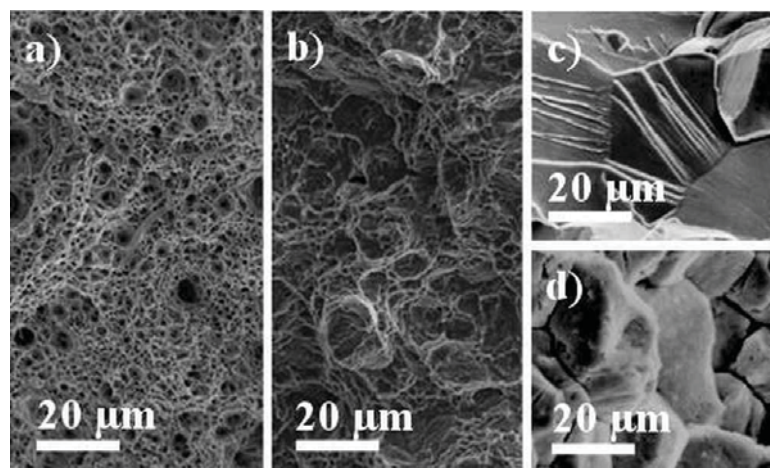


Abb.4.4.1 Rasterelektronenmikroskopisch aufgenommene Kriechbruchflächen. Die Bilder a) und b) zeigen die Kriechbruchflächen eines X 37 Cr Mo V 5 1 unter Kurzzeitkriechbelastung und wurden zu Anschauungszwecken dem Ergebnisteil der vorliegenden Arbeit entnommen. Die Bilder c) und d) dienen nur dem Anschauungszweck und stammen aus dem Buch „Electron Microscopy in Solid State Physics“ [116]. a) Duktiler Wabenbruch. b) Transkristalliner duktiler Bruch. c) Transkristalliner Sprödbbruch (Spaltbruch). d) Interkristalliner Sprödbbruch.

Bei niederen Temperaturen (ca. $0.4T_s$ K) und höheren Spannung ($\sim\sigma/E$ ca. 10^{-3}) kommt es vorwiegend zu einer transkristallinen und spröde verlaufenden Kriechschädigung (Abb.4.4.1 c). Bei weiterer Erhöhung der Spannungen erfolgt ein Übergang zum transkristallinen duktilen (Abb.4.4.1 b) bzw. duktilen (Abb.4.4.1 a) Versagensmechanismus [91]. Der Schädigungsmechanismus beim transkristallinen Bruch ist dadurch gekennzeichnet, dass sich Versetzungen vor Hindernissen bzw. Grenzflächen solange aufstauen bis die Spannungskonzentration so hoch ist, dass es zur Rissbildung kommt. Der so entstandene Hohlraum wächst aufgrund von nachkommenden Versetzungen sowie aufgrund von Leerstellendiffusion weiter [78].

Höhere Temperaturen (ab $0.6T_s$ K) und niedrigere Spannungen (unter σ/E ca. 10^{-4}) hingegen führen zu interkristalliner Kriechschädigung (Abb.4.4.1 d). Dabei bilden sich vermehrt keilförmige Anrisse an Tripelpunkten oder an Korngrenzen die bevorzugt 90° zur Zugrichtung stehen. Ebenso kann es zu perlenkettenförmig angeordnete Mikroporen (Cavities) an den Korngrenzen kommen. Korngrenzgleiten erklärt die keilförmigen Anrisse an Tripelpunkten, während die Mikroporen aufgrund von Leerstellenwanderung und Leerstellenkonzentration entstehen. Inkohärente und harte Teilchen an Korngrenzen können ebenso wie Ansammlungen von Spurenelementen an Korngrenzen bevorzugte Auslöser für Risse und Poren sein. Erstere führen während des Kriechvorgangs zu einer hohen Gitterverzerrung und erleichtern somit die Rissbildung, während Zweitere die Oberflächenenthalpie doppelt so stark herabsetzen wie die Korngrenzenenthalpie. Die führt in weiterer Folge zu einem Absinken der kritischen Riskeimgröße [78].

4.5 Zeitstandverhalten von Cr Mo V-Warmarbeitsstählen

Bei *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen handelt es sich um warmfeste, niedriglegierte, angelassene martensitische bzw. bainitische Stähle, bei denen die Mehrphasigkeit durch Ausscheidungen in einer metallischen Matrix, vorwiegend aufgrund von Fe_3C und Sonderkarbiden vom Typ MC , M_2C , M_3C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$, und M_6C erreicht wird [7]. Geordnete intermetallische Phasen sowie Dispersoide kommen bei dieser Werkstoffklasse nicht zum Einsatz. Die Ausscheidungen nehmen dabei im angelassenen Zustand laut Thermo-Calc einen Anteil von ungefähr 5–10 m.% ein. Aufgrund des Sachverhalts der Mehrphasigkeit zeigt sich eine Kriechkurve die der aus Abb. 4.3.2 sehr ähnlich sieht.

Dieses Kapitel befasst sich mit dem Zeitstandverhalten von *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen und der Veränderung der Mikrostruktur während des Kriechvorgangs und bedient sich dabei der auf diesem Gebiet vorhandenen Publikationen. Die Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden größtenteils ab der Mitte der 70iger Jahre bis zum Ende der 80iger Jahre durchgeführt und stammen von H.Berns und dessen Co-Autoren F.Wendl sowie F.Pschenitzka [18, 21, 24-26]. Vereinzelt konnten aber auch Arbeiten zu diesem Thema von B.Buchmayr et. al. [20], R.Danzer et. al. [23], E.Haberling [19] sowie von J.Anderson und B.Klarenfjord [22]

gefunden werden. In Ausnahmefällen werden auch Arbeiten von J.Pesicka et. al. [96] und G.Eggeler [117] angeführt, die sich mit dem Zeitstandverhalten von warmfesten, angelassenen, martensitischen 12%igem Chromstählen befassen, wenn Vergleichsdaten für *Cr Mo V*-Warmarbeitsstähle fehlen.

Berns, Wendl und Pschenitzka [18, 21] führten Kurzzeitkriechversuche an einem *X 40 Cr Mo V 5 1* Warmarbeitsstahl bei 550 °C und Spannungen im Bereich von 450–700 MPa durch. Dabei zeigte sich eine Zweiteilung der Kriechkurve in einen zeitlich kürzeren primären Kriechbereich und einen möglichen ausgedehnten tertiären Kriechbereich [21]. Im primären Kriechbereich kommt es dabei zu einer deutlichen Verfestigung, welche man an einer Abnahme der Dehnrates erkennen kann. Laut den Autoren dieser Arbeiten ist diese Verfestigung nicht nur verformungsbedingt, sondern ebenso zeitabhängig. Erkennen könne man dies an einer abnehmenden Dehnung bei der minimalen Dehnrates ($\mathcal{E}_{(\dot{\epsilon}_{min})}$) bei sinkender Kriechspannung, was für eine verfestigende Karbidausscheidungen spreche [21]. Bei den Versuchen zeigte sich ein Spannungsexponent von n ca. 6, welcher auf Versetzungskriechen als den dominierenden Kriechmechanismus schließen lässt [18]. H.Berns [24] weist aber explizit darauf hin, dass das Norton'sche Kriechgesetz nur näherungsweise erfüllt ist, da der Spannungsexponent n mit abnehmender Spannung sowie mit steigender Temperatur leicht abnimmt. Berns und Wendl [18] untersuchten ebenso die Auswirkungen einer Absenkung des Kohlenstoffgehalts um 0.2 m.% im Vergleich zum Standardwerkstoff. Eine Absenkung des Kohlenstoffgehalts lässt dabei deutlich verbesserte Kriecheigenschaften erkennen. Erklären könne man dies aufgrund einer erhöhten Mischkristallverfestigung, die sich angesichts des niedrigeren Kohlenstoffgehalts (weniger Karbidbildung) und der somit größeren Menge an in der Matrix gelösten Legierungselementen *Mo* und *V* ergebe [18]. Ebenso wie eine Absenkung des Kohlenstoffgehalts erweist sich eine Abnahme der Anlasstemperatur von 650 °C auf 590 °C als positiv auf die Kriecheigenschaften eines *X 40 Cr Mo V 5 1* Warmarbeitsstahls [21]. Höhere Anlasstemperaturen führen zu einer Vorwegnahme möglicher Karbidausscheidungen, Karbidvergrößerungen sowie zu einer Umordnung der Versetzungsstruktur. Die hat einen Verlust der Warmfestigkeit zur Folge und führt somit zu verminderter Kriechresistenz [21].

Untersuchungen bezüglich der mikrostrukturellen Veränderungen in *X 40 Cr Mo V 5 1* sowie *X 38 Cr Mo V 5 1* Warmarbeitsstählen während des Zeitstandversuchs wurden von Berns, Pschenitzka sowie Buchmayr et. al. [20, 21, 25] durchgeführt. Elektronenmikroskopische Untersuchungen am angelassenen und am gekrochenen (Kriechtemperatur von 500 °C und Kriechspannung von 640 MPa sowie eine sich daraus ergebende Bruchzeit von 455 h) *X 38 Cr Mo V 5 1* zeigen im Ausgangszustand größere Karbide vom Typ M_3C (orthorhombisch sowie eisenreich) und M_7C_3 (hexagonal sowie chromreich) sowie kleinere Karbide (vermutlich vanadiumreiches MC) in den Martensitlatten. Während des Kriechprozesses kommt es zur Eiformung größerer gestreckter Karbide sowie zu einer starken Verringerung der feinen Karbide in den Martensitlatten. Kriechversuche die am

selben Stahl bei der gleichen Temperatur aber einer niedrigeren Spannung (295 MPa) durchgeführt wurden und so zu einer Bruchzeit von 3200 h führten, zeigen bereits die Bildung von Gleichgewichtskarbiden des Typs M_6C und $M_{23}C_6$ [25]. Zu ähnlichen Ergebnissen wie beim *X 38 Cr Mo V 5 1* kamen Untersuchungen, die an einem *X 40 Cr Mo V 5 1* Warmarbeitsstahl bei Temperaturen zwischen 500–600°C und Spannungen von 250–600 MPa durchgeführt wurden [20, 21]. Die Karbidtypen wurden sowohl mittels Röntgenbeugung am Karbidisolat als auch elektronenmikroskopisch ermittelt. Im Ausgangszustand konnten chromreiche, hexagonale M_7C_3 (globulare Form >100 nm), molybdän- und vanadiumreiche orthorhombische M_2C (feine Nadeln <50 nm) sowie feine vanadiumreiche kubische MC Karbide gefunden werden. Während des Kriechens kommt es zu Karbidvergrößerungen und somit zu einem Anstieg der messbaren Isolatmenge sowie zu einer Auflösung der M_2C Karbide. Ebenso zeigt sich die Ausbildung einer Zellstruktur in der Anfangsmartensitischen Matrix. Sich daraus ergebende Orientierungsunterschiede zwischen den einzelnen Zellen konnten mittels Dunkelfeld nachgewiesen werden [20, 21].

In einer Arbeit von J. Anderson und B. Klarenfjord [22] wird der Einfluss des unterschiedlichen Ausscheidungsverhaltens der beiden Uddeholm Warmarbeitsstähle QRO 90 S und Hotvar hinsichtlich der Kurzzeitkriecheneigenschaften untersucht. Die Mikrostruktur wurde elektronenmikroskopisch mittels Replika-, „Carbon“-Methode sowie Dünnschnitttechnik analysiert. Im Vergleich zum QRO 90 S weist der Hotvar einen höheren Kohlenstoff- sowie Siliziumanteil auf, wobei der Anteil der restlichen Legierungselemente gleich ist. Dabei stellte sich heraus, dass bei einer Kriechtemperatur von 650 C sowie einer Kriechspannung von 500 MPa (liegt deutlich im Bereich des Versetzungskriechens) der QRO 90 S zweieinhalbmal kriechresistenter ist als der Hotvar. Es konnte gezeigt werden, dass der höhere Siliziumanteil im Hotvar die M_3C Bildung hemmt und somit, aufgrund des noch dazu höheren Kohlenstoffgehalts, mehr Legierungskarbide vorhanden sind als im QRO 90 S, was sich auch in der höheren Ausgangshärte des Hotvar widerspiegelt. Das bessere Kriechverhalten des QRO 90 S lässt sich nun darauf zurückführen, dass er eine größere Menge an feinen vanadiumreichen MC Sekundärhärtekarbide ausbildet als der Hotvar, der eher von molybdän- und vanadiumreichen M_2C Sekundärhärtekarbiden geprägt ist. Die größere Menge an MC Karbiden im QRO 90 S wird dadurch erklärt, dass Vanadium vorzugsweise MC Karbide bildet, welche aufgrund des geringeren Kohlenstoffgehalts im QRO 90 S kleinere sekundäre vanadiumreiche Karbide bilden kann [22].

Berns, Wendl und Danzer [23, 26] befassten sich aus Gründen mangelnder Durchhärbarkeit beim Einsatz großer Blockformate auch mit dem Einfluss von Bainitanteilen auf das Kurzzeitkriechverhalten des Warmarbeitsstahls *X 40 Cr Mo V 5 1*. Bei den Kurzzeitkriechversuchen die bei 550 °C und in einem Spannungsbereich von 450–700 MPa am vollmartensitischen und am teilbainitischen (ca. 30 % Bainit) Werkstoff durchgeführt wurden zeigte sich, dass bei allen Spannungen ein besseres Kriechverhalten beim vollmartensitischen Werkstoff auftrat. Dieses Verhalten sei auf größere molybdän- und

vanadiumreiche Sonderkarbide im vergütenden Bainit zurückzuführen. Dies hat eine Reduktion der für das Kriechverhalten so wichtigen Mischkristallhärtung zur Folge [26].

Da über die Veränderung der Versetzungsdichte während des Kriechprozesses von Warmarbeitsstählen keine Vergleichsdaten in der Literatur vorhanden ist, sei hier die Arbeit von Pesicka et. al. [96] zitiert, welche sich mit der Entwicklung der Versetzungsdichte eines angelassenen martensitischen 12 %igen Chromstahls auseinandersetzt. Nach dem Austenitisieren auf 1050 °C für 1 h wurde der Stahl martensitisch gehärtet, was zu einer Versetzungsdichte von ca. $9.3 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ führte. Der Anlassprozess bei 750 °C für 1 h zeigt eine Abnahme der Versetzungsdichte auf ca. $9 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$. Kriechversuche bei 650 °C und 120 MPa reduzieren die Versetzungsdichte weiter auf ca. $2 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$, ebenso wie Langzeitglühtest bei 750 °C für 100h, wonach sich eine Versetzungsdichte von ca. $1 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ einstellt. Die mittels Linienschnittverfahren aus *TEM* Bildern ermittelten Werte wurden mit Versetzungsdichtewerten aus dem *XRD*, sowie mit Literaturdaten verglichen und zeigten eine gute Übereinstimmung. Des Weiteren diskutieren Pesicka et. al. [80] in ihrer Arbeit das Ergebnis einer von Beginn an abnehmenden Versetzungsdichte und dessen Auswirkungen auf die klassische Erholungstheorie des Versetzungskriechen von J. Weertman [109]. Sie kommen zum Schluss, dass die Versetzungsdichte im primären Kriechbereich nicht ansteigen muss um eine starke Abnahme der Dehnrates erklären zu können. (Die klassische Theorie geht von einem Anstieg der Versetzungsdichte und der gegenseitigen Behinderung dieser aus.) Vielmehr kommt es, laut den Autoren, zu einer Reduktion an mobilen, für die plastische Verformung zur Verfügung stehenden Versetzungen, aufgrund von dynamischer Rekristallisation [96].

5. Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel wird zunächst auf die chemische Zusammensetzung der untersuchten *Cr Mo V*-Warmarbeitsstähle eingegangen. Des Weiteren werden die Ergebnisse der Makroätzung sowie die sich daraus ergebenden Entnahmepositionen der Proben aus den Rundstahlblöcken gezeigt. Ebenso werden alle in dieser Arbeit durchgeführten Wärmebehandlungen sowie die Härteanlasskurven bestimmter Wärmebehandlungen dargelegt. Zusätzlich erfolgt eine Erklärung der verwendeten Werkstoffprüfungsmethoden, wobei spezielles Augenmerk auf die jeweilige Versuchsdurchführung sowie auf den für die jeweilige Prüfmethode charakteristischen Probenotyp und dessen Herstellung gelegt wird. Zu einem ähnlichen Ablauf kommt es bei den Mikrostrukturcharakterisierungsmethoden.

5.1 Material

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei in ihrer chemischen Zusammensetzung unterschiedliche sowie höchst reine und homogene *Cr Mo V*-Warmarbeitsstähle des Böhler-Uddeholm Konzerns für Kurzzeitkriechversuche herangezogen. Es handelt sich hierbei um die Stähle Böhler W 300, ein genormter Werkzeugstahl, der auch als X 37 *Cr Mo V* 5-1 (1.2343) bekannt ist, Böhler W 360 und Uddeholm QRO 90 Supreme. Aufgrund einer Vielzahl sich ergebender Fragestellungen den Gefügeeinfluss von *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen auf das Kurzzeitkriechverhalten betreffend, wurden Versuche an Proben mit unterschiedlichsten Wärmehandlungen durchgeführt.

5.1.1 Chemische Analyse

Die chemische Zusammensetzung der in Tabelle 5.1.1 gezeigten *Cr Mo V*-Warmarbeitsstähle wurde mittels *GDOES* (engl. glow discharge optical emission spectroscopy, Glimmentladungsspektroskopie) bestimmt.

Tabelle 5.1.1 Nominelle chemische Zusammensetzung der untersuchten Warmarbeitsstähle Böhler W 300, W 360 und Uddeholm QRO 90 S in m.%.

	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
W 300	bal.	0.40	0.97	0.31	4.76	1.06	0.31
W 360	bal.	0.51	0.20	0.23	4,24	2.64	0.44
QRO 90 S	bal.	0.37	0.26	0.64	2.44	2.24	0.84

Die Probenentnahme für die chemische Analyse der Werkzeugstähle erfolgte an derselben Position, an der auch später die Proben für die mechanischen sowie mikrostrukturellen Untersuchungen entnommen wurden. Die Position der Probenentnahme betreffend sei auf das darauf folgende Unterkapitel verwiesen. Aufgrund der vorliegenden *ESU*-Güte bei den

Warmarbeitsstählen W 360 und QRO 90 S sowie aufgrund einer speziellen Sekundärmetallurgie beim W 300 (Verfahren: Böhler IsoDisc [85]) weisen alle drei Stähle einen Schwefel- bzw. Phosphorgehalt von unter 0.01 m.% auf. Die chemische Analyse verdeutlicht des Weiteren die Unterschiede im Legierungskonzept klar. Der W 300, ein Werkstoff der vornehmlich für die Leichtmetalldruckgussformgebung und hier im Besondern bei großen Matrizenabmessungen seine Anwendung findet, weist einen hohen Chrom- sowie Siliziumgehalt und niedere Gehalte an Molybdän und Vanadium auf [10]. In dasselbe Anwendungsgebiet schlägt der QRO 90 S, der aber aufgrund seines niederen Chromgehaltes, dafür aber hohen Molybdän- und Vanadiumanteils, eher bei kleineren sowie thermisch hochbeanspruchten Matrizen zu finden ist [86]. Der W 360 hingegen zeigt einen hohen Kohlenstoff-, Chrom- und Molybdängehalt, weist aber ebenso wie der W 300 einen niedrigen Vanadiumgehalt auf. Verstärkte Anwendung erfährt dieser Warmarbeitsstahl nicht zuletzt aufgrund seiner hohen Arbeitshärte als Werkzeug für die Herstellung von Schmiedeteilen [88].

5.1.2 Makroätzung und Probenentnahme

Die von der Firma Böhler Edelstahl GmbH gelieferten Rundstähle aus Warmarbeitsstahl wiesen für den W 300 und den W 360 einen Durchmesser von 15 cm und für den QRO 90 Supreme einen Durchmesser von 12 cm auf. Zur Begutachtung der makroskopischen Homogenität der angelieferten Rundstähle wurde über deren Querschnitte eine Makroätzung durchgeführt, wobei der gesamte Rundstahlquerschnitt für 20 Minuten sowie bei einer Temperatur von 70 °C in eine Lösung bestehend aus 50 % Salzsäure und 50 % destilliertem Wasser getaucht wurde.

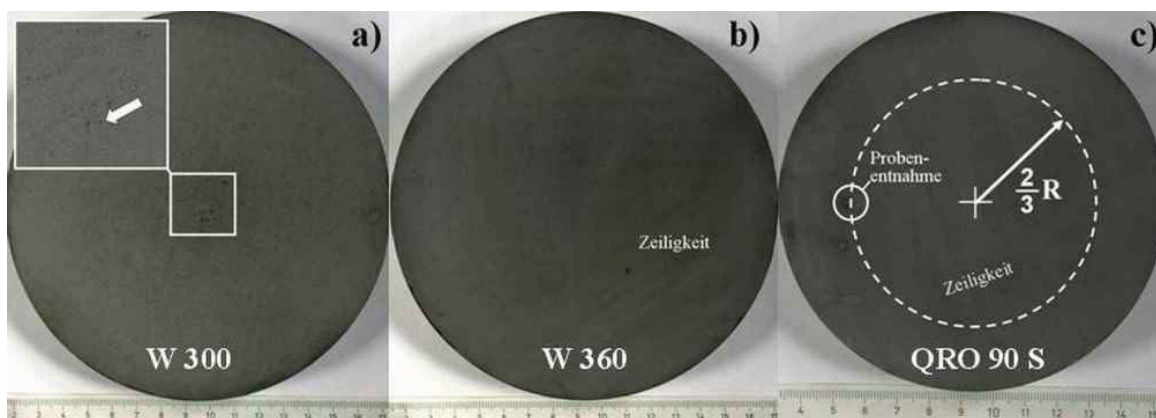


Abb. 5.1.1 Makroätzungen; durchgeführt an den angelieferten Halbzeugen: a) W 300 (IsoDisc): in der Probenmitte treten leichte Seigerungen auf. b) W360 (ESU): Seigerungen in Probenmitte sind, falls vorhanden, nicht sichtbar. Dafür tritt eine leichte Zeiligkeit über den gesamten Querschnitt auf. c) QRO 90 S (ESU): es tritt ebenso eine leichte Zeiligkeit auf. Exemplarisch sind in c) die Entnahmestellen für die Proben dargestellt.

Somit konnte gezeigt werden, dass der W 300 im Unterschied zu den Stählen mit *ESU*-Güte, dem W 360 und dem QRO 90 S, eine höhere Anzahl von Makroseigerungen in der Probenmitte aufweist (Abb. 5.1.1 a). Im Gegensatz dazu zeigen der W 360 und QRO 90 S eine leichte Zeiligkeit über den gesamten Rundstahlquerschnitt, was ebenso auf eine leichte Entmischung hinweist (Abb. 5.1.1 b). Abgesehen von diesen äußerst geringen Abweichungen im Vergleich zum idealen Zustand kann man festhalten, dass sich alle drei Warmarbeitsstähle nach den heutigen Fertigungsmöglichkeiten in einem einwandfreien Zustand befinden. Aus Gründen der Reproduzierbarkeit wurden alle Proben für die weiterführenden Untersuchungen aus einem Bereich von zwei Drittel des Außenradius entnommen (Abb. 5.1.1 c).

5.1.3 Gefüge des Auslieferungszustandes

Die von Böhler angelieferten *Cr Mo V*-Warmarbeitsstähle wurden vor der Wärmehandlung, also im weichgeglühten Zustand, hinsichtlich ihrer mikrostrukturellen Homogenität licht- und elektronenmikroskopisch untersucht. Des Weiteren wurde an allen Werkstoffen die Härte im Anlieferungszustand gemessen. Die hierfür verwendeten Methoden werden noch im Verlauf dieses Kapitels beschrieben. Die Härtemessung ergab einen Härtewert von 160 HV 10 für den Böhler W 300, einen Härtewert von 167 HV 10 für den Böhler W 360 und einen Härtewert von 189 HV 10 für den Uddeholm QRO 90 S.

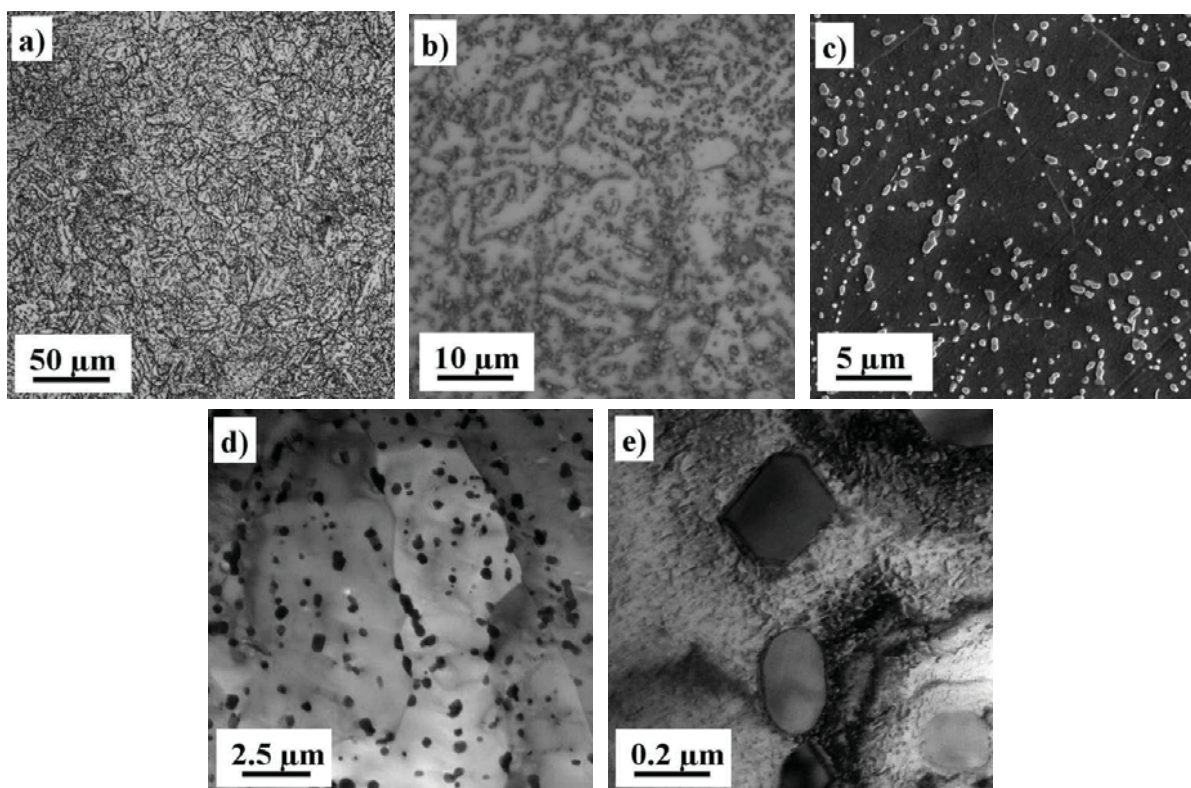


Abb. 5.1.2 Weichgeglühte Mikrostruktur des in diesem Zustand angelieferten Böhler W 300: a, b) Lichtmikroskopische (LM) Aufnahmen; c) REM Aufnahme; d, e) TEM Aufnahmen.

In Abb. 5.1.2 ist das weichgeglühte Gefüge des W 300 dargestellt. Wie man aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 5.1.2 a, b) sehen kann, sind die ehemaligen Austenitkorngrenzen gut zu erkennen. Der ehemalige Austenitkorngründurchmesser kann mit ca. 10 μm beziffert werden. Ebenso liegen eingeformte Weichglühkarbide vor. Aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 5.1.2 c, d) lässt sich gut erkennen, dass die eingeformten Weichglühkarbide sowohl die ehemaligen Austenitkorngrenzen dekorieren, als auch innerhalb des Kornes relativ gleichmäßig verteilt sind. Die Bestimmung der Karbidgröße führte zu einem durchschnittlichen Durchmesser von 350 nm. In Abb. 5.1.2e lässt sich sehr gut eine Facettierung der Weichglühkarbide erkennen. Analytische Untersuchungen der Weichglühkarbide ergaben, dass es sich um vanadiumreiches Karbide vom Typ MC , chromreiche Karbide vom Typ $M_{23}C_6$ sowie molybdänreiche Karbide vom Typ M_6C handelt. Abbildung 5.1.3 zeigt das weichgeglühte Gefüge des W 360. Aus Abb. 5.1.3 a wurde der ehemalige Austenitkorngründurchmesser, in der Größe von ca. 18 μm bestimmt. Wie man aus Abb. 5.1.3 b bis 5.1.3 d erkennen kann, ist die Karbidichte im W 360 deutlich höher als im W 300, wobei es sich wiederum um Karbide gleichen Gittertyps sowie mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung handelt als im W 300.

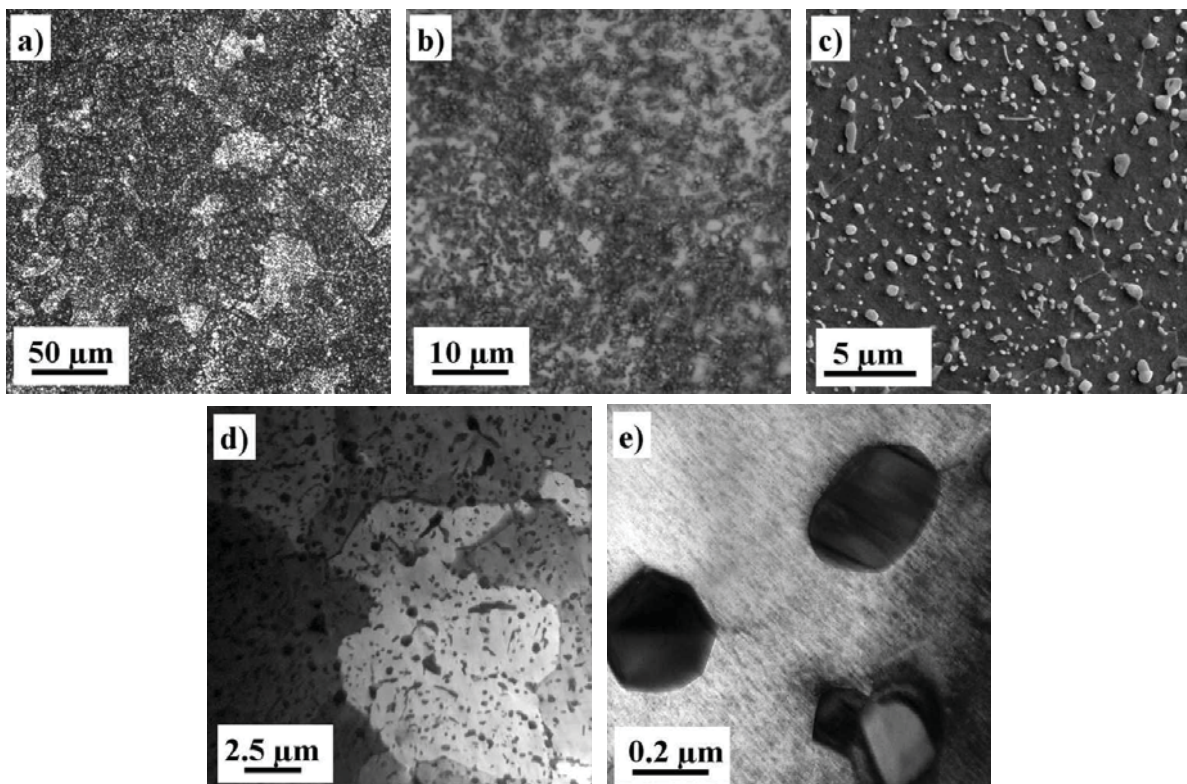


Abb. 5.1.3 Weichgeglühte Mikrostruktur des in diesem Zustand angelieferten Böhler W 300: a, b) LM Aufnahmen; c) REM Aufnahme; d, e) TEM Aufnahmen.

Die durchschnittliche Karbidgröße beträgt 320 nm. Abbildung 5.1.3 e zeigt wiederum einige facettierte Weichglühkarbide in einer versetzungsfreien Matrix. Das Weichglühgefüge des QRO 90 S präsentiert sich, im Vergleich zu denen des W 300 und des W 360, gänzlich anders (Abb. 5.1.4). Das ehemalige Austenitkorn hatte einen Durchmesser von ca. 5 μm . Dies ist deutlich kleiner als bei den anderen beiden untersuchten Warmarbeitsstählen. Des Weiteren hat das ehemalige Austenitkorn keine globulare, sondern eine leicht gestreckte Form. Wie man in den Abb. 5.1.4 b bis 5.1.4 d erkennen kann, sind im ehemaligen Austenitkorn noch weitere Subkörner vorhanden. Eine mehr oder minder einheitliche Größe der Weichglühkarbide, wie sie im W 300 und im W 360 vorkommt, besteht ebenfalls nicht. Bei den untersuchten Karbiden handelt es sich um vanadiumreiche Karbide des Typs MC sowie um molybdänreiche Karbide des Typs M_6C . Aus Abb. 5.1.4 e zeigt sich, dass neben den vielen Karbiden unterschiedlichster Größe auch noch Versetzungen in Subkörnern vorhanden sind.

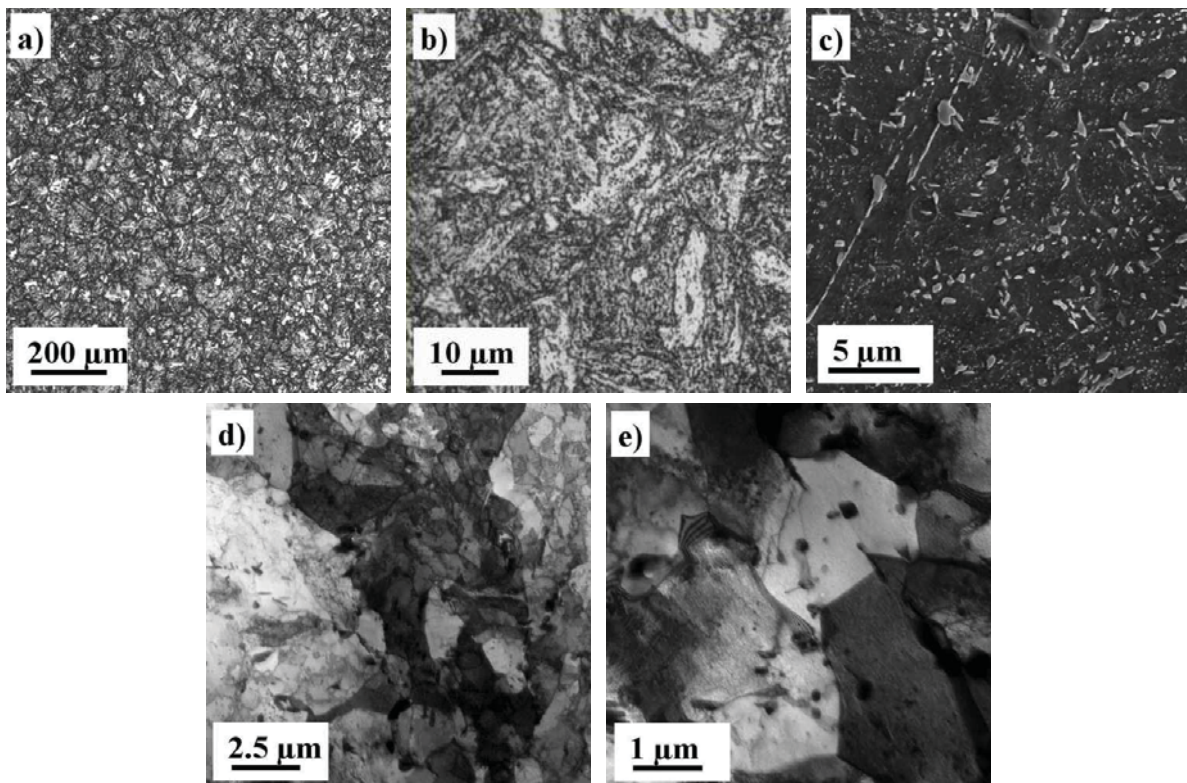


Abb. 5.1.4 Weichgeglühte Mikrostruktur des in diesem Zustand angelieferten Böhler W 300: a, b) LM Aufnahmen; c) REM Aufnahme; d, e) TEM Aufnahmen.

Die Mikrostruktur des W 300 sowie des W 360 zeigt die typischen Charakteristika die man sich von einem weichgeglühten Gefüge erwartet. Beide Gefüge weisen homogen verteilte Weichglühkarbide in den ehemaligen Austenitkörnern auf. Das Gefüge des QRO 90 S zeigt ein gänzlich anderes Bild. Trotz der Weichglühbehandlung sind noch deutliche Spuren einer vorhergehenden Verformung zu erkennen. Viele Karbide befinden sich erst in einem

Anfangsstadium der Vergrößerung bzw. Einformung. Des Weiteren zeigt sich eine feine Subkornstruktur, in welcher sich noch eine nicht unerhebliche Anzahl an Versetzungen befindet. Das Gefüge des QRO 90 S zeigt einen noch nicht abgeschlossenen Weichglühprozess. Somit lässt sich die höhere Härte des QRO 90 S im weichgeglühten Zustand erklären.

5.1.4 Wärmebehandlungen und Härteanlasskurven

Im Vorfeld der Untersuchungen war aufgrund von Festlegungen für geeignete Wärmebehandlungen die Erstellung von Härteanlasskurven zwingend notwendig. Diese Härteanlasskurven sind in Abb. 5.1.5 a und b dargestellt, wobei die Anlasshärten über die Temperatur aufgetragen sind.

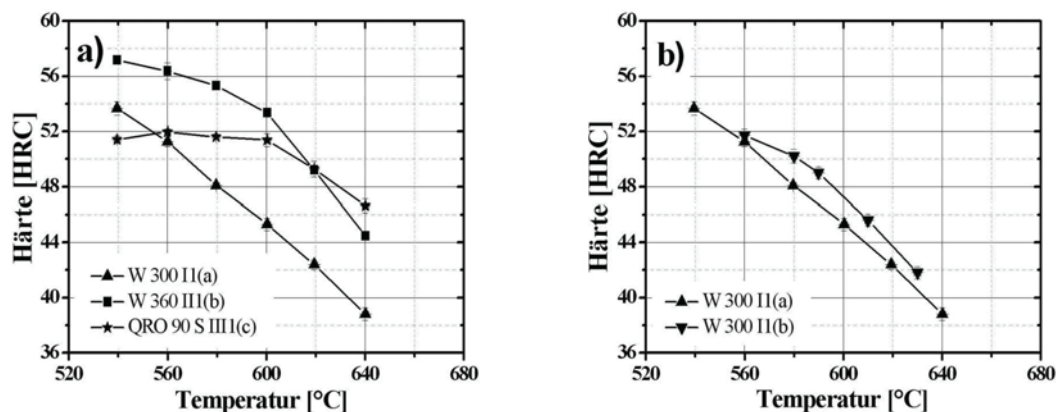


Abb. 5.1.5 Härteanlasskurven: a) Härteanlasskurven der Warmarbeitsstähle W 300, W 360 und QRO 90 S, wobei hier zweimal auf dieselbe Temperatur angelassen wurde. b) Vergleich der Härteanlasskurve des W 300 aus a) (II(a)) mit einer Härteanlasskurve des W300 (II(b)), wobei das erste Mal stets auf das Sekundärhärtemaximum bei 520 °C angelassen und beim zweiten Mal auf die aufgetragene Temperatur angelassen wurde (Zielhärte). In allen Fällen betrug die Dauer des gesamten Anlassvorgangs 2×130 min. (inklusive Durchwärmdauer). WBH Zustände z.B. II(a) siehe Tabelle 5.1.2.

Aus Abb. 5.1.5 a erkennt man, dass der W 360 bei fast allen Temperaturen die höchste Sekundärhärte aufweist, diese aber bei hohen Temperaturen, im Vergleich zum QRO 90 S, stark abnimmt. Der QRO 90 S hingegen zeigt zwar das geringste Härtemaximum von allen drei untersuchten Warmarbeitsstählen, die Sekundärhärte in Abhängigkeit der Temperatur lässt aber auf ein Gefüge mit hoher thermischer Stabilität schließen. Der W 300 zeigt eine gleichmäßig starke Abnahme der Sekundärhärte mit steigender Temperatur nach dem Auftreten des Sekundärhärtemaximums. Abbildung 5.1.5 b legt den Schluss nahe, dass es bezüglich der beiden Anlasskonzepten II(a) und II(b) und deren Einfluss auf das

Kurzzeitkriechverhalten, aufgrund des ähnlichen Verlaufs der Härteanlasskurve, keine großen Unterschiede zu geben scheint.

Die in Tabelle 5.1.2 angeführten Wärmebehandlungen der drei Warmarbeitsstähle W 300, W 360 und QRO 90 S zielten darauf ab, unterschiedliche Fragestellungen betreffend Kurzzeitkriechverhalten von Warmarbeitsstählen, zu erörtern. Die Austenitisierungstemperaturen wurden den Werkstoffdatenblättern der Hersteller entnommen. Die Herstellerangaben wurden mit den mittels Thermo-Calc berechneten Daten verglichen, wobei sich eine gute Übereinstimmung ergab. Aufgrund der geringen Probendurchmesser von unter 10 mm wurde die Austenitisierungsdauer (t_{AT}) für alle *WBH* Zustände auf 40 Minuten inklusive einer 10 minütigen Durchwärmdauer festgelegt. Der Vorgang der Austenitisierung erfolgte in einem Vakuumofen. Zum Erreichen eines vollmartensitischen Zustandes wurde für die *WBH* Zustände I1a, I1b, II1a und III1a eine Abkühlrate von $\lambda = 0.60$ und für *WBH* I2c eine Abkühlrate von $\lambda = 0.32$ verwendet. Um einen teilbainitischen Zustand einzustellen, kam bei *WBH* I3c eine Abkühlrate von $\lambda = 26.3$ zum Einsatz. λ ist definiert als ein Hundertstel der Zeit in Sekunden die eine Probe braucht um von 800 °C auf 500 °C abzukühlen. Abgeschreckt wurde mittels Druckstickstoff (ca. 0.5 MPa). Der Anlassvorgang erfolgte ebenfalls wieder im Vakuumofen. Die Dauer eines Anlassschrittes (z.B. T_{TI}) betrug bei den *WBH*: I1a, I1b, II1a und III1a stets 130 min (inklusive 10 min. Durchwärmdauer).

Tabelle 5.1.2 Zusammenfassung der Wärmebehandlungen. Abkürzungserklärungen: Wärmebehandlung (WBH), Austenitisierungstemperatur (A_T), Abkühlparameter (λ), erste Anlassstemperatur (T_{TI}), zweite Anlassstemperatur (T_{TII}), Härte im vergüteten Ausgangszustand in „hardness rockwell cone“ (HRC).

Stahl	WBH	A_T	λ	T_{TI}	T_{TII}	Härte
		in °C				in HRC
W 300	I1a	1020	0.60	600	600	46.5
	I1b	1020	0.60	520	615	45.5
	I2c	1020	0.32	550	580	46.0
	I3c	1020	26.30	550	580	45.0
W 360	II1a	1050	0.60	600	600	54.0
QRO 90 S	III1a	1060	0.60	600	600	51.0

Eine Fragestellung betraf den Vergleich der drei Warmarbeitsstähle W 300, W 360 und QRO 90 S, wobei alle drei Stähle ein vollmartensitisches und angelassenes Gefüge aufwiesen, bezüglich ihres Kurzzeitkriechverhaltens. Hierbei wurde versucht, eine möglichst ähnliche Wärmebehandlung an allen drei Warmarbeitsstählen durchzuführen (siehe Tabelle 5.1.2 *WBH*: I1a, II1a, III1a). Der Grund hierfür war die Realisierung von hohen Kriechtemperaturen von bis zu 590 °C bei allen drei Werkzeugstählen. Es wurde aus Gründen

der Gefügestabilität festgelegt, dass sich die maximale Kriechtemperatur stets unter der maximalen Anlassstemperatur (T_T) zu befinden hat.

Des Weiteren stellte sich die Frage des Einflusses von unterschiedlichen Anlasskonzepten auf das Kurzzeitkriechverhalten, wobei das Konzept des zweimaligen Anlassens auf dieselbe Temperatur (*WBH*: I1a) mit dem Konzept eines Anlassprozesses verglichen wurde, der zunächst auf das Sekundärhärtemaximum abzielte und danach auf Zielhärte ging (*WBH*: I1b). Es wurde darauf geachtet, dass sich in beiden Fällen eine ähnliche Zielhärte einstellte. Abschließend war noch von Interesse, wie sich bainitische Gefügeanteile, wie sie z.B. in großen Werkzeugen vorkommen, auf das Kurzzeitkriechverhalten auswirken. Dafür wurde ein vollmartensitisches Gefüge (*WBH*: I2c) sowie ein Gefüge, das zu 90 % aus unterem Bainit und zu 10 % aus Martensit besteht (*WBH*: I3c), in den Proben eingestellt [118]. Danach folgte für beide *WBH*-Zustände (I2c und I3c) ein Anlassvorgang der speziell darauf abgestimmt war, eine realistische *WBH* für große Druckgussmatrizen zu simulieren. Hierbei betrug die Dauer des ersten Anlassschrittes (T_{TI}) eine Stunde und die Dauer des zweiten Anlassschrittes (T_{TII}) acht Stunden.

5.2 Methoden der Werkstoffprüfung

In diesem Unterkapitel werden Informationen zu den in dieser Arbeit verwendeten Werkstoffprüfverfahren gegeben. Hierbei soll kurz auf das Verfahren selbst, die Normung, die Art und den Typ der Prüfmaschine sowie auf den für das jeweilige Verfahren spezifischen Probentyp eingegangen werden.

5.2.1 Zug- und Warmzugversuch

Im Zug- bzw. Warmzugversuch untersucht man das Werkstoffverhalten bei einer bestimmten Temperatur unter einachsiger sowie über den gesamten Querschnitt gleichmäßiger Zugbeanspruchung, wobei im Unterschied zum Kriechzugversuch nicht mit konstanter Last oder Spannung, sondern mit einer konstanten Dehnrates und somit einem gesteuerten Vorschub belastet wird.

Bei den durchgeführten Zug- und Warmzugversuchen war speziell die 0.2 % Dehngrenze ($R_{p0.2}$), also jene Spannung bei der eine nichtproportionale Dehnung von 0.2 % auftritt, von Interesse, da kurz vor dieser Spannung der Werkstoff zu fließen beginnt. Eine nennenswerte plastische Verformung bei Beginn der Kriechzugversuche konnte somit vermieden werden. Die Zug- und Warmzugversuche wurden nach EN 10002-1 und EN 10002-5 an speziellen proportionalen Kugelkopfstäben für hochfeste Werkstoffe, mit einem Durchmesser von 8 mm ($k_F = 5.65$), durchgeführt. Diese spezielle Probenform wird in M.Panzenböck et. al. [119] ausführlich beschrieben. Alle Versuche, auch die bei Raumtemperatur (20 °C), wurden auf einer speziell für Warmzugversuche umgebauten Universalzugprüfmaschine der Firma Zwick vom Typ 1387 am Materials Center Leoben Forschung GmbH von Herrn C.Rinnhofer durchgeführt. Die Dehnrates bis zum Erreichen der $R_{p0.2}$ betrug $4.17 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Die Messung

der Dehnung erfolgte mit einem Laser Speckle Extensiometer. Bei den Warmzugversuchen kam ein Ofen der Firma Maytec vom Typ HTO 16 / 1 zum Einsatz, der im verwendeten Temperaturbereich von 400–650 °C eine Genauigkeit von kleiner ± 1 °C aufwies. Die Heizrate des Ofens betrug 0.5 °Cs⁻¹. Nach einer Wartezeit von 10 min auf der jeweiligen Testtemperatur wurde der Versuch gestartet. Bei jeder Versuchstemperatur wurden aus statistischen Gründen drei Zug- bzw. Warmzugversuche durchgeführt.

5.2.2 Zeitstandversuch unter Zugbeanspruchung

Beim Zeitstandzugversuch ermittelt man das Werkstoffverhalten bei statischer Zugbeanspruchung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit. Die Beanspruchung kann hierbei entweder bei konstanter Last oder bei konstanter Spannung erfolgen. Im Zeitstandversuch wird die Längenänderung der Kriechprobe als Funktion der Zeit gemessen. Da Kriechstände oft sehr lange durchgehend im Einsatz sind, ist es nahe liegend sie so einfach wie möglich zu gestalten. Im einfachsten Fall werden Massstücke auf ein Belastungsgestänge gehängt, welches die Last entweder direkt oder über ein Hebelsystem auf die Probe überträgt. Ein Zonenofen der die Probe umschließt sorgt für eine gleich bleibende Versuchstemperatur. Über ein Extensiometergestänge, Wegaufnehmer sowie eine geeignete PC-Karte werden die Längenänderungen und in weiterer Form die elektrische Signale an ein Messprogramm übermittelt, das die Daten in regelmäßigen Zeitabständen aufzeichnet. Eine Funktionsskizze sowie ein genaues Funktionsprinzip der in dieser Arbeit verwendeten Kriechprüfstände ist in E.Stergar [31] gezeigt. Bezüglich der unterschiedlichen Darstellungsarten der aus diesem Versuch gewonnenen Daten, wird auf Kapitel 4 Zeitstandverhalten verwiesen.

Der in dieser Arbeit verwendete einachsige Zeitstandversuch unter Zugbeanspruchung erfolgte gemäß EN 10291. Als Kriechproben kamen der Norm entsprechende Rundstäbe mit einem Durchmesser von 6 mm, aufgedrehten Messschneiden sowie Gewindeköpfen zum Einsatz. Die exakte Probenform mit allen Hauptabmessungen ist ebenso in E.Stergar [31] zu finden.

Alle Kriechzugversuche wurden an Kriechprüfständen der Firma Mayes and Son Ltd vom Typ TC 30 und TC 50 mit einer Maximallast von 30 kN bzw. 50 kN am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung durchgeführt. Die Dreizonenöfen der Kriechstände zeichnen sich besonders dadurch aus, dass sie den Temperaturgradienten über eine Messlänge von ca. 15 cm unter ± 1 °C sowie die Abweichung von der eingestellten Testtemperatur unter ± 0.25 °C innerhalb eines Temperaturbereichs von 80–1000 °C halten können. Eine Kontrolle dieser Werksangaben erfolgte mit an Kriechproben angepunkteten Thermoelementen vom Typ-K. Es wurde festgestellt, dass sich in dem für die Untersuchungen dieser Arbeit interessanten Temperaturbereich von 400–600 °C die produktspezifischen Angaben der Firma für den Ofen bestätigen. Typ-K Thermoelemente wurden ebenso am Gewindekopf der Kriechprobe angepunktet. Auch hier ergab sich, dass die gemessene Temperatur nicht

nennenswert von der eingestellten Temperatur abweicht. Somit kann der spannungsfreie und geglähte Bereich des Probenkopfes, der bei deutlichem Abstand zu den ersten Gewindegängen auftritt, für vergleichende Untersuchungen mit der gekrochenen Mikrostruktur herangezogen werden. Die Norm (EN 10291) lässt bei Versuchen unterhalb von 600 °C eine Abweichung der Testtemperatur von ± 3 °C sowie einen Temperaturgradienten über die Messlänge der Probe von ebenso ± 3 °C zu, wodurch man die Genauigkeit des verwendeten Setups gut erkennen kann. Die Heizrate des Ofens betrug 0.5 °C s^{-1} . Während des Aufwärmvorgangs war die Kriechprobe aus maschinentechnischen Gründen stets mit einer Vorlast von 400 N belastet. Nach einer Wartezeit von 90 min auf der jeweiligen Testtemperatur wurde der Versuch gestartet, wobei die Last manuell innerhalb von 10 s sowie bei abgeschaltetem Ofen auf die Probe aufgebracht wurde. Die Aufzeichnung der aktuellen Dehnung erfolgte während des Versuchs alle 10^{-1} s.

5.2.3 Härteprüfung

Härte ist nach der Definition von Martens im technischen Sinn der mechanische Widerstand den ein Körper dem mechanischen Eindringen eines härteren Prüfkörpers entgegensetzt.

Die Messung der Härte an den Kriechproben sowie an den unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen erfolgte in dieser Arbeit, aufgrund unterschiedlicher Probenvolumina, mittels zweier genormter Härtereindringverfahren mit statischer Krafteinwirkung. Dabei kamen die Verfahren nach Vickers (EN 6507) sowie nach Rockwell (EN 10109) zum Einsatz. Beim Prüfverfahren nach Vickers erfolgte die Härteprüfung im Makrobereich nach HV 10 / 15, während beim Verfahren nach Rockwell die Härteprüfung nach HRC 150 angewandt wurde. Bei der Prüfung nach Vickers wurden als Messproben polierte, eingebettete Schliffe eingesetzt, während bei der Prüfung nach Rockwell Würfel mit einer Kantenlänge von 8 mm und einer geschliffenen sowie zur Auflagefläche planparallelen Prüffläche verwendet wurden. Der Härtemesswert wurde ausnahmslos aus drei Einzelprüfungen gemittelt. Die Umwertung der Härtewerte erfolgte nach Gl. 5.2.1, welche eine gute Übereinstimmung mit der Härtevergleichstabelle (zusammengesetzt aus gemessenen Härtewerte) nach [37] für Werkzeugstähle ergab:

$$HRC \approx 116 - \frac{1500}{\sqrt{HV}} \quad \text{Gl. 5.2.1 .}$$

In dieser Gleichung stellt HRC den Härtewert nach Rockwell sowie HV den Härtewert nach Vickers dar. Die Härteprüfungen wurden am Department Metallkunde und Werkstoffprüfungen an einem Vickershärteprüfgerät der Firma Zwick des Typ 3212 und an einem Rockwellhärteprüfgerät der Firma Emco des Typs M4R 075 durchgeführt.

5.3 Methoden der Mikrostrukturcharakterisierung

In diesem Unterkapitel werden die angewandten Methoden der Mikrostrukturcharakterisierung, inklusive der für diese Methoden wichtigen experimentellen Detailinformationen, dargestellt. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Transmissionselektronenmikroskopie gelegt, da sie, aufgrund der für diese Arbeit sehr wichtigen hohen Auflösung sowie der vielfältigen Analysemöglichkeit, als Hauptwerkzeug für die Mikrostrukturcharakterisierung herangezogen wurde. Die Probenentnahme für die Mikrostrukturuntersuchungen aus den Kriechproben erfolgte ausnahmslos im sicheren Abstand zum Einschnürbereich der jeweiligen Kriechprobe.

5.3.1 Lichtmikroskopie

Mikroskopische Untersuchungsmethoden werden verwendet um das Gefüge von Werkstoffen zugänglich zu machen sowie qualitativ und quantitativ zu charakterisieren.

Der große Vorteil der Lichtmikroskopie besteht im relativ einfachen und somit kostengünstigen Prinzip, dass es schafft mit Licht sowie einer bestimmten Anordnung von optischen Linsen ein stark vergrößertes Bild der realen Probenoberfläche zu erzeugen. Ein weiterer Vorteil dieser Methode sind das große Blickfeld, das verhindert aufgrund lokaler Gefügeheterogenitäten falsche Rückschlüsse auf die gesamte Probe zu ziehen sowie die Möglichkeit zur kontrast- und farbenreichen Darstellung. Der größte Nachteil liegt allerdings darin, dass man aufgrund der relativ großen Wellenlänge des Lichts von 400–800 nm und der daraus folgenden Einschränkung der maximalen Auflösung auf ca. 200 nm, auch unter Anwendung diverser Tricks wie z.B. blaues Licht, Inversion oder Dunkelfeldbeleuchtung, nur etwa bis 1500 fach sinnvoll vergrößern kann. Aufgrund der Lichtundurchlässigkeit kommt bei Metallen generell nur die Auflichtmikroskopie zum Einsatz [120].

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden auf einem Lichtmikroskop der Firma Reichert vom Typ Univar am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung durchgeführt, wobei die Gefügebilder jeweils in 200, 500 sowie 1000 facher Vergrößerung mit einer digitalen Kamera der Firma Jena Optik des Typs Progress C14 in Verbindung mit einer digitalen Bildverarbeitungssoftware der Firma Soft Imaging Systems vom Typ Analysis aufgezeichnet und bearbeitet wurden.

Die Probenherstellung erfolgte zunächst durch ein fachgerechtes Zuschneiden auf eine maximale Einbettgröße von 25 mm. Danach wurden die Proben mittels einer Presse der Firma Struers des Typs Pronto-Press 20 in ein Einbettmittel Typ Polyfast von Struers eingepresst. Anschließend wurden sie auf einem Polierautomat wiederum der Firma Struers des Typs Tegrapol 31 mit SiC Schleifpapieren bis zu einer Körnung von 15 µm geschliffen und anschließend mit Poliertüchern sowie Diamantsuspensionen bis zu einer Körnung von 1 µm poliert. Zur Sichtbarmachung des Gefüges wurde die Probenoberfläche für einige Sekunden in 20 %iger HNO₃ geätzt und anschließend mit Alkohol abgespült.

5.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Aufgrund vieler wichtiger Gefügemerkmale, die bei den zu untersuchenden *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen weit unterhalb der Auflösungsgrenze des Lichtmikroskops auftreten, kommt man nicht umhin elektronenmikroskopische Charakterisierungsverfahren anzuwenden.

Ein Rasterelektronenmikroskop benutzt keine bildgebende Optik, sondern tastet die Probenoberfläche mit einem sehr stark fokussierten Elektronenstrahl ab [120]. Dabei werden unterschiedliche Arten von Elektronen wie z.B. Sekundärelektronen (topographiesensitiv), Rückstreuielektronen (stark von *Z* abhängig und somit materialsensitiv), Augerelektronen (oberflächensensitiv) sowie charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt. Geeignete Detektoren im *REM* dienen dazu diese unterschiedlichen Arten von Elektronen sowie die Röntgenstrahlung zu erfassen. Mit dem energiedispersiven Röntgenspektrometer (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy, *EDX*) lassen sich Aussagen über die chemische Zusammensetzung von Gefügebestandteilen machen. Das *REM* zeichnet sich im Speziellen bei der Detektierung von Sekundärelektronen dadurch aus, dass es eine hohe Tiefenschärfe besitzt, wodurch es sich ideal zur Analyse von Bruchoberflächen eignet. Sein hohes Auflösungsvermögen von bis zu 2 nm sowie sein breit gefächerter Vergrößerungsbereich von $5\text{--}10^6$ -fach vergrößern den Einsatzbereich dieses Gerätes weiter. Abgesehen von den sehr oberflächensensitiven Abbildung mit Augerelektronen gilt jedoch bei diesem Verfahren zu beachten, dass die Information in ansteigender Reihenfolge, ausgehend von den Sekundärelektronen (bis 50 nm) über die Rückstreuielektronen (bis 1 μm) bis hin zur charakteristischen Röntgenstrahlung (1–2 μm), aus einer beträchtlichen Tiefe von bis zu einigen μm und des weitern aus einem großem Probenvolumen kommt. Diese Anregungsbirne hängt von der angelegten Beschleunigungsspannung sowie der Ordnungszahl des zu untersuchenden Materials ab und bewirkt, dass die maximale Auflösung der chemischen Zusammensetzung mit ca. 1 μm eingeschränkt ist. Die topographische Auflösung kann hingegen bei einer perfekt präparierten Probenoberfläche bis zu 10 nm betragen [120].

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem Raster-Elektronenmikroskop der Firma Zeiss vom Typ EVO 50, das mit einer LaB_6 Kathode und einem *EDX* Detektor der Firma Oxford vom Typ Inca Dry Cool ausgestattet ist, in Zusammenarbeit mit Herrn G.Hawranek am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung durchgeführt.

Als Proben wurden zum einen eingebettete, polierte sowie leicht angeätzte Schlitze verwendet, wobei die Ätzung mit 5 %iger HNO_3 erfolgte. Zum anderen kamen elektrolytisch polierte und gedünnte *TEM*-Proben und unpräparierte Kriechbruchoberflächen, zum Einsatz.

5.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Der große Vorteil eines Transmissionselektronenmikroskops im Vergleich zum Raster-Elektronenmikroskop besteht in dem kleineren, angeregten Probenvolumen. Unter der

Verwendung von Feldemissionsquellen (LaB₆-Kathoden) ist dieses um den Faktor 10⁸ geringer als in einem Rasterelektronenmikroskop [121]. Typische metallische *TEM* Proben haben nur eine Dicke von 50–100 nm, während im *REM* fast ausschließlich massive Proben untersucht werden. Aber auch die deutlich höhere Spannung im Vergleich zum *REM* wirkt sich auf die Auflösung aus. So schafft ein 120 kV *TEM* z.B. eine Auflösung von unter 1 nm [122]. Louis de Broglie war es, der 1923 den direkten Zusammenhang zwischen Energie und der Wellenlänge von Teilchen, somit auch von Elektronen, herstellte. Unter der Verwendung eines 120 kV *TEM*'s bei maximaler Spannung lässt sich dadurch die Wellenlänge der Elektronen mit ca. 0.0035 nm beziffern. Im Vergleich zur Wellenlänge des sichtbaren Lichts ergibt sich daraus eine theoretische Steigerung der Auflösung um den Faktor ca. 10⁵. In der Praxis verhindern jedoch Abbildungsfehler, z.B. jene der elektromagnetischen Linsen (sphärische / chromatische Aberration, Verzeichnung sowie Astigmatismus), eine solch hohe Steigerung der Auflösung. Mit einer um den Faktor 10³ besseren Auflösung im Vergleich zu Licht (400–800 nm) kann aber dennoch gerechnet werden [123]. Im Unterschied zu amorphen Materialien, bei denen die Kontrastentstehung im Wesentlichen von der Ordnungszahl, der Probendicke sowie der Dichte des durchstrahlten Materials abhängt, entsteht der Kontrast bei einem kristallinen Objekt zusätzlich aufgrund von Beugung der Elektronen an Netzebenen. Es kann zur konstruktiven bzw. destruktiven Interferenz in Abhängigkeit vom Netzebenenabstand kommen. Welche sich mit der Bragg Gleichung, Gl. 5.3.1, berechnen lässt:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta \quad \text{Gl. 5.3.1 .}$$

In dieser Gleichung stellt n eine beliebige natürliche Zahl dar, λ die Wellenlänge der Elektronen bzw. der Strahlung im Allgemeinen, d den Netzebenenabstand sowie Θ den Bragg Winkel [36]. In der *TEM* gibt es im Prinzip drei Moden der Kontrastentstehung, nämlich den Hellfeld-, den Dunkelfeld- sowie den Phasenkontrast. Die ersten beiden Kontrastentstehungsarten werden durch das Einbringen Objektivaperturblende bewirkt. Während bei der Hellfeldabbildung die Blende nur den direkten Strahl passieren lässt, ist bei der Dunkelfeldabbildung entweder der Strahl so gekippt, dass der gebeugte Strahl die Blende passiert oder die Blende wird bei gleicher Einstrahlrichtung wie im Hellfeldbild so verstellt, dass wiederum nur der gebeugte Strahl passiert. Letztere Methode bringt allerdings Probleme mit sich.

Da der Phasenkontrast für hochauflösende *TEM* (engl. high resolution *TEM*, *HRTEM*) und somit für diese Arbeit nicht relevant ist, wird er hier auch nicht behandelt. Bezüglich des Aufbaus und der jeweiligen Strahlengänge sei auf [121] verwiesen. Wichtige bei der konventionellen *TEM* auftretende Kontraste und somit Möglichkeiten der Identifikation stellen Dickenkonturen (so genannte Keilinterferenzen), Biegekonturen, Moire-Muster sowie sich ergebende Kontraste aufgrund von Kristallfehlern (Versetzungen mit $\mathbf{g} \parallel \mathbf{b}$,

Versetzungsdipole, Kleinwinkelkorngrenzen, Stapelfehler) sowie Ausscheidungen dar [122]. Zusätzlich bietet ein *TEM* abgesehen von der spektralen Auswertung mittels *EDX* Analyse (aus der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit einem Metall entstehen unter anderem charakteristische Röntgenstrahlen), die Möglichkeit Elektronenbeugung zur Strukturbestimmung durchzuführen. Dabei kommt die so genannte Feinbereichsbeugung (engl. selected area diffraction, *SAD*) zur Anwendung. In der Praxis geschieht dies durch eine spezielle Blende, die *SAD* Blende, welche im Strahlengang der ersten Bildebene eingebracht wird sowie aufgrund einer anderen Anregung der Zwischenlinse. Von der theoretischen Seite betrachtet werden nur jene Netzebenenscharen (im reziproken Gitter: Punkte bei dicken Proben, Striche bei dünnen Proben) abgebildet, die auf der Oberfläche der Ewaldkugel liegen und somit die Bragg-Bedingung erfüllen. Der Durchmesser der Ewaldkugel ist wellenlängen- und somit energieabhängig. Zur Auswertung von *TEM* Beugungsbilder verwendet man die folgende Version der Bragg-Bedingung die sich zum Teil aus geometrischen Faktoren ergibt (Gl. 5.3.2):

$$\lambda \cdot L = R \cdot d \quad \text{Gl. 5.3.2 ,}$$

wobei λ wiederum die Wellenlänge der Elektronen, L die so genannte Kameralänge, R den Abstand des durchgehenden zum gebeugten Strahl und d den Netzebenenabstand darstellt [121]. Somit kann, bei vorheriger Bestimmung der Kamerakonstante an einem bekannten Einkristall, in Verbindung mit einer Beugungsdatenbank (z.B. ICDD, The international center of diffraction) das jeweilige Material bzw. bei Vorhandensein eines Beugungsbildes in Zonenachse die Struktur des Materials bestimmt werden. Hinsichtlich der möglichen Proben für ein *TEM* sei erwähnt, dass es hier zwei vom Prinzip her unterschiedliche Arten gibt, die beide ihre Vor- und Nachteile aufweisen, nämlich die massive Dünnschichtprobe und die Extraktionsprobe [124]. Da für die folgende Untersuchung nur Dünnschichtproben verwendet wurden und auch hier nur eine Fertigungsvariante zur Anwendung kam, nämlich die elektrolytische Dünnung, werden die Fertigungsschritte hierzu im Weiteren noch erklärt. Da es für diese Arbeit ebenso von Belang ist, soll noch kurz die hier verwendete Bestimmung der Versetzungsdichte erklärt werden. Zur Bestimmung der Versetzungsdichte wurde das Linienschnittverfahren angewendet, wobei pro Zustand ca. 15 *TEM* Bilder in zufälliger Lage sowie pro Bild (mit 200.000–300.000 facher Vergrößerung) 10 Linien, ebenfalls in zufälliger Lage aber parallel zueinander, ausgewertet wurden. Zunächst wurde hierfür die Dicke des Films anhand eines so genannten Streifenkontrastes eines nahe einer Zonenachse liegende Kornes nach der Gl. 5.3.3 bestimmt:

$$D = \xi \cdot m \quad \text{Gl. 5.3.3 .}$$

In dieser Gleichung stellt D die Filmdicke in nm, m die Anzahl der dunklen Streifen und ξ einen materialspezifischen und zonenachsenabhängigen Dickewert pro dunklen Streifen für

Eisen dar. Die Werte für ξ betragen für die [110] Richtung 34 nm, für die [200] Richtung 50nm und für die [211] Richtung 64nm. Anhand der Schnittpunkte n der Versetzungslinien mit den Linien der Methode, der Linienlänge L_l und der Filmdicke D kann nun mit Gl. 5.3.4 die Versetzungsdichte ρ_V bestimmt werden [125, 126]:

$$\rho_V = \frac{n}{D \cdot L_l} \quad \text{Gl. 5.3.4 .}$$

Für die transmissionselektronischen Untersuchungen stand ein Transmissionselektronen-Mikroskop der Firma Philips vom Typ CM12 (120kV), ausgestattet mit einer CCD-Kamera der Firma Gatan vom Typ 794 und einem *EDX* Detektor der Firma EDAX vom Typ Sapphire des Departments für Materialphysik sowie des Erich Schmid Instituts für Materialwissenschaft der österreichischen Akademie der Wissenschaften zur Verfügung. Die Begutachtung und Auswertung der *TEM* Bilder erfolgte mit einer Software der Firma Gatan des Typs Digital Micrograph und die Auswertung der *EDX*-Scans wurde mit einem Programm der Firma EDAX vom Typ Genesis durchgeführt..

Für die Herstellung der *TEM* Proben wurden zunächst dünne Plättchen (ca. 200 μm) aus den jeweiligen Versuchsproben angefertigt und in weiterer Folge auf 3 mm im Durchmesser gestanzt und abschließend mittels eines, am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung von Hrn. B.Krajnc gefertigten Schleif- und Poliergeräts, bis auf eine Dicke von 90 μm geschliffen und poliert. Der eigentliche Dünnungsvorgang wurde elektrolytisch mit einem Gerät der Firma Struers vom Typ Tenupol-5 durchgeführt. Das Gerät wurde im Einzelflussmodus, mit Flussrate 13, bei einer Spannung von 30 V mit automatischer Lichtbegrenzung, mit einem Elektrolyt der Firma Struers vom Typ A2 und einer Elektrolyttemperatur von unter 15 °C betrieben, was sich als optimal für alle in dieser Arbeit untersuchten *CrMoV*-Warmarbeitsstähle erwies. Nach Beendigung des Dünnungs- und Poliervorgangs wurden die Proben in Ethanol und Aceton gereinigt und in geeigneten Transportboxen mit Membranen bis zur *TEM* Untersuchung verwahrt.

5.3.4 Röntgendiffraktometrie

Um einen Vergleich zu den im Transmissionmikroskop ermittelten SAD-Daten zu bekommen, sowie um eine qualitative Phasenanalyse an großen Probenvolumen durchführen zu können, wurde Röntgenbeugung (engl. X-ray diffraction, *XRD*) eingesetzt. Beugung von monochromatischen Röntgenstrahlen an einem regelmäßigen Gitter führt zum charakteristischen Auftreten von Beugungsmaxima in Abhängigkeit vom Winkel den der einfallende und der gebeugte Röntgenstrahl zueinander einnehmen. Die Bragg-Gleichung, beschreibt das Auftreten von Interferenzen von gestreuten Wellen an aufeinander folgenden Ebenen. Das Auftreten dieser Beugungsmaxima steht in direkten Zusammenhang zu den Abständen eines Atomgitters. Aus den Intensitäten der Beugungsmaxima hingegen lässt sich die Art der streuenden Atome erkennen, da die Intensität dem Quadrat des Strukturfaktors

proportional ist. Durch einen Vergleich mit einer bereits bestehenden Datenbank und den dort gespeicherten charakteristischen Gitterabständen von bestimmten Phasen, lassen sich somit die unterschiedlichen kristallinen Phasen in einem Werkstoff bestimmen. Auf die Bestimmung der Mengenanteile einer bestimmten Phase soll hier nicht eingegangen werden, da diese für die vorliegende Arbeit keine Relevanz hat.

Die *XRD* Untersuchungen wurden an einem Röntgendiffraktometer der Firma Siemens vom Typ D500 des Departments Metallkunde und Werkstoffprüfung durchgeführt. Das Diffraktometer ist mit einer Cu-K α Strahlungsquelle ausgestattet, welche eine charakteristische Röntgenstrahlung von ca. 0.154 nm erzeugt. Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurde das Gerät mit einem Kathodenstrom von 25 mA sowie einer Beschleunigungsspannung von 40 kV betrieben, wobei für jede Probe ein Winkelbereich $2\Theta_{hkl}$ von 20–90 ° mit einer Schrittweite von 0.01 ° abgefahren wurde. Die Haltezeit pro Schrittweite betrug 10 s um den Einfluss des Signalrauschens, aufgrund der kriechprobenbedingten kleinen Probenoberfläche, weitestgehend minimieren zu können. Die darauf folgende Analyse und Auswertung der Messdaten wurde mit den Programmen *Diffra^{plus} Eva* und *Diffra^{plus} Topas* der Firma Burker sowie der Datenbank JCPDS-ICDD (2007) vorgenommen. Die Proben wurden vor den *XRD* Untersuchungen mit demselben Setup wie bei der Herstellung der lichtmikroskopischen Proben bis zu einer Körnung von 15 μ m geschliffen sowie anschließend ausgebettet und gereinigt.

6. Ergebnisse

In Kapitel 6 werden jene Ergebnisse der vorliegenden Arbeit präsentiert, die noch nicht in publizierter Form vorliegen. Da diese Ergebnisse aber sehr oft in direktem Zusammenhang mit den Ergebnissen aus den Veröffentlichungen stehen, bzw. zum Teil Fortsetzungen oder Ergänzungen der bereits publizierten Arbeiten darstellen, werden in den Übersichtstabellen meist alle Daten, also auch jene aus den Publikationen, zusammengefasst. Wenn es sich um bereits publizierte Daten im Ergebnisteil dieser Arbeit handelt, wird explizit darauf hingewiesen in dem diese Daten z.B. in kursiver Schrift dargestellt werden. Die bereits publizierten Arbeiten [27-30, 32] sind im Anhang dieser Dissertation zu finden. Ohne hier auf die Ergebnisse dieser Arbeiten im Detail eingehen zu wollen, sei dennoch kurz erwähnt, womit sie sich beschäftigt haben.

In der Arbeit von E. Stergar et.al. [32], die im Rahmen dieser Dissertation aus seiner Diplomarbeit [31] entstanden ist, wurden unter anderem die in Tabelle 5.1.2 dargestellten Wärmebehandlungszustände I1a und I1b des W 300 hinsichtlich ihres Einflusses auf das Kurzzeitkriechverhalten untersucht. Aus diesen Untersuchungen ging hervor, dass sich kein Einfluss der beiden doch recht unterschiedlichen Anlassbehandlungen auf das Kurzzeitkriechverhalten zeigen lässt. Des Weiteren wurden Kriechversuchen bei den Werkstoffen W 360 und QRO 90 S (*WBH* II1a und III1a) bei einer Temperatur von 590 °C und bei Spannungen im Bereich von 470–730 MPa durchgeführt. Das Resultat dieser Untersuchungen war ein besseres Kurzzeitkriechverhalten des QRO 90 S. Weitere Auswertungen der Versuche ergaben beim W 360 einen Spannungsexponenten (n) von ca. 4 sowie beim QRO 90 Supreme einen Spannungsexponenten von ca. 7. Anschließend wurde in dieser Arbeit auf zwingend notwendige Mikrostrukturuntersuchungen hingewiesen, da nur so die Unterschiede der einzelnen Werkstoffe mit Bezug auf ihr Kurzzeitkriechverhalten erklärt werden können.

Die Veröffentlichungen [27-30] knüpfen direkt an die Arbeit von E. Stergar an und haben zum Ziel, das Kurzzeitkriechverhalten der untersuchten Stähle mit ihrer Mikrostruktur in Relation zu setzen.

In der ersten Arbeit [30] wurde das Kurzzeitkriechverhalten des W 300 (*WBH* I1a) genauer unter die Lupe genommen, wobei Zeitstandversuche bei einer Temperatur von 550 °C und in einem Spannungsbereich von 400–650 MPa durchgeführt wurden. Der daraus ermittelte Spannungsexponent n von ca. 8 spricht eindeutig für Versetzungskriechen als den dominierenden Kriechprozess beim Kurzzeitkriechen. Ebenso wurde gezeigt, dass „steady-state“ Kriechen, also ein sekundärer Kriechbereich, nicht auftritt. Stattdessen kommt es zur Ausbildung eines ausgeprägten Dehnratenminimums (E_{min}). Die nachfolgenden Mikrostrukturuntersuchungen am W 300 wurden vor und nach dem Kriechtest durchgeführt.

Dieser Kriechtest fand bei einer Temperatur von 550 °C und einer Spannung von 400 MPa statt und dauerte ca. 200h. Die Untersuchungen zeigten eine starke Veränderung der Mikrostruktur während des Kriechprozesses, wobei sowohl eine Vergrößerung der Sekundärhärtekarbide als auch eine Erholung sowie teilweise Rekristallisation der Matrix zu beobachten war.

Arbeit [29] machte sich zum Ziel den QRO 90 S (*WBH III1a*) genauer zu untersuchen. Die Kriechuntersuchungen kamen dabei zu folgendem Ergebnis: Bei den Versuchen, die bei einer konstanten Temperatur von 590 °C sowie in einem Spannungsbereich von 400–750 MPa durchgeführt wurden, stellte sich ein Spannungsexponent n von ca. 5 ein. Jene Versuche, die bei einer konstanten Spannung von 700 MPa sowie in einem Temperaturbereich von 550–590 °C vollzogen wurden, ergaben eine Aktivierungsenergie (Q_c) von ca. 400 kJmol⁻¹. Ebenso sollte in dieser Arbeit geklärt werden welche Unterschiede die Mikrostruktur bei rein thermischer Belastung im Gegensatz zur Kriechbeanspruchung aufweist und wie sich die Mikrostruktur im Dehnratenminimum von der beim Kriechbruch unterscheidet. Härtemessungen am vergüteten Ausgangswerkstoff, der bei einer Temperatur von 590 °C gegläht wurde, zeigten zunächst einen starken Härteabfall von ca. 70 HV10 auf 460 HV10 innerhalb der ersten 60 h, danach aber einen gemäßigten und gleichmäßigeren Abfall der Härte um ca. 70 HV10 auf 390 HV10 innerhalb der nächsten 190 h. Die Mikrostrukturuntersuchungen kamen zum Ergebnis, dass der rein thermische Einfluss beim Kriechen enorm ist und die Karbidvergrößerung ebenfalls im Wesentlichen davon abhängt. Dennoch spielt die Spannung bei der Erholung und Rekristallisation, wie die Untersuchungen zeigten, eine bedeutende Rolle. Ebenso konnte eine raschere Vergrößerung der M_2C Karbide im Unterschied zu den MC Karbiden gezeigt werden. Die Mikrostrukturuntersuchungen im Dehnratenminimum hingegen zeigten, im Vergleich zum Ausgangszustand, noch keine sehr große Veränderung des Gefüges.

Die nächste Veröffentlichung [27] befasste sich mit den Unterschieden im Kurzzeitkriechverhalten der Warmarbeitsstähle W 300 (*WBH II1a*) und W 360 (*WBH III1a*). Wie man aus Tabelle 5.1.2 erkennen kann, weist der W 360 eine deutlich höhere Anfangshärte auf. Im Zuge dieser Arbeit wurden am W 300 Kurzzeitkriechversuche bei einer Temperatur von 590 °C sowie in einem Spannungsbereich von 350–500 MPa und bei einer Spannung von 590 MPa sowie in einem Temperaturbereich von 537–600 °C durchgeführt. Dabei ergab sich ein Spannungsexponent n von ca. 4.9 und eine Aktivierungsenergie Q_m von ca. 400 kJmol⁻¹. Untersuchungen am W 360 bei zum Teil gleichen Temperaturen und Spannungen ergaben einen Spannungsexponent n von ca. 3.3 und eine Aktivierungsenergie Q_m von ca. 390 kJmol⁻¹. Wiederum konnte wie auch schon in den vorigen Arbeiten [30, 32] kein „steady-state“ Kriechbereich festgestellt werden. Beide Warmarbeitsstähle befinden sich ebenfalls im Bereich des Versetzungskriechens. Die mikrostrukturellen Untersuchungen beider Warmarbeitsstähle wurden an Kriechproben durchgeführt, die bei einer Temperatur von 590°C sowie bei einer Spannung von 400 MPa gezogen wurden, wobei sich beim W 300

mit 13 h eine 6 mal kürzere Bruchzeit ergab als beim W 360. Auswertungen der Versetzungsdichte zeigten, dass die Versetzungsdichte während des Kriechvorganges nicht stark abnimmt wie zuerst angenommen wurde. Ebenso wurde beobachtet, dass die Versetzungsdichte im Dehnratenminimum niedriger ist als zu Beginn des Versuchs. Die besseren Kriecheigenschaften des W 360 konnten aufgrund seiner insgesamt höheren Karbidichte, der größeren Menge an sekundären Karbiden an den Korngrenzen sowie der vergrößerungsresistenten und in größerer Anzahl vorhandenen Sekundärhärtete Karbide erklärt werden, welche Erholungs- sowie Rekristallisationsprozesse im Vergleich zum W 300 stark verlangsamten.

Abschließend sei noch Arbeit [28] besprochen, die sich mit dem Unterschied eines vollmartensitischen sowie eines teilbainitischen (90 % Bainit, 10 % Martensit) W 300 (*WBH* I2c und I3c) Gefüges in Bezug auf das Kurzzeitkriechverhalten befasste. In Zuge dessen wurden Kriechversuche bei ungewöhnlich hohen Spannungen von 800 MPa, also knapp unter der Warmdehngrenze des untersuchten Stahls, wie sie im Extremfall in Druckgussmatrizen auftreten können, bei Temperaturen im Bereich von 450–500 °C durchgeführt. Abgesehen von der üblichen Größenordnung der Aktivierungsenergie, die bei beiden Gefügen identisch war, zeigte sich ein deutlich besseres Kurzzeitkriechverhalten der vollmartensitischen Mikrostruktur und das bei einer ähnlichen Ausgangs- und Bruchhärte der beiden unterschiedlichen Gefüge. Die Gefügeuntersuchungen am Ausgangsgefüge zeigten deutlich, dass sich die bainitische Mikrostruktur, aufgrund der geringeren Abkühlrate beim Härten, viel gröber darstellt als die Martensitische. Dies spiegelt sich unter anderem in einer größeren Bainitplattenweite, im Unterschied zu den feinen Martensitlatten, sowie in einer größeren Menge an großen Karbiden (voretaktische und eutektische Karbide) und in einer kleineren Menge an wichtigen Sekundärhärtete Karbiden wider und erklärt somit den geringeren Widerstand des bainitischen Gefüges gegen Erholung, womit sich die schlechteren Kriecheigenschaften des bainitischen Gefüges erklären lassen.

6.1 Mechanische Tests

In Kapitel 6.1 werden die Ergebnisse aus den Warmzugversuchen, den Kurzzeit-Kriechzugversuchen, den Glühversuchen und der Kriechbruchanalyse präsentiert. Da bei den Kriechzug- und den Glühversuchen zum Teil schon Daten veröffentlicht wurden, werden nur neue Versuche und deren Ergebnisse gezeigt. Die nun präsentierten Daten beziehen sich ausschließlich auf die in Tabelle 5.1.2 aufgelisteten Wärmebehandlungszustände *WBH* IIa, IIIa und IIIa.

6.1.1 Zug- und Warmzugversuche

In Tabelle 6.1.1 sind die wichtigsten Ergebnisse aus den Zug- und Warmzugversuchen in Abhängigkeit der jeweiligen Testtemperatur dargestellt. Der Vollständigkeit halber wurden auch die Werte für die Zugfestigkeit (R_m) und für den E-Modul (E) angegeben, auch wenn

diesen Daten in der vorliegenden Arbeit nur eine untergeordnete Bedeutung zukommt. Die Warmzugversuche für den W 300 wurden in einem Temperaturbereich von 20–600 °C und jene für den W 360 und den QRO 90 S in einem Temperaturbereich von 20–650 °C durchgeführt.

Tabelle 6.1.1 Zusammenfassung der am W 300, W 360 und QRO 90 S durchgeführten Warmzugversuche. In dieser Tabelle sind folgende Daten in Abhängigkeit der Temperatur (T) angeführt: Die 0.01 % Dehngrenze ($R_{p0.01}$), die 0.2% Dehngrenze ($R_{p0.2}$), die Zugfestigkeit (R_m), der E-Modul (E) und die Brucheinschnürung (Z).

W 300					
T in °C	$R_{p0.01}$ in Nmm ⁻²	$R_{p0.2}$ in Nmm ⁻²	R_m in Nmm ⁻²	E in GPa	Z in %
20	1260	1471	1712	206	49
400	820	1135	1318	170	61
500	704	1012	1168	165	71
550	605	896	1040	152	74
580	520	841	988	144	74
600	450	754	897	143	77
W 360					
20	1450	1726	2019	201	40
400	900	1402	1676	173	56
500	850	1237	1479	167	52
550	800	1186	1420	154	44
590	700	1048	1283	154	36
650	410	674	813	132	81
QRO 90 S					
20	1300	1562	1804	205	52
400	800	1268	1512	178	59
500	755	1163	1355	160	64
550	660	1162	1265	159	65
590	585	963	1156	153	65
650	450	738	877	138	71

Üblicherweise nimmt die Brucheinschnürung (Z) mit steigender Temperatur zu. Beim W 360 kommt es jedoch bei den Versuchen in einem Temperaturbereich von 500–590 °C zu einer Abnahme von Z (Tabelle 6.1.1). Zu einer starken Zunahme kommt es erst wieder beim Warmzugversuch der bei 650 °C durchgeführt wurde.

In Abb. 6.1.1 ist die $R_{p0.2}$ für alle drei untersuchten Cr Mo V-Warmarbeitsstähle in Abhängigkeit der Temperatur graphisch dargestellt. Die Kurvenverläufe aller drei untersuchten Warmarbeitsstähle zeigen einen markanten Abfall der Dehngrenze mit zunehmender Temperatur, wobei sich der Abfall beim QRO 90 S im Temperaturbereich von 400–550 °C vorübergehend etwas abschwächt. Ebenso zeigt sich, dass der QRO 90 S bei der höchsten Versuchstemperatur (650 °C) die höchste Warmdehngrenze aufweist.

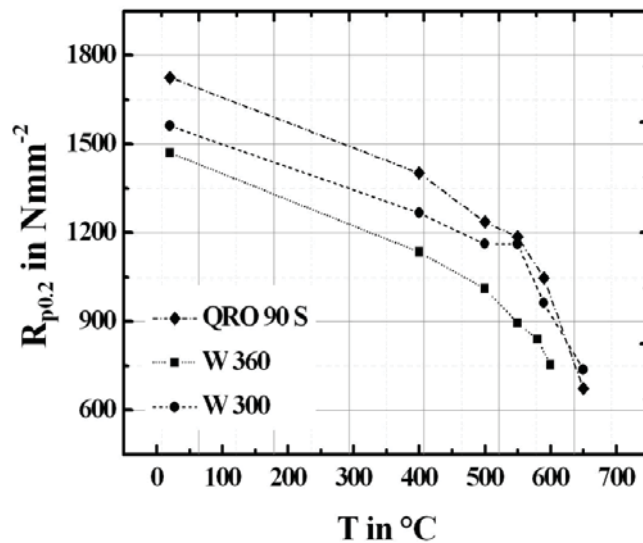


Abb. 6.1.1 $R_{p0.2}$ als Funktion der Temperatur für die Warmarbeitsstähle W 300 (WBH I1a), W 360 (WBH IIIa) und QRO 90 (WBH III1a).

Die meisten der in dieser Arbeit durchgeführten Kurzzeitkriechversuche, sowie die im Kapitel 6.1.2 gezeigten, wurden unterhalb der $R_{p0.2}$ durchgeführt, mit dem Ziel eine plastische Verformung zu Beginn der Kriechversuche weitestgehend zu vermeiden.

6.1.2 Kurzzeit-Kriechzugversuche

Eine Zusammenfassung aller im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Kurzzeitkriechversuche, exklusive jener Kurzzeitkriechversuche deren Kriechproben nach WBH I1b, I2c sowie I3c (Tabelle 5.1.2) hergestellt wurden, sind in Tabelle 6.1.2 angeführt. Zusätzlich zu den Kriechtemperaturen und Kriechspannungen sind in Tabelle 6.1.2 jene Daten aufgelistet die sich direkt aus den Kriechversuchen ermitteln ließen. Des Weiteren werden in dieser Tabelle auch Ergebnisse weiterführender Untersuchungen, wie z.B. die Härte beim Bruch (H_B), die Härte am spannungsfreien Probenkopf (H_G) sowie die Brucheinschnürung (Z) gezeigt.

Der Großteil der Kurzzeitkriechversuche wurde, wie man anhand von Tabelle 6.1.2 erkennen kann, am W 300 durchgeführt. Jene Ergebnisse die in grauer sowie kursiver Schrift dargestellt sind, wurden bereits veröffentlicht. Versuche die am W 300 durchgeführt wurden, sind in [27, 30, 32], Versuche am W 360 in [27] sowie Versuche am QRO 90 S in [29] zu finden.

Tabelle 6.1.2 Zusammenfassung aller Kriechversuche. In der Tabelle sind folgende Daten zu den Kriechzugversuchen aufgelistet: Kriechtemperatur (T), Kriechspannung (σ_c), Kriechbruchzeit (t_B), Brucheinschnürung (Z), Härte beim Bruch (H_B), Härte der auf Bruchzeit geglähten Probe (H_G), minimale Dehnrage ($\dot{\epsilon}_{min}$), Zeit bei der die minimale Dehnrage eintritt ($t_{\dot{\epsilon}_{min}}$) sowie jene Dehnung bei der die minimale Dehnrage ($\epsilon_{\dot{\epsilon}_{min}}$) eintritt. a) Kriechversuche die bei konstanter Temperatur am W 300 durchgeführt wurden. b) Kriechversuche die bei konstanter Spannung am W 300 durchgeführt wurden. c) Gesamten Kriechversuche die am W 360 durchgeführt wurden. d). Gesamte Kriechversuche die am QRO 90 S durchgeführt wurden. Jene Ergebnisse die in der Tabelle in kursiver Schrift dargestellt sind wurden bereits veröffentlicht.

a) W 300								
T in °C	σ in MPa	t_B in h	Z in %	H_B in HV 10	H_G in HV 10	$\dot{\epsilon}_{min}$ in % ⁻¹	$t_{\dot{\epsilon}_{min}}$ in h	$\epsilon_{\dot{\epsilon}_{min}}$ in %
Kriechversuche bei konstanter Temperatur sowie variierender Spannung								
500	750	140,2	64	456	492	0,0160	32,0	1,0
500	800	56,5	66	463	485	0,0530	14,0	1,3
500	850	25,0	66	474	494	0,1275	7,0	1,6
500	900	6,3	66	474	483	0,7000	2,0	1,9
<i>550</i>	400	195,2	51	352	383	0,0070	40,0	0,6
<i>550</i>	450	110,8	56	380	428	0,0140	22,0	0,7
<i>550</i>	500	86,0	58	392	430	0,0215	16,0	0,6
<i>550</i>	520	68,3	58	393	434	0,0280	14,0	0,8
<i>550</i>	550	38,4	66	406	437	0,0615	8,5	1,0
<i>550</i>	580	36,9	66	418	456	0,0540	7,0	0,7
<i>550</i>	580	32,2	53	405	449	0,0700	6,5	0,8
<i>550</i>	580	32,0	70	413	449	0,0730	6,5	0,9
<i>550</i>	580	30,8	58	412	454	0,0825	6,5	0,9
<i>550</i>	580	28,8	72	412	444	0,0830	6,5	1,0
<i>550</i>	580	27,9	66	415	445	0,0915	6,5	1,0
<i>550</i>	580	26,5	66	405	444	0,0970	6,0	1,0
<i>550</i>	580	25,5	68	411	442	0,0995	6,0	1,0
<i>550</i>	590	28,2	66	413	443	0,0905	5,5	0,9
<i>550</i>	590	23,7	68	412	445	0,1050	5,5	0,9
<i>550</i>	590	30,2	51	408	453	0,0765	6,5	0,9
<i>550</i>	650	10,9	66	421	455	0,2650	2,5	1,1
<i>550</i>	650	10,5	64	431	460	0,2850	2,5	1,2
<i>550</i>	650	9,5	70	431	464	0,2650	2,0	1,1
580	400	30,8				0,0530	5,0	0,6
580	400	30,4				0,0595	5,5	0,6
580	450	21,5				0,0950		
580	450	18,8				0,1050	3,5	0,6
580	500	11,7				0,1850	2,5	0,7
<i>590</i>	350	20,1	70	352	415	0,1000	4,5	0,7
<i>590</i>	400	13,0	72	378	427	0,1700	2,0	0,6
<i>590</i>	450	7,4	73	394	440	0,3250	0,3	0,7
<i>590</i>	500	4,8	75	409	448	0,5750	0,4	0,8
<i>590</i>	650	0,3	77	424	445	16,5000	0,1	1,3

b) W 300								
T in °C	σ in MPa	t_B in h	Z in %	H_B in HV 10	H_C in HV 10	$\dot{\epsilon}_{min}$ in % ^{h-1}	$t_{\dot{\epsilon}_{min}}$ in h	$\epsilon_{\dot{\epsilon}_{min}}$ in %
Kriechversuche bei konstanter Spannung sowie variierender Temperatur								
545	500	98,7	66	399	443	0,0195	20,0	0,7
550	500	86,0	56	392	430	0,0210	18,0	0,7
560	500	37,2	68	402	451	0,0590	7,5	0,8
575	500	12,0	72	405	449	0,2100	2,5	0,9
580	500	11,7		393	432	0,1850	2,5	0,7
590	500	4,8	75	409	448	0,5750	0,4	0,8
525	590	136,7	41	413	450	0,0150	31,0	0,9
538	590	67,8	44	411	457	0,0300	15,0	0,9
550	590	23,7	70	412	445	0,1050	5,5	0,9
550	590	28,2	66	413	443	0,0905	5,5	0,9
550	590	30,2	51	408	453	0,0765	6,5	0,9
563	590	11,5	58	420	458	0,2100	2,5	0,9
575	590	2,6	62	424	457	1,1800	0,6	1,2
600	590	0,5	70	417	451	7,0000	0,1	1,2
Kriechversuche mit unterschiedlichem Ausgangsgefüge								
500	800	56,5			45	0,0530	14,0	1,3
500	800	20,4			44	0,1160	5,0	1,0
450	800					0,0012	380,0	0,8
450	800	758,0				0,0022	130,0	0,9
400	800					0,00035		
400	800					0,00040		

c) W 360								
T in °C	σ in MPa	t_B in h	Z in %	H_B in HV 10	H_C in HV 10	$\dot{\epsilon}_{min}$ in % ^{h-1}	$t_{\dot{\epsilon}_{min}}$ in h	$\epsilon_{\dot{\epsilon}_{min}}$ in %
Kriechversuche bei konstanter Temperatur sowie variierender Spannung								
590	280	316,3	77	299	353	0,0145	57,0	1,2
590	400	78,7	75	352	403	0,0410	13,5	0,7
590	400	73,9	77	387	412	0,0415	14,5	0,7
590	460	47,6		387	423	0,0565	7,0	0,6
590	500	30,8	66	399	451	0,0820	4,5	0,5
590	500	40,3	66	397	447	0,0625	5,5	0,4
590	500	33,8	66	421	449	0,0720	4,5	0,5
590	600	18,0	51	433	481	0,1300	3,0	0,5
590	650	10,5	36	471	496	0,2000	1,6	0,5
590	650	11,2	39	454	498	0,1900	2,0	0,6
590	700	7,8	28	494	513	0,2600	1,5	0,6
Kriechversuche bei konstanter Spannung sowie variierender Temperatur								
550	600	219,9		430	478	0,0090	29,0	0,4
560	600	124,3	44	425	475	0,0165	17,0	0,5
570	600	71,6	46	424	481	0,0295	11,0	0,5
580	600	38,3	51	428	472	0,0560	5,0	0,5
590	600	18,0	51	433	481	0,1300	3,0	0,5

d) QRO 90 S								
T in °C	σ in MPa	t_B in h	Z in %	H _B in HV 10	H _C in HV 10	$\dot{\epsilon}_{min}$ in %h ⁻¹	$t_{\dot{\epsilon}_{min}}$ in h	$\epsilon_{\dot{\epsilon}_{min}}$ in %
Kriechversuche bei konstanter Temperatur sowie variierender Spannung								
590	400	250,0	66	341	386	0,0078	46,0	0,6
590	550	81,5	51	404	462	0,0240	14,0	0,6
590	600	54,2	36	425	472	0,0355	11,0	0,7
590	650	40,2	16	449	494	0,0455	8,0	0,7
590	650	38,5	22			0,0495	8,0	0,7
590	670	30,3	25	454	498	0,0615	6,5	0,7
590	690	25,3	19			0,0740	5,0	0,6
590	700	20,1	35	462	506	0,0950	4,0	0,7
590	718	18,9	13			0,0950	4,0	0,7
590	750	14,5	33	483	524	0,1250	2,8	0,8
Kriechversuche bei konstanter Spannung sowie variierender Temperatur								
550	700	271,5	3	464	503	0,0059	69,0	0,7
560	700	153,3	22			0,0111	31,0	0,6
560	700	155,0	10	453	505	0,0113	33,0	0,7
570	700	77,6	31	443	503	0,0250	16,0	0,8
580	700	43,8	25			0,0425	9,0	0,7
580	700	38,0	22	464	508	0,0525	6,5	0,7
590	700	20,1	35			0,0985	4,5	0,8

Bei den noch nicht veröffentlichten Kriechversuchen handelt es sich ausschließlich um Versuche die am W 300 bei einer konstanten Temperatur von 500°C in einem Spannungsbereich von 750–900 MPa sowie bei 580 C in einem Spannungsbereich von 400–500 MPa und bei einer konstanten Spannung von 500 MPa in einem Temperaturbereich von 545–590 °C durchgeführt wurden.

Wie man anhand aller Versuche in Tabelle 6.1.2 erkennen kann, tritt die minimale Dehnrates $\dot{\epsilon}_{min}$ bei ca. 1 % der technischen Dehnung auf. Zeitlich gesehen, kommt es sehr oft zu einem Auftreten von $\dot{\epsilon}_{min}$ bei ca. einem Fünftel der Bruchzeit.

In Abb. 6.1.2 ist ein Kurzzeitkriechversuch dargestellt, der am W 300 bei einer Temperatur von 550 °C und einer Spannung von 580 MPa durchgeführt wurde. Dabei kam es nach ca. 27 h zum Bruch. Im Unterschied zu den anderen Kriechversuchen wurde hier zusätzlich zu der bei Kriechversuchen üblichen Messung der Dehnung über die Zeit, auch die Querkontraktion über die Zeit gemessen. Dabei stellte sich heraus, dass sich die Probe nicht langsam über einen größeren Zeitraum einschnürt, sondern erst gegen Ende des Versuchs.

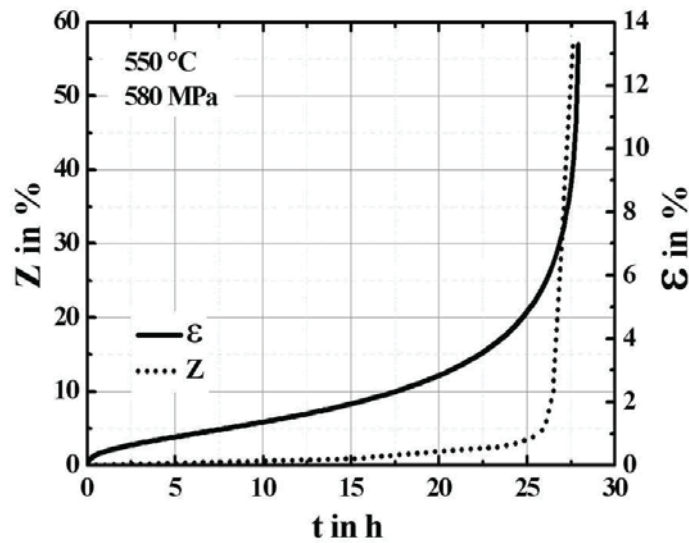
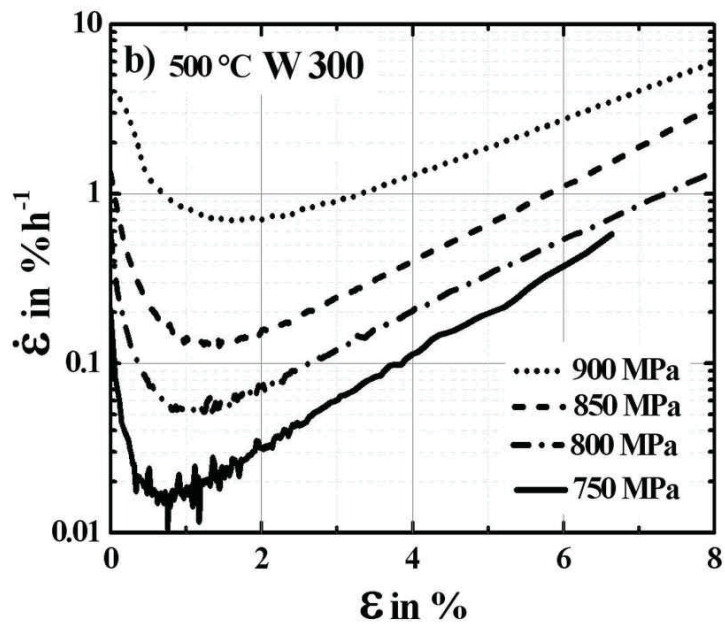
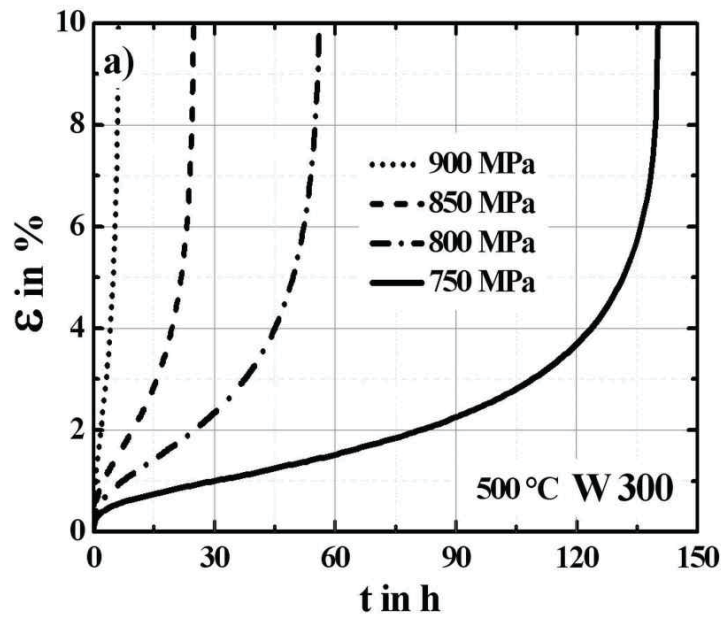


Abb. 6.1.2 Kurzzeitkriechkurve des W 300 bei einer Temperatur von 590 °C und einer Spannung von 580 MPa, wobei die Dehnung (ϵ) sowie die Querkontraktion (Z) über die Zeit aufgetragen wurde.

In weitere Folge werden die noch nicht veröffentlichten Kurzzeitkriechversuche des W 300 in Abb. 6.1.3 bis Abb. 6.1.6 präsentiert. In Abb. 6.1.3 sind Kurzzeitkriechversuche des W 300 bei einer Temperatur von 500 °C und einem Spannungsbereich von 750–900 MPa dargestellt. Anhand von Abb. 6.1.3 a erkennt man, dass die Dehnungswerte um die statische Anfangsdehnung korrigiert wurden, somit ist in den Diagrammen nur die reine Kriechdehnung über die Zeit dargestellt. Wie man in Abb. 6.1.3 b sieht, endet der primäre Kriechbereich bei ca. 1 % der technischen Kriechdehnung. Ein sekundärer, so genannter „steady-state“ Kriechbereich, stellt sich nicht ein, dahingegen kommt es zur Ausbildung eines Dehnratenminimums $\dot{\epsilon}_{min}$. Nach dem Erreichen von $\dot{\epsilon}_{min}$ kommt es zu einer starken Zunahme der Dehnrates ($\dot{\epsilon}$) mit steigender Dehnung (ϵ). Dieser Sachverhalt konnte bei allen untersuchten Spannungen festgestellt werden. Zusätzlich verschiebt sich das Auftreten von $\dot{\epsilon}_{min}$ mit niedrigeren Spannungen zu ebenfalls niedrigeren Dehnungen (ϵ). In Abb. 6.1.3 c ist $\dot{\epsilon}_{min}$ als Funktion der Kriechspannung (σ_c) in doppellogarithmischer Form aufgetragen. Daraus lässt sich ein linearer Verlauf abschätzen, aus dessen Steigung sich wiederum ein Spannungsexponent von n gleich 20 errechnen lässt.



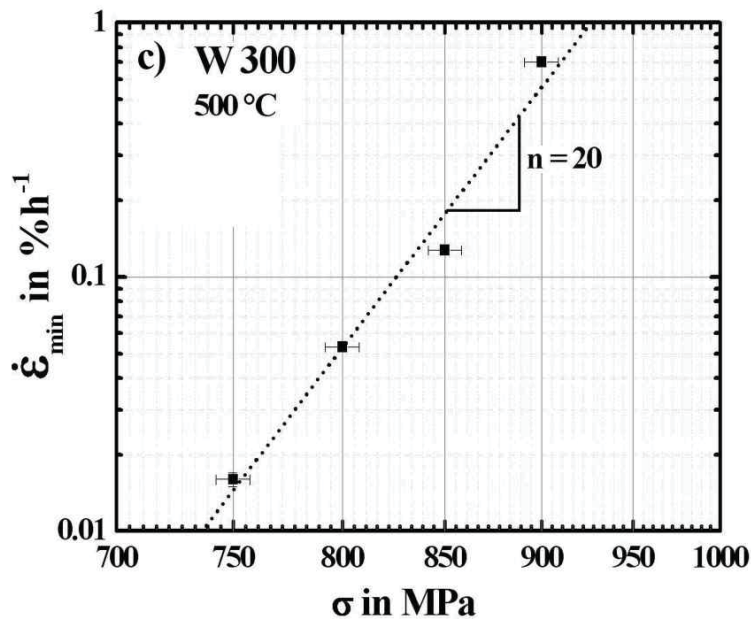
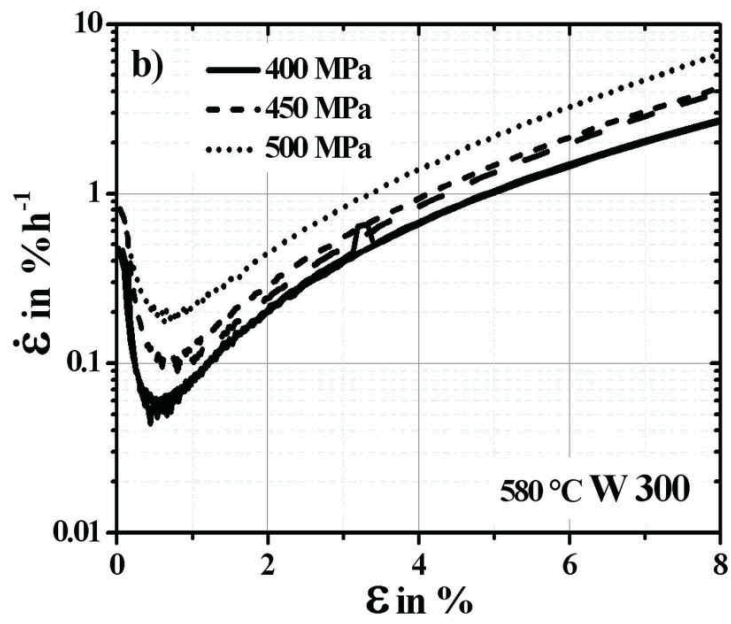
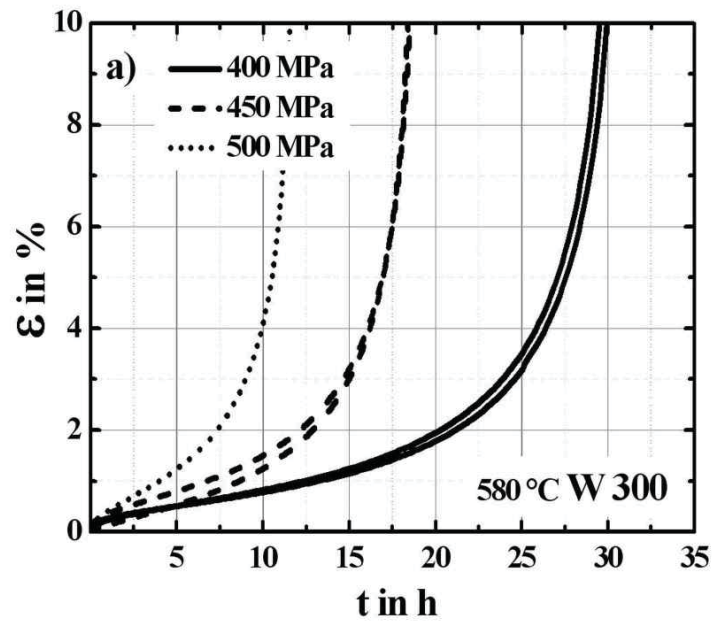


Abb. 6.1.3 Kurzzeitkriechkurven des W 300 bei einer konstanten Temperatur von 500°C: a) Dehnung (\mathcal{E}) über die Zeit (t). b) Dehnrates ($\dot{\mathcal{E}}$) über die Dehnung (\mathcal{E}). c) minimale Dehnrates ($\dot{\mathcal{E}}_{min}$) über die Spannung (σ_c).

In Abb. 6.1.4 sind die Kurzzeitkriechversuche des W 300 bei einer Temperatur von 580 °C und in einem Spannungsbereich von 400–500 MPa dargestellt, wobei in Abb. 6.1.4 a wiederum die Kriechdehnung über die Zeit aufgetragen ist. In Abb. 6.1.4 b zeigt sich das gleiche Kriechverhalten wie vorhin. Der primäre Kriechbereich endet nun zwar etwas früher, bei ca. 0.6 % der technischen Kriechdehnung, aber ein sekundärer „steady-state“ Kriechbereich tritt ebenso nicht ein. Wie bei Abb. 6.1.3 kommt es zur Ausbildung eines Dehnratesminimums $\dot{\mathcal{E}}_{min}$. Nach dem Erreichen von $\dot{\mathcal{E}}_{min}$ kommt es wiederum zu einer starken Zunahme der Dehnrates mit steigender Dehnung. Ebenso verschiebt sich $\dot{\mathcal{E}}_{min}$ mit niedrigeren Spannungen zu niedrigeren Dehnungen, wobei aber diesmal die Stärke dieses Effekts nicht so ausgeprägt ist als in Abb. 6.1.3 b. In Abb. 6.1.4 c ist $\dot{\mathcal{E}}_{min}$ als Funktion der Kriechspannung (σ_c) in doppellogarithmischer Form aufgetragen. Daraus lässt sich ein Spannungsexponent n von 5.3 errechnen.



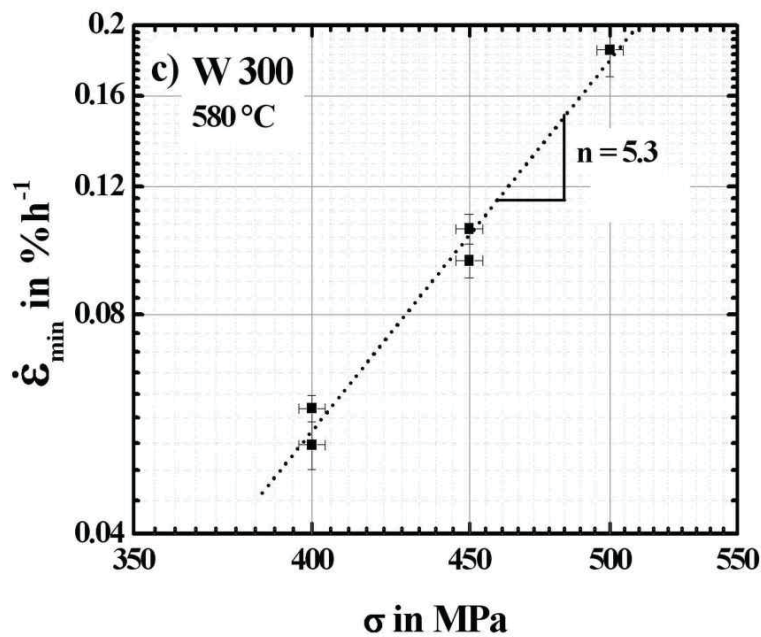
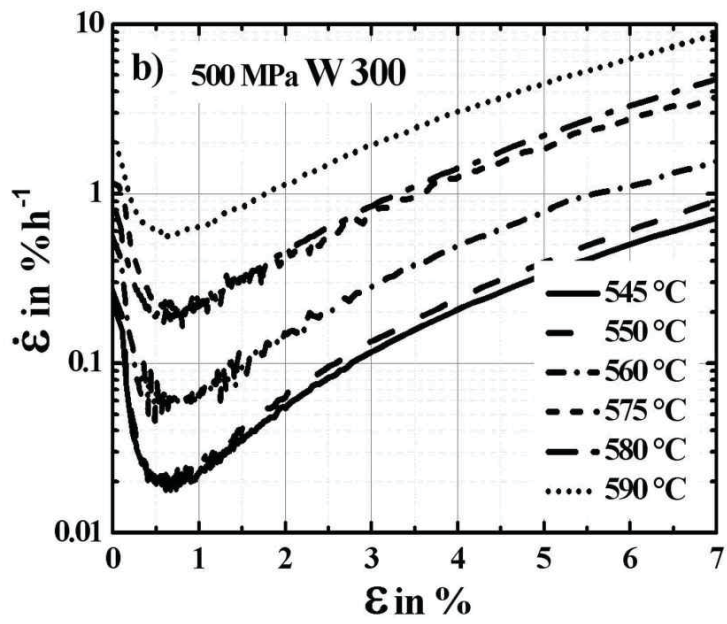
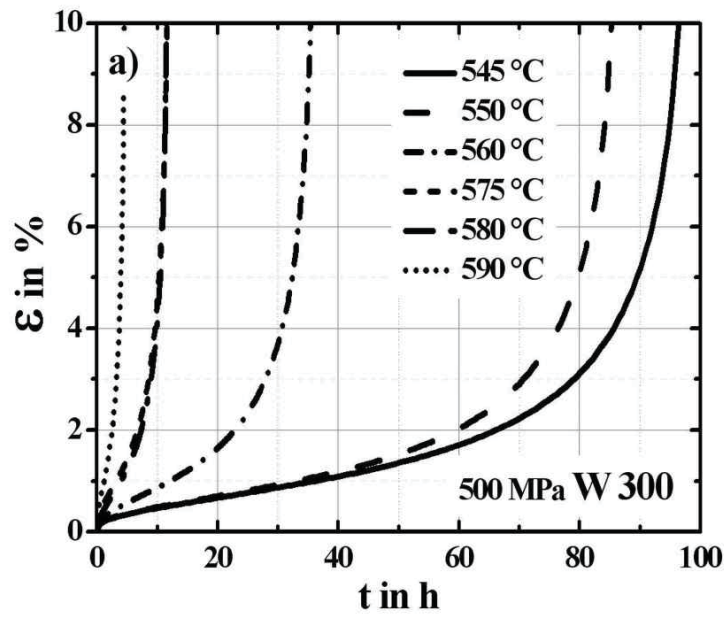


Abb. 6.1.4 Kurzzeitkriechkurven des W 300 bei einer konstanten Temperatur von 580°C: a) Dehnung (\mathcal{E}) über die Zeit (t). b) Dehnrates ($\dot{\mathcal{E}}$) über die Dehnung (\mathcal{E}). c) minimale Dehnrates ($\dot{\mathcal{E}}_{min}$) über die Spannung (σ_c).

In Abb. 6.1.5 sind die Kurzzeitkriechversuche des W 300, diesmal aber bei einer Spannung von 500 MPa für einen Temperaturbereich von 545–590 C, dargestellt wobei in Abb. 6.1.5 a ebenso wieder die Kriechdehnung über die Zeit aufgetragen ist. In Abb. 6.1.5 b zeigt sich, dass der primäre Kriechbereich wiederum bei ca. 0.6 % der technischen Kriechdehnung endet. Ein „steady-state“ Kriechbereich stellt sich wie gewohnt nicht ein. Wie vorhin kommt es zur Ausbildung eines Dehnratesminimums $\dot{\mathcal{E}}_{min}$. Nach dem Erreichen von $\dot{\mathcal{E}}_{min}$ kommt es zu der üblichen starken Zunahme der Dehnrates ($\dot{\mathcal{E}}$) mit steigender Dehnung (\mathcal{E}). Zu einer Verschiebung der Dehnung bei der $\dot{\mathcal{E}}_{min}$ auftritt, also $\mathcal{E}_{\dot{\mathcal{E}}_{min}}$, mit steigender Temperatur kommt es nicht. In Abb. 6.1.5 c ist $\dot{\mathcal{E}}_{min}$ als Funktion der inversen Kriechtemperatur (T^{-1}) in einfacher logarithmischer Form aufgetragen. Daraus lässt sich eine Gerade mit negativer Steigung abschätzen, aus deren Steigung sich wiederum die Aktivierungsenergie des vorherrschenden Kriechprozesses (Q_c), in der Höhe von ca. 450 kJmol⁻¹ berechnen lässt.



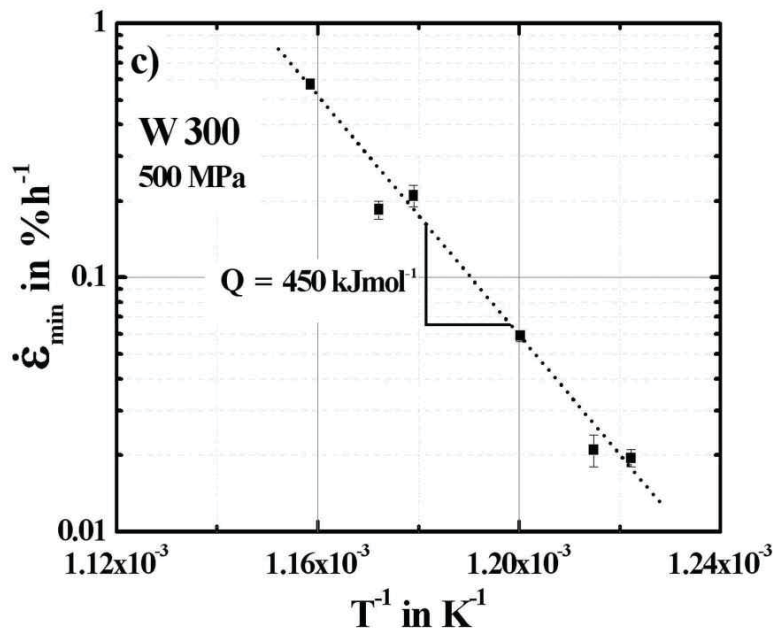


Abb. 6.1.5 Kurzzeitkriechkurven des W 300 bei einer konstanten Spannung von 500 MPa: a) Dehnung (\mathcal{E}) über die Zeit (t). b) Dehnrates ($\dot{\mathcal{E}}$) über die Dehnung (\mathcal{E}). c) minimale Dehnrates ($\dot{\mathcal{E}}_{min}$) über die inverse Temperatur (T^{-1}).

In Tabelle 6.1.3 sind nun nochmals für alle in dieser Arbeit durchgeführten Kriechversuche die ermittelten Spannungsexponenten (n), die Aktivierungsenergien (Q_c), und deren von der Spannung, Temperatur sowie Mikrostruktur abhängigen Vorfaktoren (A und B) angegeben.

Tabelle 6.1.3 Zusammenfassung aller Spannungsexponenten (n) und Aktivierungsenergien (Q_c). Jene Ergebnisse die in der Tabelle in kursiver Schrift dargestellt sind wurden bereits veröffentlicht.

W 300					
T in °C	σ_c in MPa	n	lgA_c(s,T)	Q_c kJmol⁻¹	lnB_c(s,σ)
500	750 – 900	20,0	-59		
<i>550</i>	400 – 650	7,6	-22		
<i>580</i>	400 – 500	5,1	-15		
<i>590</i>	350 – 500	4,9	-14		
525 – 563	<i>590</i>			401	56
545 – 590	500			450	62
W 360					
<i>590</i>	400 – 700	3,3	-10		
550 – 590	<i>600</i>			393	53
QRO 90 S					
<i>590</i>	550 – 750	5,5	-17		
550 – 590	<i>700</i>			398	53

Man erkennt recht deutlich, dass sowohl niedrigere Kriechtemperaturen als auch höhere Spannungen zu einem Anstieg des Spannungsexponenten führen. In einem vergleichbaren Temperatur und Spannungsbereich, bei 590°C und zwischen 350–750MPa, zeigt der W 300 einen Spannungsexponenten von n ca. 4.9, der W 360 zeigt ein n von ca. 3.3 und der QRO 90 S zeigt einen n -Wert von ca. 5.5. Die Aktivierungsenergie liegt bei allen drei Warmarbeitsstählen bei ca. 400 kJmol⁻¹.

In Abb. 6.1.6 sind die Kriechkurvenverläufe aller drei untersuchter Warmarbeitsstähle gegenübergestellt, wie sie sich bei einer Temperatur von 590 °C und bei einer Spannung von 400 MPa ergeben haben.

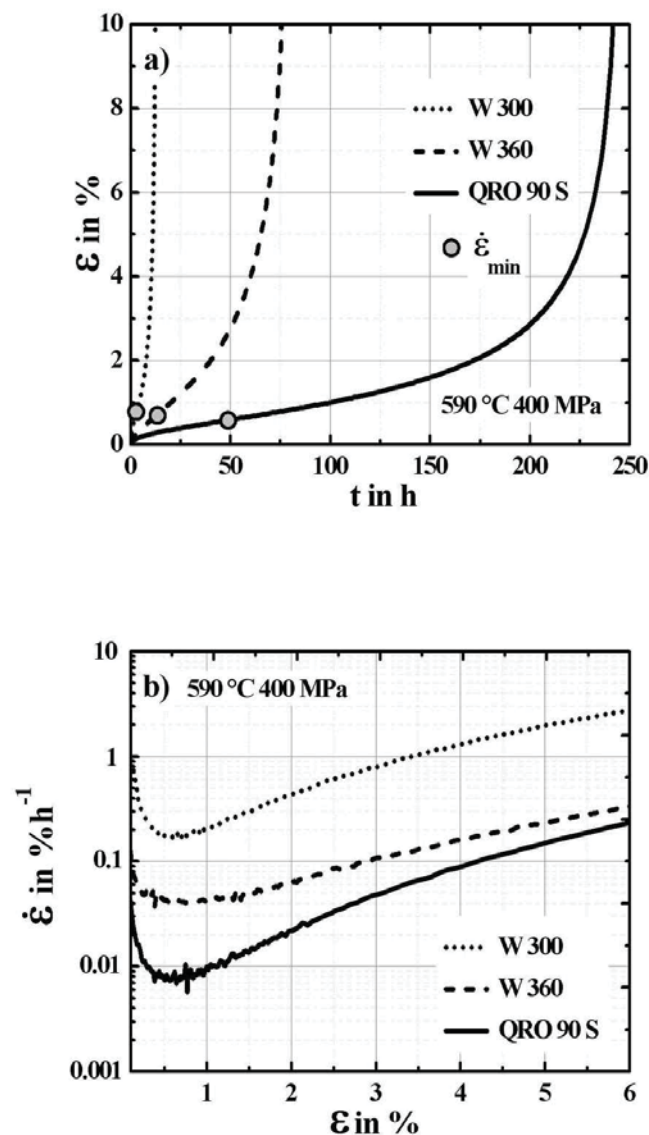
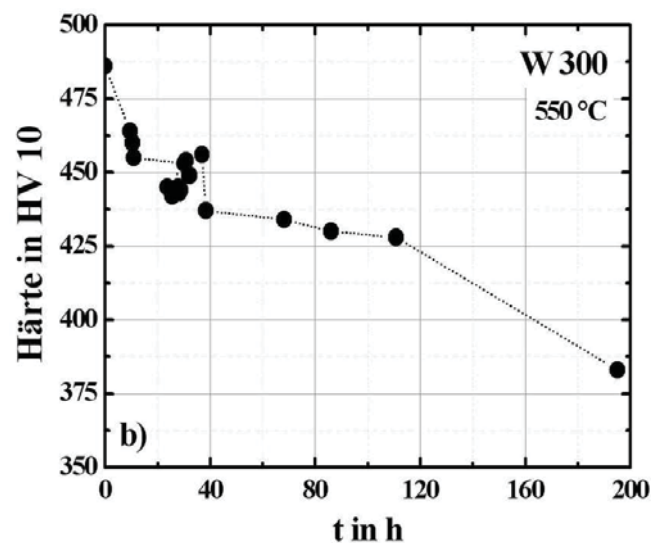
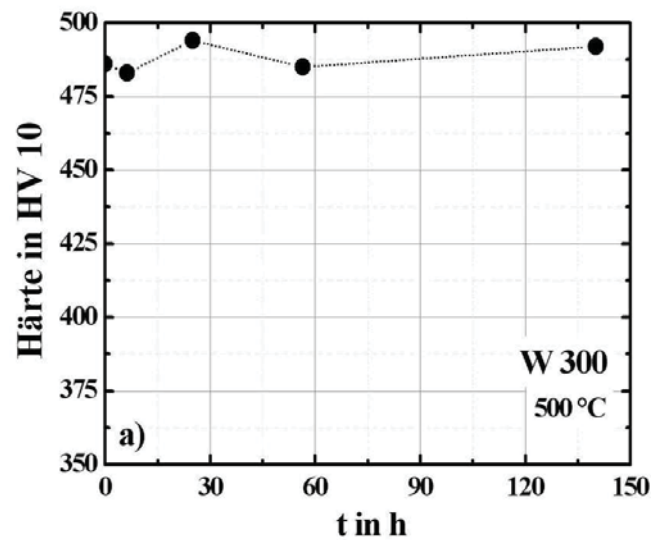


Abb. 6.1.6 Vergleich der Ergebnisse der Kurzzeitkriechversuche der Warmarbeitsstähle W 300, W 360 und QRO 90 S bei einer Temperatur von 590 °C und einer Spannung von 400 MPa.

Man erkennt sehr deutlich, dass der QRO 90 S bei den gegebenen Bedingungen die besten Kriecheigenschaften, gefolgt vom W 360, aufweist. Um die Ursachen für dieses Verhalten zu finden wurden an diesen Kriechproben, Mikrostrukturuntersuchungen im Kriechbereich beim Dehnratenminimum sowie im spannungsfreien Probenkopf, der nur der Kriechtemperatur bis t_B ausgesetzt war, als auch im Kriechbereich beim Kriechbruch, durchgeführt. Diese Resultate sind in [27, 29] sowie im folgenden Ergebnisteil angeführt.

6.1.3 Erweichungsversuche

Bei den in Abb. 6.1.7 gezeigten Diagrammen ist die Härte der Warmarbeitsstähle W 300 und W 360, ausgehend von der Härte der angelassenen Probe bei der Zeit $t = 0$, bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen.



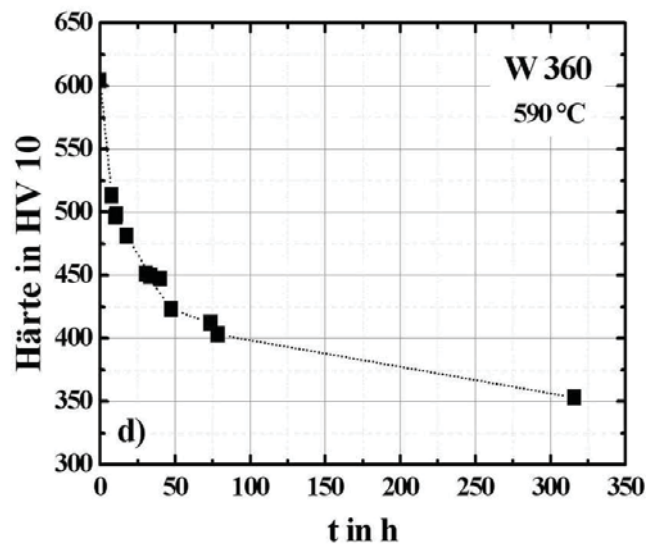
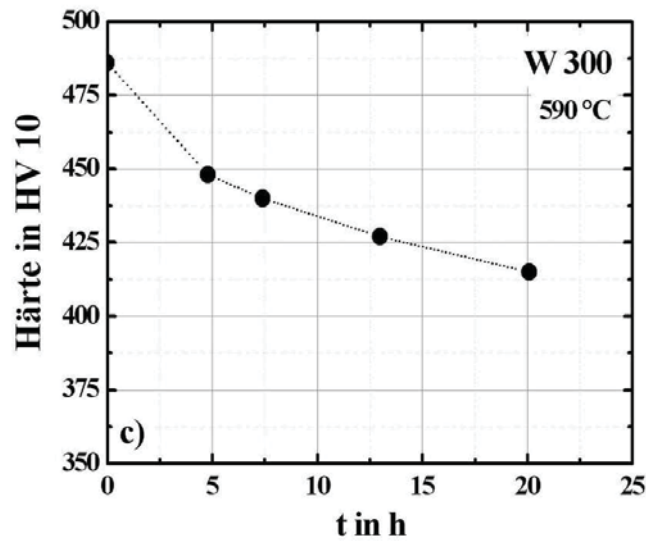


Abb. 6.1.7 Veränderung der Härte bei einer bestimmten Glühtemperatur über die Zeit. Geglüht wurde der angelassene Ausgangszustand: a) W 300 bei 500 °C. b) W 300 bei 550 °C. c) W 300 bei 590 °C. d) W 360 bei 590 °C.

In Abb. 6.1.7 a erkennt man, dass sich beim W 300 im angegebenen Messzeitraum von 140 h keine Erweichung des Gefüges einstellt. Gänzlich anders sieht es für den gleichen Werkstoff schon bei einer Glühtemperatur von 550 °C aus, hier kommt es zu signifikanten Härteeinbußen mit zunehmender Zeit, wie in Abb. 6.1.7 b deutlich zu sehen ist. In Abb. 6.1.7 c und d sowie in [29] sind die Härteabfälle aller drei untersuchten Warmarbeitsstähle bei einer Temperatur von 590 °C dargestellt. Wobei im vergleichbaren Zeitraum der W 360, ausgehend von seiner sehr hohen Anfangshärte, den stärksten Härteabfall aller drei untersuchten Warmarbeitsstähle erleidet. Der QRO 90 S, der von allen

untersuchten Warmarbeitsstählen die geringste Anfangshärte aufweist, zeigt den geringsten Härteverlust mit zunehmender Zeit.

6.1.4 Kriechbruchanalyse

In Abb. 6.1.8 bis Abb. 6.1.10 sind die Kriechbrüche aller drei Warmarbeitsstähle dargestellt, zu denen es am Ende der jeweiligen Kriechversuche, die bei einer Temperatur von 590 °C und bei einer Spannung von 400 MPa durchgeführt wurden, gekommen ist.

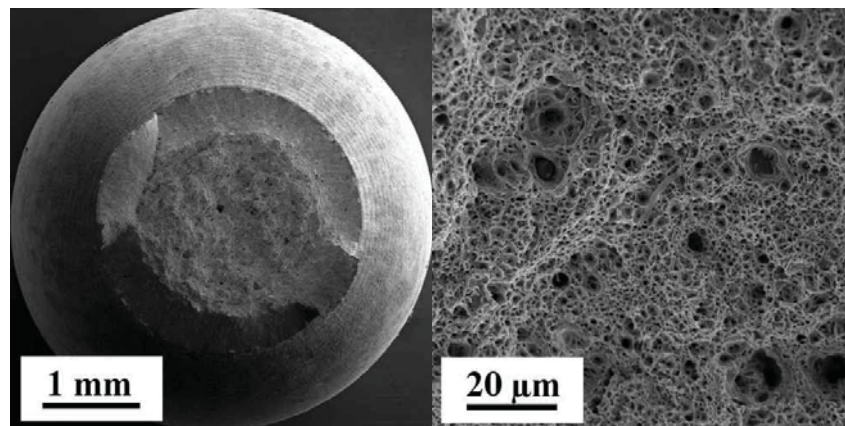


Abb. 6.1.8 REM Bruchbildaufnahmen: Duktiler Kriechbruch des W 300 nach 13 h bei einer Temperatur von 590 °C und bei einer Spannung von 400 MPa. Die Brucheinschränkung beträgt 70 %. Das linke Bild zeigt einen typischen „cup-cone“-Bruch. Das rechte Bild zeigt eine starke Vergrößerung der Probenmitte des rechten Bildes. Es lässt sich eine für duktile Brüche typische Wabenstruktur erkennen.

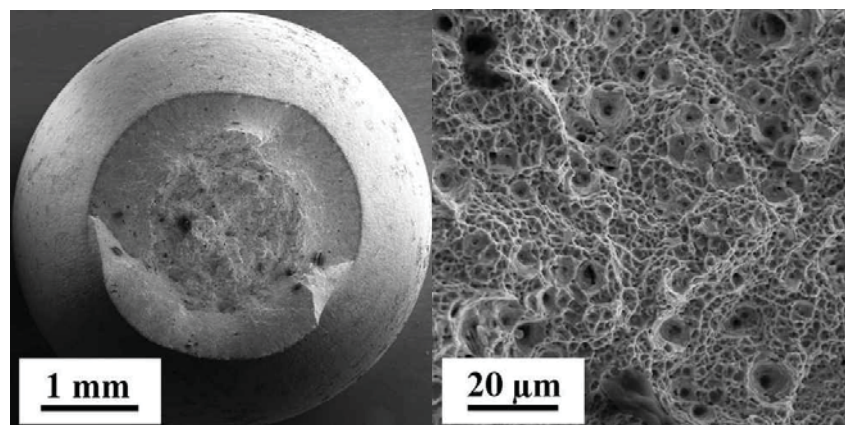


Abb. 6.1.9 REM Bruchbildaufnahmen: Duktiler Kriechbruch des W 360 nach 79 h bei einer Temperatur von 590 °C und bei einer Spannung von 400 MPa. Die Brucheinschränkung beträgt 75 %. Das linke Bild zeigt einen typischen „cup-cone“-Bruch. Das rechte Bild zeigt eine starke Vergrößerung der Probenmitte des rechten Bildes.

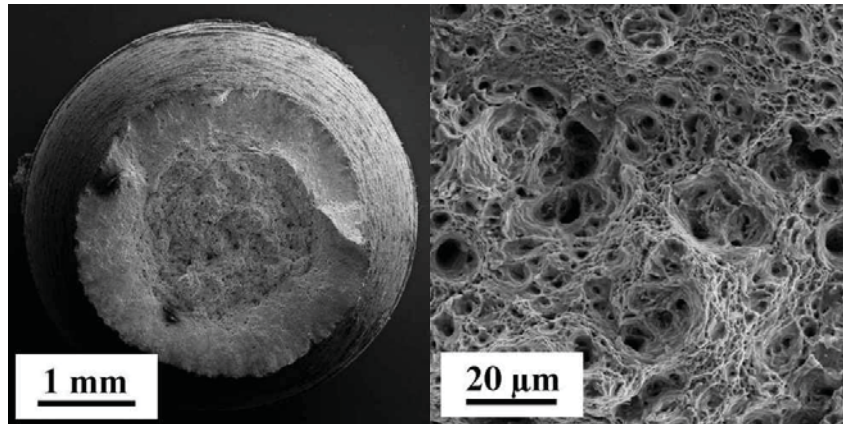


Abb. 6.1.10 REM Bruchbildaufnahmen: Duktiler Kriechbruch des QRO 90 S nach 250 h bei einer Temperatur von 590 °C sowie bei einer Spannung von 400 MPa. Die Brucheinschnürung beträgt 66 %. Das linke Bild zeigt einen typischen „cup-cone“-Bruch. Das rechte Bild zeigt eine starke Vergrößerung der Probenmitte des rechten Bildes. Es lässt sich eine für duktile Brüche typische Wabenstruktur erkennen.

Dabei konnte bei allen drei Warmarbeitsstählen eine ähnliche Bruchform festgestellt werden. Bei allen drei Stählen zeigt sich eine duktile Bruchform, der eine erhebliche Verformung und somit auch Einschnürung vorhergeht. Zu sehen sind jeweils Scherlippen im Randbereich des Bruchs sowie eine Struktur bestehend aus feinen Waben im Bruchinneren. Der QRO 90 S weist die geringste Einschnürung von allen drei untersuchten Warmarbeitsstählen auf.

6.2 Thermo-Calc

Um eine ungefähre Einschätzung darüber zu erhalten mit welchen Karbidphasen man in den angelassenen Zuständen (diese Zustände stellen die Ausgangszustände vor der Durchführung jeglicher mechanischer Tests dar) der zu untersuchenden *Cr Mo V*-Warmarbeitsstähle zu rechnen hat, wurden Thermo-Calc-Berechnungen durchgeführt. Die Berechnungen der Karbidphasen erfolgte, wie bei Thermo-Calc üblich, für das thermodynamische Gleichgewicht, und zwar für die jeweilige werkstoffspezifische Austenitisierungstemperatur sowie für die in dieser Arbeit verwendete Anlassstemperatur von 600 °C. Wie man aus Tabelle 6.2.1 erkennen kann, befinden sich die Warmarbeitsstähle W 360 und QRO 90 S bei ihren Austenitisierungstemperaturen, im Unterschied zum W 300, in einem Zweiphasengebiet, wobei in beiden Fällen noch ein kleiner Anteil an vanadiumreichem *MC* Karbid vorhanden ist. Bei der Berechnung der auftretenden Phasen im angelassenen Zustand in diesen beiden Warmarbeitsstählen wurden jene Atome, welche bei der Austenitisierungstemperatur noch in Karbiden gebunden waren, abgezogen.

Wie man in Tabelle 6.2.1 erkennen kann, sind nach dem Anlassprozess des W 300, abgesehen von der ferritischen Matrixphase, noch Karbidphasen vom Typ *MC*, *M₇C₃* und *M₂₃C₆* vorhanden, wobei Letztere mit 6.4 m.% den mit Abstand größten Anteil an den

ausgeschiedenen Karbidphasen ausmacht. Neben der Karbidphase $M_{23}C_6$, die mit 7.5 m.% im W 360 vorkommt, befinden sich auch noch die Karbidphasen MC und M_6C mit jeweils ca. 1 m.% in diesem Warmarbeitsstahl. Beim QRO 90 S hingegen treten die Karbidphasen $M_{23}C_6$ mit 2.7 m.%, M_6C mit 1.3 m.% sowie MC mit 1 m.% in der ferritischen Matrix auf.

Tabelle 6.2.1 Zusammenfassung der Thermo-Calc-Berechnungen bezüglich der möglichen auftretenden Phasen sowie deren chemische Zusammensetzungen für die Warmarbeitsstähle W 300, W 360 und QRO 90 S bei Austenitisierungs- und Anlasstemperatur. Die Werte in der linken Tabellenhälfte sind in Massenprozent (m.%) und in der rechten Tabellenhälfte in Atomprozent (a.%) angegeben.

W 300																
Zusammensetzung in Massenprozent (m.%)									Zusammensetzung in Atomprozent (a.%)							
nach dem Austenitisieren bei 1020 °C									nach dem Austenitisieren bei 1020 °C							
Phase	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Summe	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Summe
$\gamma - Fe$	92.19	0.40	0.97	0.31	4.76	1.06	0.31	100.00	90.06	1.82	1.88	0.31	4.99	0.60	0.33	100
nach dem Anlassen bei 600 °C									nach dem Anlassen bei 600 °C							
$\alpha - Fe$	96.79	0.00	1.04	0.30	1.70	0.07	0.04	93.15	95.76	0.00	2.05	0.30	1.81	0.04	0.04	92.04
MC	0.01	16.00	0.00	0.03	1.87	12.04	69.73	0.39	0.01	46.53	0.00	0.00	1.26	4.38	47.81	0.62
$M_{23}C_6$	31.61	5.17	0.00	0.44	48.02	14.74	0.01	6.41	27.19	20.68	0.00	0.38	44.36	7.38	0.01	7.28
M_7C_3	14.86	8.90	0.00	1.11	70.41	0.45	4.27	0.04	10.77	30.00	0.00	0.82	54.82	0.19	3.39	0.06
W 360																
nach dem Austenitisieren bei 1050 °C									nach dem Austenitisieren bei 1050 °C							
Phase	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Summe	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Summe
$\gamma - Fe$	91.79	0.50	0.20	0.23	4.24	2.62	0.41	99.93	90.63	2.30	0.39	0.23	4.50	1.51	0.44	99.91
MC	0.76	14.08	0.00	0.00	4.50	29.93	50.72	0.07	0.53	45.44	0.00	0.00	3.35	12.09	38.59	0.09
nach dem Anlassen bei 600 °C									nach dem Anlassen bei 600 °C							
$\alpha - Fe$	97.92	0.00	0.22	0.24	1.16	0.44	0.03	90.98	97.79	0.00	0.44	0.24	1.24	0.26	0.03	89.94
MC	0.01	14.49	0.00	0.02	0.69	31.49	53.29	0.70	0.01	46.50	0.00	0.01	0.51	12.65	40.32	1.00
$M_{23}C_6$	33.50	5.06	0.00	0.02	42.29	18.95	0.00	7.46	29.52	20.73	0.00	0.02	40.02	9.72	0.00	8.34
M_6C	25.67	2.48	0.00	0.00	2.43	68.47	0.94	0.86	31.81	14.29	0.00	0.00	3.23	49.39	1.28	0.69
QRO 90 S																
nach dem Austenitisieren bei 1060 °C									nach dem Austenitisieren bei 1060 °C							
Phase	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Summe	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Summe
$\gamma - Fe$	93.56	0.32	0.26	0.64	2.44	2.16	0.62	99.62	92.84	1.48	0.51	0.65	2.60	1.25	0.67	99.44
MC	0.65	14.51	0.00	0.02	2.85	23.24	58.72	0.38	0.44	45.25	0.00	0.01	2.05	9.07	43.17	0.56
nach dem Anlassen bei 600 °C									nach dem Anlassen bei 600 °C							
$\alpha - Fe$	97.28	0.00	0.27	0.65	1.29	0.45	0.04	94.94	97.12	0.00	0.54	0.66	1.38	0.26	0.04	94.39
MC	0.00	14.57	0.00	0.04	0.68	29.93	54.77	1.03	0.00	46.41	0.00	0.03	0.50	11.93	41.13	1.50
$M_{23}C_6$	31.96	5.06	0.00	0.53	43.57	18.88	0.00	2.69	28.08	20.67	0.00	0.47	41.12	9.66	0.00	3.03
M_6C	25.55	2.48	0.00	0.00	2.55	68.31	1.11	1.34	31.62	14.27	0.00	0.00	3.39	49.21	1.51	1.08

Den in Summe größten Anteil an Karbidphasen weist der W 360 mit ca. 9 m.%, gefolgt vom W 300 mit ca. 7 m.% und dem QRO 90 S mit ca. 5 m.% auf. Wie man aus Tabelle 6.2.1 deutlich erkennen kann, enthält das MC Karbid in erster Linie das Legierungselement Vanadium sowie eine größere Mengen am Legierungselement Molybdän, aber kein Eisen. Das $M_{23}C_6$ Karbid enthält hingegen in der Regel große Mengen an Chrom und Eisen. Dies gilt auch für das M_7C_3 Karbid, wobei der Anteil an Chrom aber hier nochmals deutlich höher ist als im $M_{23}C_6$. M_6C besteht größten Teils aus Molybdän und Eisen. Silizium befindet sich ausschließlich und Mangan nahezu in der ferritischen Matrix.

Da Thermo-Calc-Berechnungen nur für das thermodynamische Gleichgewicht gelten, wird es in den realen Ausgangsgefügen, die nur eine endliche Zeit auf Anlasstemperatur angelassen werden, zum Auftreten von Vorstufen, wie dies bereits in Kap. 3.4 besprochen wurde, der in Tabelle 6.2.1 aufgelisteten Karbidphasen kommen.

6.3 Mikrostrukturuntersuchungen

Im folgenden Unterkapitel werden ausschließlich jene Untersuchungen genauer präsentiert die noch nicht publiziert wurden.

Tabelle 6.3.1 Zusammenfassung aller mikrostrukturell untersuchten Proben. In dieser Tabelle sind folgende Daten angeführt: Probenbezeichnung, die durchlaufene Wärmebehandlung vor den mechanischen Tests (WBH), Kriechspannung (σ_c), Kriechtemperatur (T), Zeit bei der die minimale Dehnrade eintritt ($t_{\dot{\epsilon}_{min}}$), Bruchzeit (t_B), Glühzeit (t_G), Bruchdehnung (Z), minimale Dehnrade ($\dot{\epsilon}_{min}$), Härte, die Versetzungsdichte (ρ), Latten- bzw. Plattenabstand (L_A) sowie die ehemalige Austenitkorngröße (D_{KG}). Jene Ergebnisse die in der Tabelle in kursiver Schrift dargestellt sind wurden bereits veröffentlicht.

Probenbezeichnung: WG bedeutet weichgeglühtes Gefüge, GH bedeutet gehärtetes Gefüge, I bedeutet angelassenes Ausgangsgefüge, II bedeutet Gefüge im Kriechbereich bei $\dot{\epsilon}_{min}$, III bedeutet geblühtes Gefüge bei t_B , IV bedeutet Gefüge im Kriechbereich bei t_B .

Probe	WBH	σ_c in MPa	T in °C	$t_{\dot{\epsilon}_{min}}$ in h	t_B in h	t_G in h	Z in %	$\dot{\epsilon}_{min}$ in %h ⁻¹	Härte in HV 10	ρ in m ⁻²	L_A in nm	D_{KG} in μ m
W 300 WG									160			10
W 300 GH	I1								707			
<i>W 300 I</i>	<i>IIa</i>								<i>486</i>	<i>6.4x10¹⁴</i>	<i>140</i>	
<i>W 300 II a</i>	<i>IIa</i>	400	590	2				0,170	451	4.5x10 ¹⁴	160	
W 300 III a	I1a		590			13			427	2.3x10 ¹⁴	240	
<i>W 300 IV a</i>	<i>IIa</i>	400	590		13		72	0,170	378	1.2x10 ¹⁴	270	
W 300 IIIb	I1a	400	550	40				0,010	437	2.6x10 ¹⁴	200	
W 300 III b	I1a		550			195			383	1.7x10 ¹⁴	310	
<i>W 300 IV b</i>	<i>IIa</i>	400	550		195		49	0,010	352	9.3x10 ¹³	450	
W 360 WG									167			18
W 360 GH	III1								754			
<i>W 360 I</i>	<i>IIIa</i>								604	4.6x10 ¹⁴	200	
<i>W 360 II</i>	<i>IIIa</i>	400	590	14				0,040	474	3.4x10 ¹⁴	240	
W 360 III	II1a		590			79			403	2.5x10 ¹⁴	280	
<i>W 360 IV</i>	<i>IIIa</i>	400	590		79		75	0,040	352	1.2x10 ¹⁴	300	
QRO 90 S WG									189			5
QRO 90 S GH	III1								575	1x10 ¹⁵		
<i>QRO 90 S I</i>	<i>IIIa</i>								550	4.5x10 ¹⁴	200	
<i>QRO 90 S II</i>	<i>IIIa</i>	400	590	46				0,008	470	4x10 ¹⁴	210	
<i>QRO 90 S III</i>	<i>IIIa</i>		590			250			386	1.1x10 ¹⁴	330	
<i>QRO 90 S IV</i>	<i>IIIa</i>	400	590		250		66	0,008	341	9x10 ¹³	400	

Die folgenden Ergebnisse stehen in einem engen thematischen Zusammenhang mit den bereits Veröffentlichten, mit der Ausnahme der gleich zu Beginn Gezeigten. Hierbei handelt es sich um Gefügeanalysen des gehärteten Zustandes aller drei untersuchter Warmarbeitsstähle. Aufgrund des engen thematischen Zusammenhangs sind in Tabelle 6.3.1 nochmals alle mikrostrukturell untersuchten Probenzustände, die während dieser Arbeit untersucht wurden, zusammengefasst. Ausgenommen sind lediglich wiederum jene Resultate die in [28] veröffentlicht wurden und sich mit dem Unterschied von bainitischen zu vollmartensitischen Gefügen auf das Kurzzeitkriechverhalten befassen, da an diesen Probenzuständen eine gänzlich andere und somit nicht vergleichbare Wärmebehandlung (*WBH* I2c und I3c siehe Tabelle 5.1.2) vorgenommen wurde.

Zusätzlich sind in Tabelle 6.3.1 noch weitere Informationen, die Mikrostruktur des jeweiligen untersuchten Probenzustand betreffend, wie z.B. der ehemalige durchschnittliche Austenitkorndurchmesser (D_{KG}), der durchschnittliche Martensitlattenabstand (L_A), die durchschnittliche Versetzungsdichte (ρ), die Härte des jeweiligen Probenzustandes sowie aus informativen Gründen kriechrelevante Ergebnisse dargestellt.

6.3.1 Mikrostrukturuntersuchung am gehärteten Zustand

Dieses Unterkapitel beschreibt mikrostrukturelle Untersuchungen an den gehärteten Zuständen der Warmarbeitsstähle W 300 (nach *WBH* I1), W 360 (nach *WBH* III1) und QRO 90 S (nach *WBH* III1), wobei *LM*, *REM* sowie *TEM* zum Einsatz kamen.

Abb. 6.3.1 a zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des W 300, wobei in diesem Bild die ehemaligen Austenitkorngrenzen sehr gut zu erkennen sind. In Abb. 6.3.1 b, bei der es sich um eine rasterelektronische Aufnahme (aufgenommen mit Sekundärelektronen (*SE*)) handelt, sieht man ein ehemaliges Austenitkorn mit einem Durchmesser von ca. 10 μm , in dessen Mitte sich noch einige kleine, nicht vollständig aufgelöste Weichglühkarbide befinden.

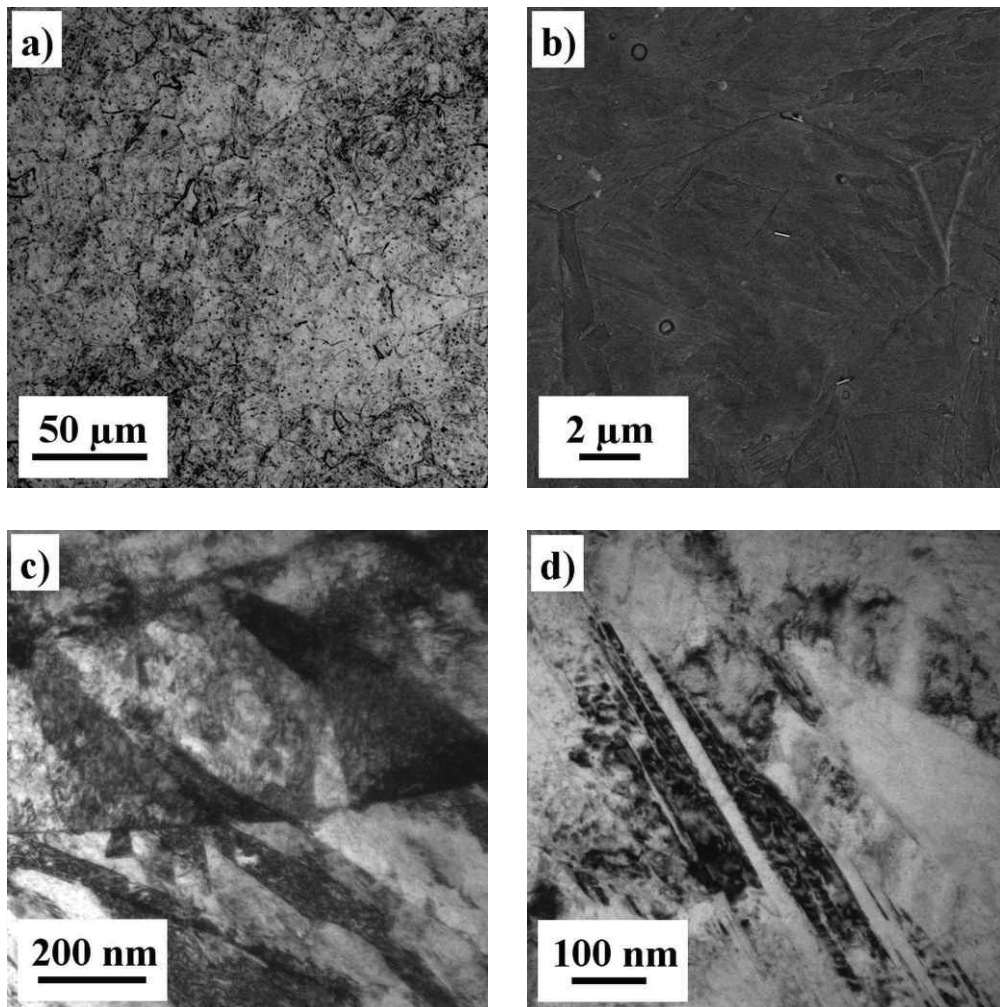


Abb. 6.3.1 Gefügebilder des gehärteten W 300: a) LIM: Die ehemaligen Austenitkorngrenzen sind sichtbar. b) REM: Ehemaliges Austenitkorn mit vereinzelt, vermutlich nicht zur Gänze aufgelösten Weichglühkarbiden. c) TEM: Martensitlatten und Martensitplatten ausgehend von einer ehemaligen Austenitkorngrenze. d) TEM: Plattenmartensit mit Zwillingsstruktur.

Des Weiteren lässt sich anhand des Oberflächenreliefs schon die martensitische Latten- und Plattenstruktur erkennen. Martensitlatten sowie Martensitplatten, die von einer ehemaligen Austenitkorngrenze bzw. einer Blockkorngrenze ausgehen, sind deutlich im Hellfeldbild in Abb. 6.3.1 c zu erkennen. Abbildung 6.3.1 d zeigt ebenfalls eine TEM Aufnahme. In dieser Aufnahme lässt sich der hier in diesem Probenbereich vorherrschende Plattenmartensit gut anhand der typischen Zwillingsstruktur erkennen. Selbstanlasskarbide konnten im gehärteten Zustand des W 300 nicht gefunden werden.

Das gehärtete Gefüge des W 360 mit der WBH III1 ist in Abb. 6.3.2 dargestellt. In der LM Aufnahme lassen sich die ehemaligen Austenitkörner deutlich erkennen (Abb. 6.3.2 a).

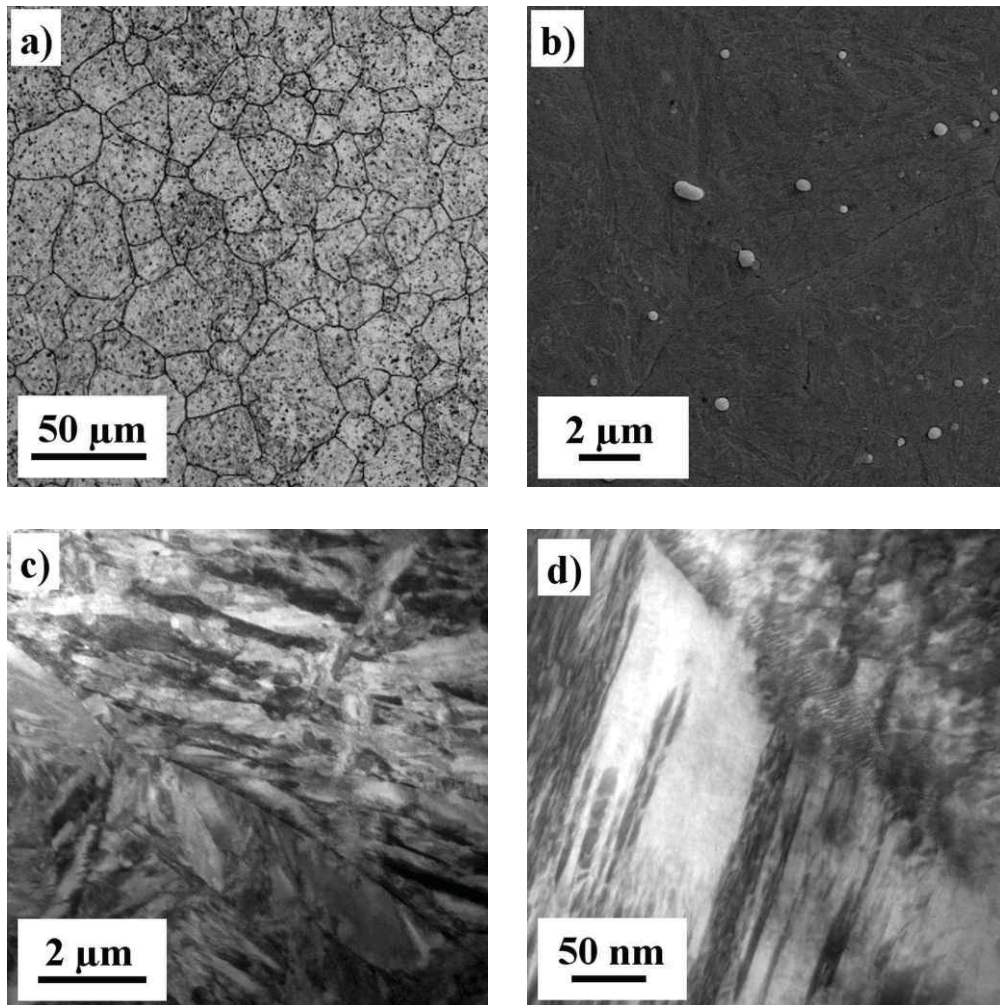


Abb. 6.3.2 Gefügebilder des gehärteten W 360: a) LIMI: Ehemaligen Austenitkorngrenzen sind deutlich zu erkennen. b) REM: Nicht aufgelöste Weichglühkarbide. c) TEM: Martensitlatten und Martensitplatten sowie der Tripelpunkt eines ehemaligen Austenitkorns. d) TEM: Plattenmartensit mit Zwillingsstruktur.

Wie die *SE-REM* Aufnahme verdeutlicht, handelt es sich bei den im *LM* noch schwach zu erkennenden schwarzen Punkten um nicht gänzlich aufgelöste Weichglühkarbide. Ebenso lässt sich in dieser Aufnahme (Abb. 6.3.2 b) ein nicht mit Karbiden belegter Tripelpunkt von ehemaligen Austenitkörnern erkennen. Die *TEM* Aufnahme in Abb. 6.3.2 c zeigt, dass dieser Werkstoff, wie auch alle anderen in dieser Arbeit untersuchten Warmarbeitsstähle, sowohl Latten- als auch Plattenmartensit enthält. Die große Martensitplatte in der Bildmitte ist aus Zwillingsmartensit aufgebaut, wie eine Vergrößerung dieses Plattenbereichs in Abb. 6.3.2 d zeigt, während im oberen Bildbereich von Abb. 6.3.2 c eindeutig Martensitlatten zu erkennen sind. Ebenso wie beim W 300 sind auch im Gefüge des W 360 keine Selbstanlasskarbide zu erkennen.

In Abb. 6.3.3 ist der gehärtete Zustand des QRO 90 S (*WBH III1*) dargestellt. Im Unterschied zu den vorherigen *LM*- und *REM* Aufnahmen der Warmarbeitsstähle W 300 und W 360 kann man im gehärteten Gefüge des QRO 90 S keine ehemaligen Austenitkorngrenzen sehen (Abb. 6.3.3 a und b). Dennoch lassen sich Bereiche nachweisen, die entweder von Plattenmartensit oder von Lattenmartensit beherrscht sind (Abb. 6.3.3 b). Ebenso wenig zeigen sich in den *REM* Aufnahmen des QRO 90 S Überreste von Weichglühkarbiden.

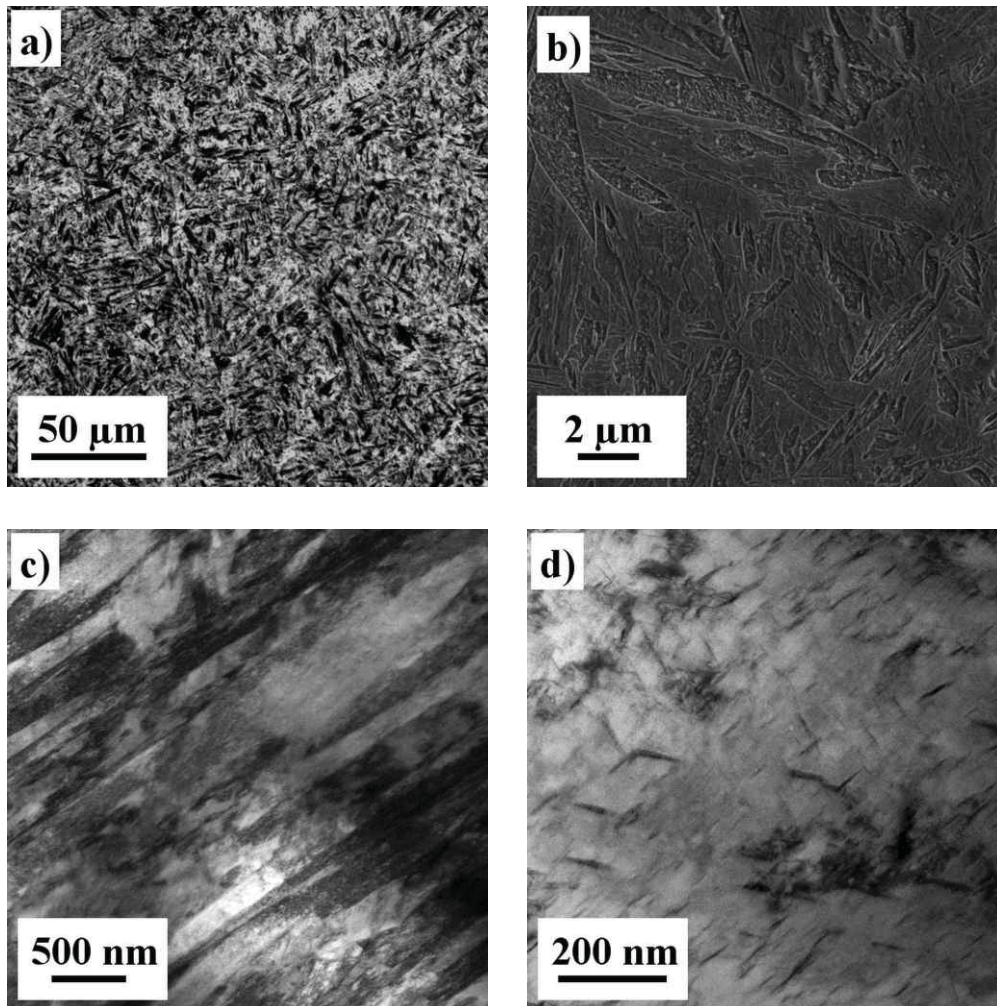


Abb. 6.3.3 Gefügebilder des gehärteten W 360: a) *LM*: Ehemalige Austenitkorngrenzen sind nicht erkennbar. b) *REM*: Struktur aus Latten- und Plattenmartensit. Martensitplatten mit vielen kleinen Karbiden erkennbar. c) *TEM*: Lattenmartensit. d) *TEM*: Selbstanlasskarbide vom Typ $Fe_{2,4}C$ (ϵ -Karbonid), sowie teilweise Fe_3C Karbide.

Abbildung 6.3.3 c zeigt eine *TEM* Aufnahme eines Bereichs in dem ausschließlich Martensitlatten zu erkennen sind, während in Abb. 6.3.3 d ein vergrößerter Bereich innerhalb einer Martensitplatte dargestellt ist. In diesem Bereich (Abb. 6.3.3) lassen sich nadel- bis plattenförmige Karbide in einer großen Anzahl erkennen. Bei diesen Karbiden handelt es sich um Karbide vom Typ an $Fe_{2,4}C$ sowie Fe_3C , die aufgrund eines Selbstanlasseffektes im Martensit entstanden sind.

6.3.2 Ergänzende Mikrostrukturuntersuchungen

Kapitel 6.3.2 fasst mikrostrukturelle Untersuchungsergebnisse zusammen, welche die bereits publizierten Ergebnisse vervollständigen und eine weiterführende Diskussion ermöglichen.

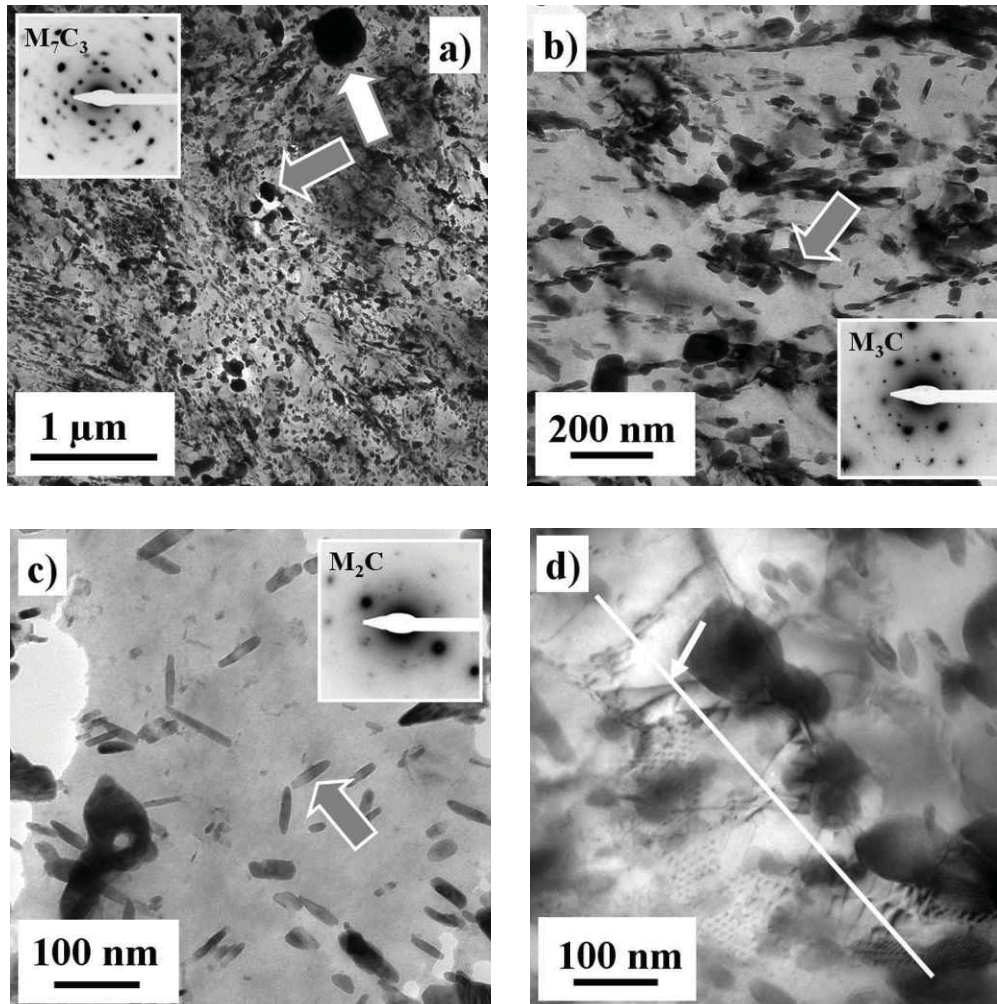


Abb. 6.3.4 TEM Gefügebilder der Probe W 300 III a, die bei 590 °C für 13 h geglüht wurde (siehe Tabelle 6.3.1): a) Übersichtsaufnahme: Eine hohe Dichte an vergrößerten Karbiden ist erkennbar. Der weiße Pfeil zeigt ein M_7C_3 Karbid, zu dem auch das Beugungsbild gehört. Der graue Pfeil zeigt ein eingeformtes M_3C Karbid. Die durchschnittliche Lattenbreite beträgt 240 nm. b) Dekorierter und von Auflösung betroffene ehemalige Martensitlatten sind erkennbar. Der graue Pfeil zeigt ein M_3C Karbid zu dem auch das Beugungsbild gehört. c) Eine größere Anzahl an M_2C Karbiden ist erkennbar (grauer Pfeil und dazugehöriges Beugungsbild). d) Versetzungen: Die mittlere Versetzungsdichte beträgt $2.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Die weiße Linie zeigt die Bestimmung der Versetzungsdichte mit der Linienschnittmethode. Der weiße kleine Pfeil zeigt einen von vielen Schnittpunkten der Linie mit einer Versetzung.

Die in Abb. 6.3.4 und 5 gezeigten *TEM* Aufnahmen des W 300 und des W 360 ergänzen die in [27] präsentierten Resultate um einen weiteren Zustand, nämlich um den der rein thermischen Auslagerung auf Bruchzeit. Abbildung 6.3.6 bis 8 zeigen zusätzlich untersuchte Zustände sowie detailliertere Ergebnisse zu der in [30] publizierte Arbeit. Abschließend wird mit Abb. 6.3.9 noch ein weiteres Resultat zu den in [29] bereits veröffentlichten Daten präsentiert.

Die in Abb. 6.3.4 und 5 gezeigten transmissionselektronenmikroskopischen Hellfeld- und Dunkelfeldbilder sowie Beugungsbilder stellen die Probenzustände W 300 IIIa und W 360 III der Werkstoffe W 300 sowie W 360 dar. Sie zeigen das Gefüge dieser Werkstoffe im spannungsfreien und daher rein thermisch belasteten Kriechprobenkopf.

Die Temperatur mit der die Proben gegläht wurden entspricht der Kriechtemperatur, welche in diesem Fall 590 °C betrug. Die Belastungsdauer ergab sich aufgrund der Zeit bis zum Bruch (t_B) der Kriechprobe, die beim W 300 13 h und beim W 360 79 h betrug. Wie man in Abb. 6.3.4 a anhand der gezeigten *TEM* Übersichtsaufnahme erkennen kann, hat die 13 stündige Glühbehandlung bei einer Temperatur von 590 °C, am angelassenen Ausgangsgefüge des W 300, zu einer starken Vergrößerung der Matrix sowie der Karbide und zu einer zusätzlichen Eiformung geführt. Ebenso hat sich die durchschnittliche Lattenbreite von 140 nm auf 240 nm, im Vergleich zum Ausgangszustand, erhöht. Der weiße Pfeil in dieser Abbildung zeigt ein ca. 400 nm großes M_7C_3 Karbid. Ebenso ist das Beugungsbild dieses Karbids zu sehen. Der graue Pfeil hingegen zeigt ein eingeformtes M_3C Karbid. Vornehmlich finden diese Eiformungen an den Martensitplatten- bzw. Martensitlattengrenzen statt. Bei dem in Abb. 6.3.4 b mit einem grauen Pfeil markierten Karbid handelt es sich um ein plattenförmiges, nicht eingeformtes M_3C Karbid, das sich innerhalb einer ehemaligen Martensitplatte befindet. Das zum M_3C Karbid gehörende Beugungsbild wird ebenso in dieser Abbildung gezeigt. Abbildung 6.3.4 c zeigt eine große Anzahl an vergrößerten sowie zigarrenförmigen M_2C Karbiden inklusive deren Beugungsbild. Die Bestimmung der durchschnittlichen Versetzungsdichte erfolgte anhand der bereits erklärten Linienschnittmethode. Die weiße Linie in Abb. 6.3.4 d symbolisiert das Verfahren dieser Methode, wobei der kleine weiße Pfeil einen von vielen Schnittpunkten, einer möglichen und zufällig orientierten Linie, mit einer Versetzung darstellt. Die ermittelte durchschnittliche Versetzungsdichte ergab einen Wert von $2.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

Abbildung 6.3.5 zeigt *TEM* Gefügebilder des Warmarbeitsstahls W 360. Die hierfür verwendete Probe wurde für 79 h, dies repräsentiert t_B , bei einer Temperatur von 590 °C, welche auch der Kriechtemperatur entspricht, gegläht. Anhand von Abb. 6.3.5 a zeigt sich, dass die M_3C Karbide des W 360 größere Platten bilden als die des W 300. Diese Karbidplatten befinden sich sowohl an den Latten- bzw. Plattengrenzen, als auch im Inneren. Der durchschnittliche Lattenabstand dieses Gefüges beträgt 280 nm. Die Dunkelfeldaufnahme in Abb. 6.3.5 b wurde mit dem im Beugungsbild von Abb. 6.3.5 a mit einem kleinen weißen Pfeil markierten Beugungsreflex, der einem M_3C Karbid zuzuordnen ist, aufgenommen. In

Abbildung 6.3.5 c ist eine große Anzahl an sehr feinen M_2C Karbiden zu sehen. Deren dazugehöriges Beugungsbild ist ebenfalls in dieser Abbildung gezeigt. Einige Versetzungen die sich innerhalb größerer plattenförmiger M_3C Karbide befinden sind in Abb. 6.3.4 d zu erkennen. Die durchschnittliche Versetzungsdichte dieses Gefüges beträgt $2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

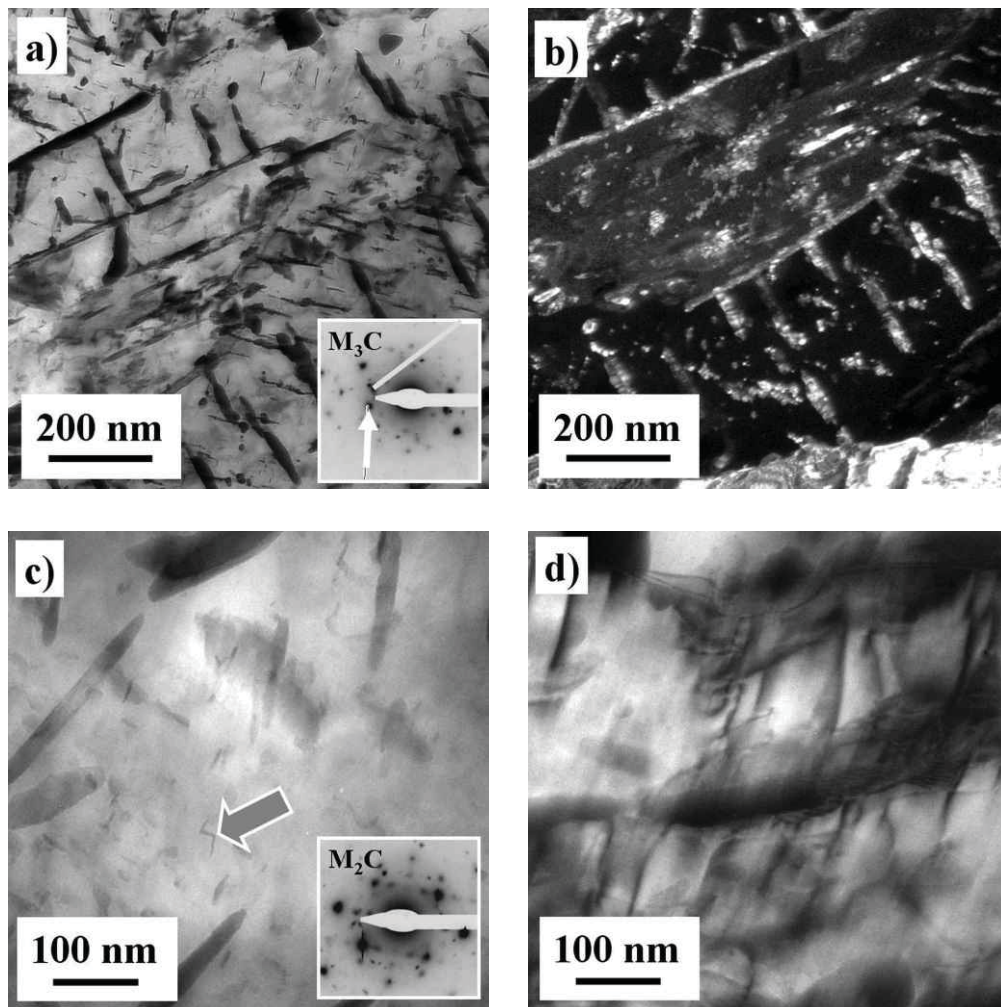


Abb. 6.3.5 TEM Gefügebilder der Probe W 360 III, die bei $590 \text{ }^\circ\text{C}$ für 79 h Stunden gegläht wurde (siehe Tabelle 6.3.1): a) Auftreten von M_3C Karbiden an den Martensitplattengrenzen sowie in den Platten. Der durchschnittliche Lattenabstand beträgt 280 nm. b) Dunkelfeldaufnahme von (a). Der Pfeil im in (a) enthaltenen Beugungsbild gibt den verwendeten Karbidreflex an. c) Eine größere Anzahl an sehr feinen M_2C Karbiden ist erkennbar (grauer Pfeil und dazugehöriges Beugungsbild). d) Versetzungen: Die mittlere Versetzungsdichte beträgt $2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

Die Abbildungen 6.3.6 bis 8, wurden ebenfalls ausschließlich mit dem TEM aufgenommen. Sie stellen zusätzliche bzw. detailliertere Gefügestände im Sinne einer Erweiterung der bereits in [30] veröffentlichten Untersuchungsergebnisse dar. In dieser Arbeit ging es darum,

das Kurzzeitkriechverhalten des W 300 bei einer Temperatur von 550°C und bei einer Spannung von 400 MPa zu untersuchen und dieses über die Veränderungen der Mikrostruktur erklären zu können. Abbildung 6.3.6 stellt einen zusätzlich untersuchten Probenzustand (W 300 IIb), im Kriechbereich und bei Erreichen der minimalen Dehnrate nach ca. 40 h Kriechzeit, dar. Abbildung 6.3.7 zeigt wiederum einen zusätzlichen, auf Bruchzeit und bei Kriechtemperatur geglähten Gefügestand im spannungsfreien Probenkopf (W 300 IIIb).

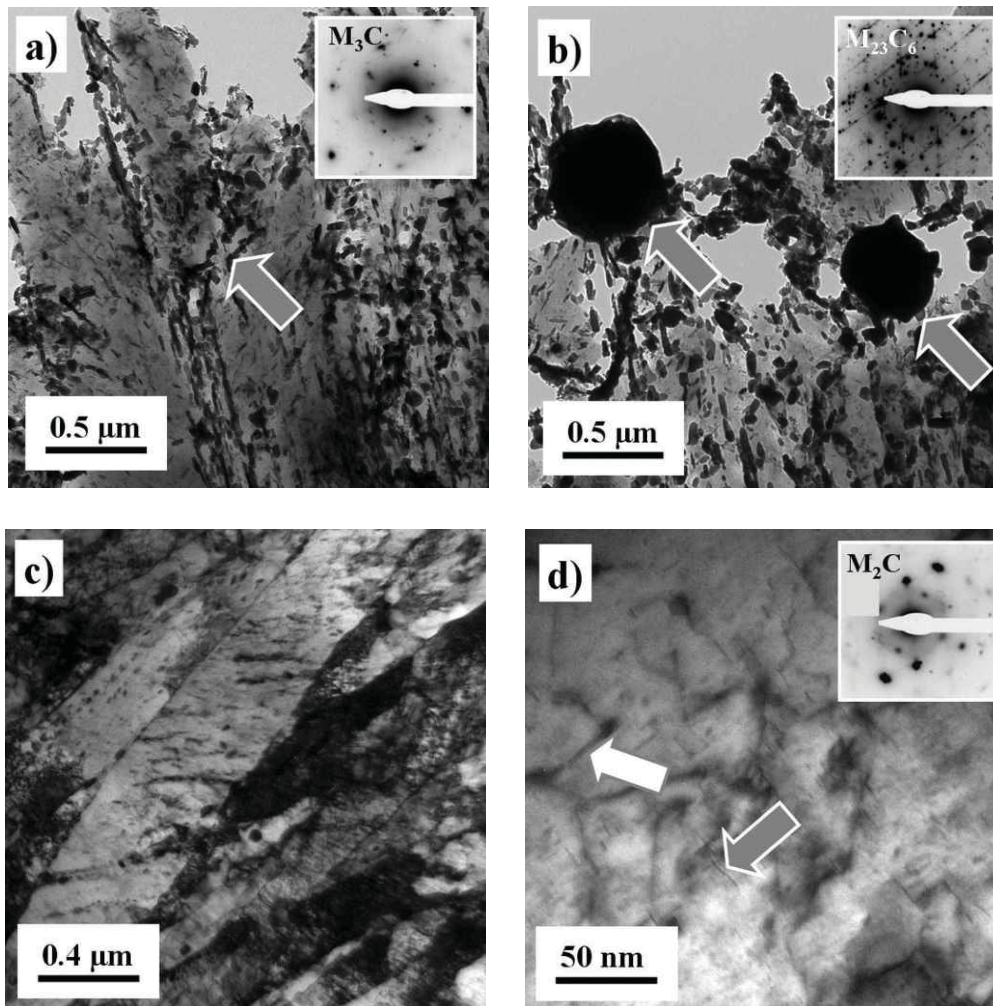


Abb. 6.3.6 TEM Gefügebilder der Probe W 300 II b, nach einer Kriechzeit von 40 h bei einer Kriechtemperatur von 550 °C und einer Spannung von 400 MPa (siehe Tabelle 6.3.1): a) Übersichtsaufnahme: Eingeformte M_3C Karbide (grauer Pfeil) an den Martensitplattengrenzen sowie in den Platten. Das Beugungsbild gehört zu den M_3C Karbiden. b) Auftreten großer $M_{23}C_6$ Karbide (graue Pfeile) inklusive deren Beugungsbild. c) Es sind Martensitplatten und Martensitlatten erkennbar. Der durchschnittliche Latten-(Platten)-Abstand beträgt 200 nm. d) Einige sehr feine M_2C Karbide (grauer Pfeil) sind umgeben von Versetzungen (weißer Pfeil): Die Versetzungsdichte beträgt $2.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Das Beugungsbild gehört zu den M_2C Karbiden.

Abschließend ist in Abb. 6.3.8 noch das Gefüge im Kriechbereich beim Bruch dargestellt (Zustand: W 300 IVb).

Abbildung 6.3.6a zeigt eine *TEM* Überblicksaufnahme der gekrochenen Mikrostruktur im Probenzustand W 300 IIb. Man erkennt, dass sich nach einer Kriechzeit von 40 h bereits eine Vergrößerung der Karbide, im Vergleich zum Ausgangszustand (W 300 I gezeigt in [30]), eingestellt hat. Die größeren sowie bereits eingeformten M_3C Karbide, markiert durch einen grauen Pfeil, sind vornehmlich an den Martensitlatten- und Martensitplattengrenzen anzutreffen. Das Beugungsbild in dieser Abbildung gehört ebenfalls zu diesen markierten M_3C Karbiden.

In Abb. 6.3.6 b sind zwei über $0.5 \mu\text{m}$ große $M_{23}C_6$ Karbide, welche durch die grauen Pfeile gekennzeichnet sind, inklusive deren Beugungsbild dargestellt. Die $M_{23}C_6$ Karbidichte, wie sie in Abb. 6.3.6 b zu sehen ist, ist nicht repräsentativ für diesen Probenzustand. Abbildung 6.3.6 c zeigt mehrere große Martensitplatten sowie vereinzelt Martensitlatten, deren durchschnittlicher Abstand 200 nm beträgt. Versetzungen, welche durch einen weißen Pfeil gekennzeichnet sind und die vermutlich in Wechselwirkung mit den sehr feinen M_2C Karbiden (siehe grauer Pfeil in Abbildung) stehen, werden in Abb. 6.3.6 d gezeigt. Das zu den M_2C Karbiden korrespondierende Beugungsbild ist ebenso in diese Abbildung eingefügt. Die durchschnittliche Versetzungsdichte in diesem Zustand beträgt $2.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

Abbildung 6.3.7 a zeigt eine *TEM* Aufnahme vom Probenzustand W 300 IIIb. Dieser Gefügezustand wurde nach einer Glühdauer von 200 h bei einer Temperatur von $550 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. In dieser Aufnahme ist eine Martensitplatte, inklusive der sich im Inneren dieser Platte befindlichen M_3C Karbide, zu erkennen.

Das gezeigte Beugungsbild in dieser Abbildung gehört zu den M_3C Karbiden. Ein in etwa 100 nm großes M_7C_3 Karbid (siehe grauer Pfeil in Abb. 6.3.7 b), welches von einer neu gebildeten Subkorngrenzen umgeben ist, wird in Abb. 6.3.7 b gezeigt. In Abbildung 6.3.7 c lässt sich ein Bereich von Martensitlatten, die von einer ehemaligen Austenitkorngrenze bzw. einer ehemaligen Blockkorngrenze ausgehen (markiert durch einen weißen Pfeil in Abb. 6.3.7 c), erkennen. Der durchschnittliche Lattenabstand in diesem Probenzustand beträgt 310 nm . Sehr feine und deshalb schwer erkennbare MC Karbide sind in Abb. 6.3.7 d zwischen einer Reihe von M_3C Karbiden, sichtbar. Ebenso zeigt sich in dieser Abbildung eine Reihe von Versetzungen. Die Auswertung der durchschnittlichen Versetzungsdichte ergab einen Wert von $1.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

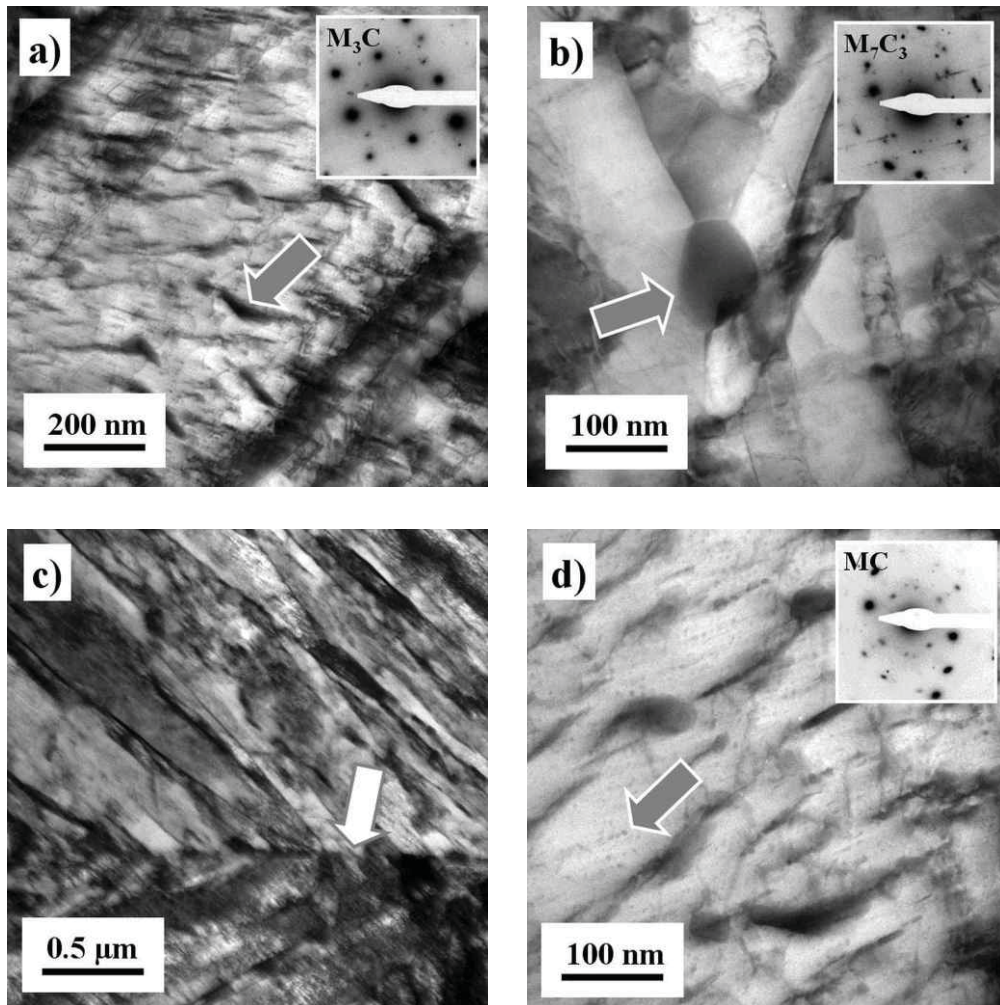


Abb. 6.3.7 TEM Gefügebilder der Probe W 300 III b, nach einer Kriechzeit von 195 h bei einer Kriechtemperatur von 550 °C (siehe Tabelle 6.3.1): a) Auftreten von M_3C Karbiden (grauer Pfeil) innerhalb einer Martensitplatte. Das gezeigte Beugungsbild gehört zu den M_3C Karbiden. b) M_7C_3 Karbid (grauer Pfeil), das als Ausgangspunkt für neu gebildete Subkorngrenzen dient. Das Beugungsbild gehört zum gezeigten M_7C_3 Karbid. c) Martensitlatten wachsen von einer ehemaligen Austenit- bzw. Blockkorngrenze ins Korn (weißer Pfeil). Der durchschnittliche Lattenabstand beträgt 310 nm. d) Einige extrem schwer auflösbare MC Karbide sind sichtbar. Das Beugungsbild gehört zu diesen MC Karbiden. Die Versetzungsdichte beträgt $1.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

Abbildung 6.3.8 zeigt eine TEM Gefügaufnahme des Probenzustandes W 300 IVb. Dieser Zustand wurde bereits in [30] veröffentlicht, soll aber nochmals detaillierter dargestellt werden. Es handelt sich dabei um einen Probenzustand, der das Gefüge des W 300 nach einer Kriechzeit von 195 h, bei einer Temperatur von 550 C sowie bei einer Spannung von 400 MPa repräsentiert. Wie die Übersichtsaufnahme in Abb. 6.3.8 a erkennen lässt, kam es während des Kriechvorgangs zu einer starken Vergrößerung und Einförmung von Karbiden sowie zu einer Abnahme der Martensitlattendichte. Der durchschnittliche Lattenabstand

beträgt in diesem Zustand 450 nm. Ebenso kommt es, wie beim auf Bruchzeit geglähten Gefüge, zu einer Zunahme der M_3C und der M_7C_3 Karbiden.

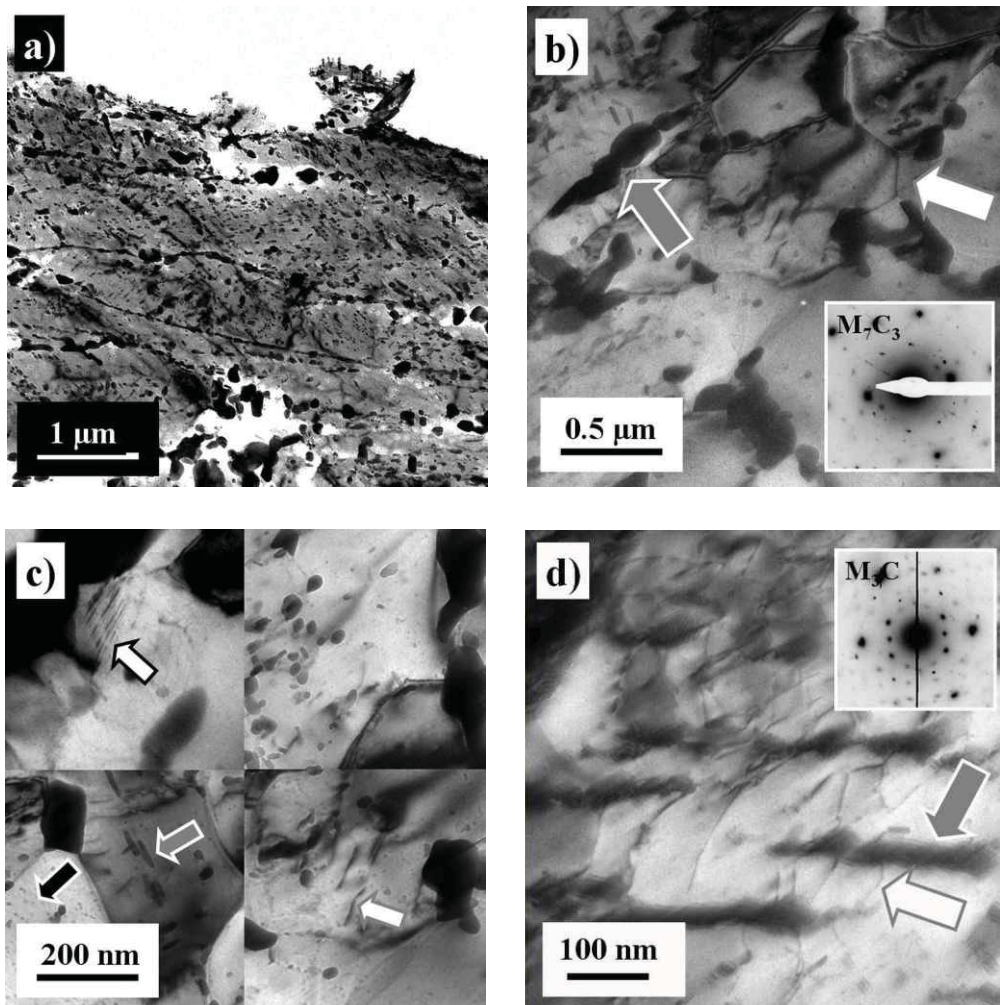


Abb. 6.3.8 TEM Gefügebilder der Probe W 300 IV b, nach einer Kriechzeit von 195 h bei einer Kriechtemperatur von 550 °C und einer Spannung von 400 MPa beim Kriechbruch (siehe Tabelle 6.3.1): a) Übersichtsaufnahme: vergrößerte Mikrostruktur. Der durchschnittliche Lattenabstand beträgt 450 nm. b) Vergrößertes M_7C_3 Karbid (grauer Pfeil, inklusive Beugungsbild) an einer neu geformten Korngrenze. Der weiße Pfeil zeigt ein vollständig rekristallisiertes Korn. c) Zusammenstellung an Bildern der gekrochenen und teilweise rekristallisierten sowie stark vergrößerten Mikrostruktur: Der weiße Pfeil mit der schwarzen Umrandung zeigt eine Kleinwinkelkorngrenze (Aneinanderreihung vieler Versetzungen sichtbar). Der schwarze Pfeil zeigt eine große Anzahl kleiner globularer Karbide. Der weiße Pfeil mit der grauen Umrandung zeigt eine Versetzung. d) Zeigt eine Martensitplatte mit eingelagerten M_3C Karbiden inklusive deren Beugungsbild. Zwischen den M_3C Karbiden (grauer Pfeil) befinden sich Versetzungen (weißer Pfeil). Die Versetzungsdichte beträgt $9.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

In Abbildung 6.3.8 b markiert der weiße Pfeil bereits einen vollständig rekristallisierten Probenbereich. Ebenso ist ein bereits zusammengewachsenes M_7C_3 Karbid, welches durch den grauen Pfeil gekennzeichnet ist, zu sehen. Zu diesem Karbid gehört auch das Beugungsbild in Abb. 6.3.8 b. Eine Zusammenstellung von *TEM* Bildern, welche eine hohe Auflösung aufweisen und eine stark erholte sowie teilweise rekristallisierte Mikrostruktur zeigen, ist in Abb. 6.3.8 c dargestellt. In diesen Bildern sieht man unter anderem eine Kleinwinkelkorngrenze, welche durch den weißen Pfeil mit der schwarzen Umrandung markiert ist. Bei dieser Kleinwinkelkorngrenze ist es gelungen, den Aufbau von Kleinwinkelkorngrenzen darzustellen. Man erkennt sehr deutlich die aneinander aufgereihten Versetzungen. Des Weiteren sind in diesen Bildern noch vereinzelte Versetzungen, welche durch einen weißen Pfeil mit der grauen Umrandung markiert sind, zu erkennen, sowie eine große Anzahl an sehr kleinen globularen (siehe schwarzer Pfeil) und etwas größeren zigarrenförmigen Karbiden (siehe grauer Pfeil). In Abb. 6.3.8 d wird ein Bereich innerhalb einer ehemaligen Martensitplatte dargestellt, wobei längliche, plattenförmige M_3C Karbide zu erkennen sind. Deren Beugungsbild ist ebenso dieser Abbildung zu entnehmen. Zwischen den plattenförmigen Karbiden befinden sich Versetzungen. Diese Versetzungen sind so orientiert, dass die parallel angeordneten plattenförmigen M_3C Karbide die Laufrichtung der Versetzungen nicht behindern und somit plastische Verformung ermöglichen. Die Versetzungsdichte in diesem Zustand war mit $9.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ die niedrigste von allen in dieser Arbeit gemessenen Zuständen.

Die in Abb. 6.3.9 gezeigten *XRD* Untersuchungen erweitern die bereits in [29] beschriebenen Karbidanalysen am QRO 90 S. Dabei sind die Ergebnisse des angelassenen Probenausgangszustandes QRO 90 S I (Abb. 6.3.9 a) sowie des gekrochenen Zustandes im Kriechbereich und beim Kriechbruch QRO 90 S IV (Abb. 6.3.9 b) angegeben. Der QRO 90 S wurde im Probenzustand QRO 90 S IV einer Kriechspannung von 400 MPa sowie einer Temperatur von 590 °C ausgesetzt, was zu einer Bruchzeit von 250 h führte. In Abb. 6.3.9 a ist nur der Ferrit eindeutig zu erkennen. Bei den anderen, sehr schwach zu sehenden Reflexen, kann es sich entweder um M_3C sowie um MC oder um beide, gleichzeitig auftretenden, Karbidtypen handeln. Aufgrund von Reflexüberlagerungen bei den in Abb. 6.3.9 a auftretenden Karbid-Peaks ist dies nicht eindeutig zu klären. In Abb. 6.3.9 b sind deutlich mehr Karbidreflexe zu erkennen, wobei zusätzlich noch deren Intensität um einiges stärker ist, was an der während des Kriechvorgangs abgelaufenen Karbidvergrößerung sowie deren Zunahme liegt. In diesem Zustand lässt sich eindeutig das Vorkommen der Karbidtypen M_7C_3 , M_3C , M_2C sowie MC nachweisen. Die *XRD*-Scans lassen auch die Möglichkeit zu, dass sich Karbide vom Typ M_6C im Werkstoff befinden. Dies kann aber wiederum aufgrund von Reflexüberlagerungen nicht eindeutig geklärt werden.

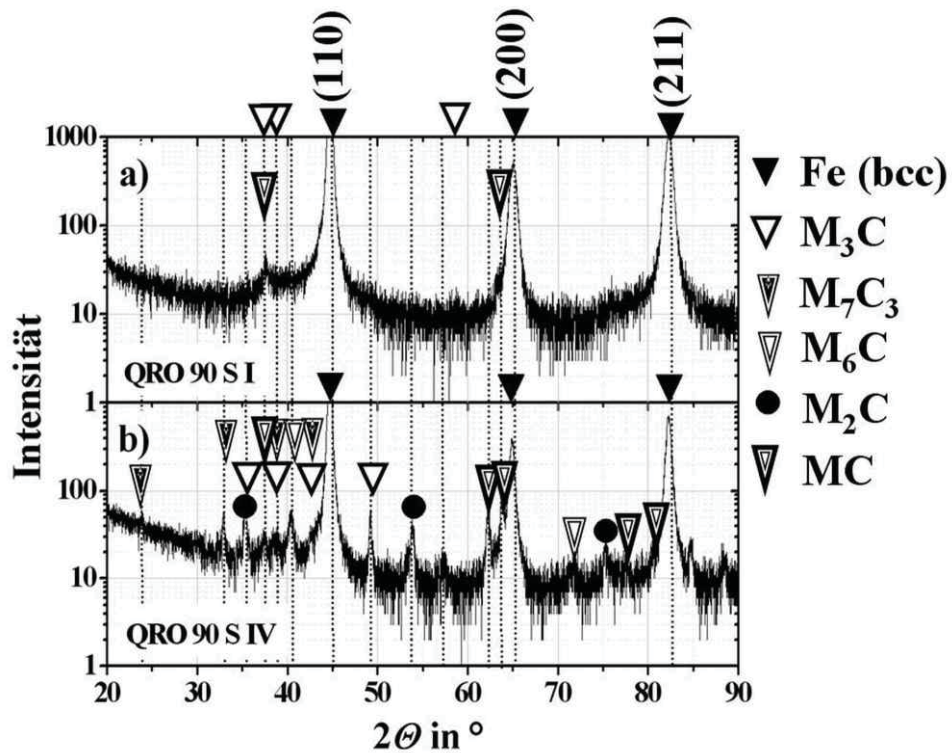


Abb. 6.3.9 Ergebnisse von XRD Untersuchungen (siehe Tabelle 6.3.1): a) Angelassener Ausgangszustand des QRO 90 S mit der Probenbezeichnung QRO 90 S I: Matrix (Ferrit), M_3C und MC Karbidphasen sind identifizierbar. b) Bei 590 °C und 400 MPa gekrochener Zustand im Kriechbereich nach einer Bruchzeit von 250 h mit der Probenbezeichnung QRO 90 S IV: Matrix (Ferrit) und M_6C , M_7C_3 , M_3C , M_2C , MC sind identifizierbar.

7. Diskussion

Die in dieser Arbeit durchgeführten Warmzugversuche waren darauf angelegt zuverlässige Daten über jene Spannung ($R_{p0.2}$) zu liefern, ab der bei einer bestimmten Temperatur der Übergang vom elastischen in den plastischen Bereich erfolgt (Tabelle 6.1.1). Damit sollte verhindert werden, dass es beim Aufbringen der statischen Anfangsdehnung \mathcal{E}_0 (Abb. 4.1.1) am Beginn des Kriechversuches zu einer nennenswerten plastischen Verformung kommt. Eine solche plastische Verformung verändert das Ausgangsgefüge in einer unzulässigen Art und Weise, womit eine Vergleichbarkeit mit dem ursprünglichen Anlassgefüge, das in weiterer Folge als Ausgangsgefüge für die Gefügeuntersuchungen genutzt wird, nicht mehr gegeben ist. Aus Abb. 6.1.1 ist zu entnehmen, dass der QRO 90 S, jener Warmarbeitsstahl der die zweithöchste 0.2 % Dehngrenze bei Raumtemperatur aufweist, bei einer Versuchstemperatur von 650 °C, das entspricht der höchsten Versuchstemperatur, die höchste 0.2 % Warmdehngrenze der untersuchten Warmarbeitsstähle zeigt. Die hohe Warmfestigkeit des QRO 90 S bei 650 °C weist auf ein thermisch stabileres Gefüge hin, als es der W 300 sowie W 360 bei derselben Versuchstemperatur aufzuweisen vermag.

Der QRO 90 S grenzt sich zum W 300 sowie zum W 360 durch seinen niedrigen Kohlenstoff-, Chrom- und Siliziumgehalt sowie durch seinen hohen Molybdän-, Vanadium- und Mangangehalt ab (Tabelle 5.1.1). Warmarbeitsstähle mit einem geringeren Kohlenstoffgehalt weisen einen erhöhten Gehalt an gelösten sonderkarbidbildenden Elementen, wie sie Molybdän und Vanadium darstellen, auf [127]. Dies hat eine erhöhte Mischkristallhärtung zur Folge, welche sich ihrerseits positiv auf die Warmfestigkeit auswirkt [18]. Eine weitere Ursache für die höhere Warmfestigkeit des QRO 90 S bei 650°C wird in Verbindung mit den Härteanlasskurven (Abb. 5.1.5 a) ersichtlich. Hier zeigt der QRO 90 S bei hohen Anlasstemperaturen die größten Härtewerte. Vergrößerungsresistente vanadium- und molybdänreiche Karbide vom Typ MC und M_2C sind der Grund hierfür [22]. Zusätzlich können weitere sich auf die Warmfestigkeit positiv auswirkende Karbidausscheidungen im QRO 90 S, die Versuchstemperatur befindet sich bei der höchsten Versuchstemperatur (650 °C) um 50 °C über der maximalen Anlasstemperatur (600 °C, Tabelle 5.1.2), nicht ausgeschlossen werden.

Die an den drei untersuchten Warmarbeitsstählen durchgeführten Kurzzeitkriechversuche, siehe Abb. 6.1.3 bis Abb. 6.1.5 sowie jene Versuche die in [27–30, 32] veröffentlicht wurden, zeigen jeweils einen ähnlichen Kriechkurvenverlauf. Ein sowohl zeitlich als auch dehnungsmäßig kurzer primärer Kriechbereich, welcher durch eine starke Abnahme der Dehnrate ($\dot{\mathcal{E}}$) geprägt ist, wird gefolgt durch einen „ausgedehnten tertiären Kriechbereich“ (Begriffserklärung siehe Kap. 4.1), welcher seinerseits durch eine stetige Zunahme der Dehnrate ($\dot{\mathcal{E}}$) gekennzeichnet ist. An die Stelle des sekundären Kriechbereichs tritt bei allen

analysieren Kriechkurven eine punktuelle minimale Dehnrates ($\dot{\mathcal{E}}_{min}$). Dieser Sachverhalt findet sich auch in der Literatur wieder [20, 21].

Üblicherweise wird die Abnahme der Dehnrates im primären Kriechbereich über eine Zunahme der Versetzungsdichte erklärt. Diese gründet auf einer stärkere Neubildung von Versetzungen als durch Erholung abgebaut werden kann. Die gegenseitige Behinderung der Versetzungen führt zu einer Verfestigung, die eine Abnahme der Dehnrates zur Folge hat [21, 78]. Der primäre Kriechbereich und somit auch die Verfestigung enden, wenn sich Neubildung und Erholung von Versetzungen die Waage halten [109]. Messungen der Härte und Versetzungsdichte zu Beginn des Kriechversuchs und beim Dehnratesminimum sowie die niedere Dehnung von 0.4–0.8 % beim Dehnratesminimum [27] sprechen jedoch gegen diese Art der Erklärung. Messungen der Härte als auch der Versetzungsdichte am Beginn des Kriechversuches sowie während des Versuchs zeigen, wie in Tabelle 6.3.1 zusammengefasst, eine stetige Abnahme der Härte bzw. Versetzungsdichte mit voranschreitender Kriechzeit, wohingegen Messungen des Martensitlattenabstandes eine kontinuierlich Zunahme zeigen.

Untersuchungen an einem 12 %igen angelassenen martensitischen Chromstahl (dieser Werkstoff wird herangezogen, da die zugängliche Literatur keine Vergleichsdaten für Warmarbeitsstähle zur Verfügung stellt) zeigen ebenso eine von Beginn des Kriechversuchs an abnehmende Versetzungsdichte [96]. Die Abnahme der Dehnrates im primären Kriechbereich wird über eine Abnahme von mobilen Versetzungen in Zusammenhang mit dynamischer Rekristallisation erklärt [96]. Für martensitische Warmarbeitsstähle gilt ebenso wie für martensitische 12 %ige Chromstähle, dass sie nach dem Vergüten eine sehr hohe Versetzungsdichte aufweisen. Die klassische Theorie des Versetzungskriechens hingegen geht von einem nahezu versetzungsfreien Anfangszustand aus und daher gilt diese für martensitische Stähle nicht. Im Unterschied zu der in [96] auftretenden dynamischen Rekristallisation hat man es bei Warmarbeitsstählen jedoch vornehmlich mit dynamischer Erholung zu tun. Zahlreiche Mikrostrukturaufnahmen (Abb. 6.3.6 sowie in [27–30]) bestätigen dies.

Das Fehlen eines sekundären Kriechbereichs, welcher an ein konstantes Gefüge in diesem Bereich gebunden ist [78] und somit in weiterer Folge das Auftreten einer punktuellen minimalen Dehnrates lässt sich beispielhaft an Fig. 7 [27] (Ausgangszustand W 300) sowie in Abb. 6.3.6 und Abb. 6.3.8 (Kriechzustände W 300) in Form einer sich ständig vergrößernden Mikrostruktur erklären.

In Abb. 6.1.3 und Abb. 6.1.4 sowie in [27, 29, 30, 32] sind Verschiebungen von $\mathcal{E}_{\dot{\mathcal{E}}_{min}}$, also von jener Dehnung bei der die minimale Dehnrates auftritt, bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit der angelegten Spannung zu erkennen. Bei fast allen in dieser Arbeit untersuchten Kriechversuchen sowie auch in [21] kommt es bei konstanter Kriechtemperatur zu einer Abnahme von $\mathcal{E}_{\dot{\mathcal{E}}_{min}}$ mit sinkender Spannung. Dies spricht dafür, dass das Auftreten von $\mathcal{E}_{\dot{\mathcal{E}}_{min}}$ nicht nur dehnungs- sondern auch zeitabhängig ist und kann z.B. über das Ausscheiden neuer Karbide während des Kriechversuchs erklärt werden [21]. Im Zuge der

durchgeführten Mikrostrukturuntersuchungen an den drei unterschiedlichen Warmarbeitsstählen konnten jedoch keine neuen Karbidausscheidungen gefunden werden. Des Weiteren ist eine Ausscheidung neuer Karbide bei einer Kriechtemperatur die unter der Anlasstemperatur liegt wenig wahrscheinlich. Dennoch kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden, dass sich neue Karbide ausscheiden die unterhalb der Auflösungs Grenze des verwendeten TEM's liegen. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die Abnahme von $\mathcal{E}_{\dot{\epsilon}_{min}}$ mit sinkender Spannung stellen zeit- und spannungsabhängige dynamische Erholungsprozesse dar, welche zu einer stärkeren Abnahme der Anzahl an mobilen Versetzungen bei längeren Kriechzeiten (=niedrigere Spannungen) führen, womit sich eine Verschiebung von $\mathcal{E}_{\dot{\epsilon}_{min}}$ mit zunehmender Zeit zu niedrigeren Dehnungen erklären läßt.

Die ansteigende Dehnrates im tertiären Kriechbereich ist aufgrund eines sich ständig vergrößernden Gefüges zu erklären, wie aus Abb. 6.3.8 (beim Kriechbruch) im Vergleich zu Abb. 6.3.6 (Dehnratesminimum) am W 300 sowie in [27, 29] am W 360 und am QRO 90 S zu erkennen ist. Trotz einer weiterhin abnehmenden Versetzungsdichte ist der Werkstoff, aufgrund der Abnahme an fein verteilten Ausscheidungen, an Grenzflächendichte sowie an gelösten Legierungselementen, nicht mehr dazu in der Lage die Versetzungsbewegung zu bremsen.

Tabelle 6.1.3 zeigt eine Zusammenfassung aller in dieser Arbeit ermittelten Spannungsexponenten (n) und Aktivierungsenergien (Q_c). Mit Bezug auf die Spannungsabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_{min}$ lässt sich somit zeigen, dass Warmarbeitsstähle in einem Temperaturbereich von 500–590 °C und in einem Spannungsbereich von 350–900 MPa dem „Norton'schen Kriechgesetz“ und somit einer Potenzfunktion (Gl. 4.2.1) folgen. Mit Bezug auf die Temperaturabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_{min}$ zeigt sich in einem Temperaturbereich von 500–700 °C und in einem Spannungsbereich von 525–590 MPa das Verhalten nach einer Arrheniusfunktion (Gl. 4.2.2) [78].

Die Spannungsexponenten aller Versuche verweisen auf Versetzungskriechen als den dominierenden Kriechmechanismus im Kurzzeitbereich [13]. Wie in Tabelle 6.1.3 gezeigt ist, nimmt n mit abnehmender Kriechtemperatur zu, wodurch sich die Spannungsabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_{min}$ mit abnehmender Temperatur erhöht. Da der Spannungsexponent die Zunahme von $\dot{\epsilon}_{min}$ mit steigender Spannung (=Steigung) beschreibt, muss man um konkrete Aussagen über das Kriechverhalten einer Legierung treffen zu können auch den Vorfaktor, welcher ebenfalls in Tabelle 6.1.3 gezeigt wird, berücksichtigen. Der Vorfaktor ist von der Temperatur und im besonderen Maße von der Mikrostruktur abhängig. So lässt sich einfach erklären, dass z.B. der W 360 der einen Spannungsexponenten von $n = 3.3$ bei einer Temperatur von 590 °C und in einem Spannungsbereich von 400–700 MPa aufweist [27], dennoch ein schlechteres Kriechverhalten bei gleichen Beanspruchungsbedingungen zeigt als der QRO 90 S, der einen Spannungsexponenten von $n = 5.5$ aufweist [29].

Die in Tabelle 6.1.3 bei unterschiedlichen Temperaturen sowie bei unterschiedlichen Spannungsbereichen an teilchenverstärkten Stählen ermittelten Spannungsexponenten lassen

sich, aufgrund unterschiedlicher Teilchenüberwindungsmechanismen von Versetzungen (Schneiden, Umgehen, Überklettern), welche in Abhängigkeit von Temperatur und Spannung variieren, erklären. Während zunehmende Temperaturen Kletterprozesse fördern, steigt mit zunehmenden Spannungen die Wahrscheinlichkeit, dass die Teilchen geschnitten oder umgangen werden, was Spannungsexponenten von $n > 3$ zur Folge hat [78].

Um Aussagen über das Kriechverhalten einer Legierung bei konstanter Spannung sowie bei variierender Temperatur anhand einer Arrheniusfunktion treffen zu können, reicht es die Aktivierungsenergie als formale Größe, ähnlich dem Spannungsexponenten, zu betrachten. Der Vorfaktor in der Arrheniusfunktion ist von der Spannung und wiederum im Besonderen Maße von der Mikrostruktur abhängig [13].

Die Aktivierungsenergien (Tabelle 6.1.3) aller drei untersuchter Warmarbeitsstähle liegen bei ca. 400 kJmol^{-1} und somit deutlich über der Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion (Q_{SD}) von Eisen (240 kJmol^{-1}). Dies lässt sich aber nur zu einem geringen Teil über Legierungselemente mit einer höheren Q_{SD} , wie sie z.B. Vanadium und Molybdän aufweisen, erklären, da diese Legierungselemente zum größten Teil in Form von Karbiden ausgeschieden sind und daher nur zu einem geringen Teil gelöst im Mischkristall vorliegen [13]. Hauptverantwortlich für die erhöhten Aktivierungsenergien sind kohärente und teilkohärente Ausscheidungen. Bei den gemessenen Aktivierungsenergien handelt es sich um scheinbare Aktivierungsenergien, welche durch Reibspannungen beeinflusst sind. Auch hier stellt klarerweise die Diffusion den elementaren sowie geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Kriechens dar [78].

In Abb. 6.1.8 bis Abb. 6.1.10 sind Kriechbrüche der untersuchten Warmarbeitsstähle bei einer Temperatur von $590 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Spannung von 400 MPa dargestellt. Dabei konnte bei allen untersuchten Warmarbeitsstählen ein duktiler „Cup-Cone“ Bruch festgestellt werden. Ein ähnliches Bruchverhalten, mit zusätzlich leichten transkristallinen Anteilen, wurde an einem *X 40 Cr Mo V 5 1* bei einer Temperatur von $650 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie bei einer Spannung von 300 MPa festgestellt [20]. Transkristalline Brüche treten bei Warmarbeitsstählen bei höheren Temperaturen ($> 650 \text{ }^\circ\text{C}$) und niedrigen Spannungen ($< 400 \text{ MPa}$) auf und konnten bei den in dieser Arbeit untersuchten Brüchen nicht gefunden werden [20]. Die große Einschnürung bei den in dieser Arbeit untersuchten Warmarbeitsstählen von bis zu 75% spricht für die hohe Zähigkeit der Werkstoffe beim Bruch.

Trotz der in dieser Arbeit verwendeten Anlassbedingungen (Tabelle 5.1.2, WBH IIa, IIIa, III1a) von $2 \times 2 \text{ h}$ auf $600 \text{ }^\circ\text{C}$, zeigen Glühversuche an den Warmarbeitsstählen W 300, W 360 (Abb. 6.1.7) und am QRO 90 S [29], welche in einem Temperaturbereich von $550\text{--}590 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie mit Glühdauer von bis zu 300 h durchgeführt wurden, dass die sich im Werkstoff befindlichen Karbide sowie die umgebende Matrix noch von ihrer Gleichgewichtslage entfernt sind. Mikrostrukturuntersuchungen an den geglähten Proben (Abb. 6.3.4, Abb. 6.3.5 und Abb. 6.3.7 sowie Ergebnisse aus [27, 29, 30]) im Vergleich zu deren Ausgangszuständen bestätigen dies.

Abb. 6.1.7 d und Fig. 3 [29] zeigen Glühversuche des W 360 sowie des QRO 90 S. Bereits nach einer Glühdauer von 50 h liegt die Härte des W 360, der eine Anfangshärte von 610 HV 10 aufweist, mit 450 HV 10, 20 HV 10 unter der Härte des QRO 90 S, der lediglich eine Anfangshärte von 550 HV 10 zeigt. Somit wird die größere thermische Gefügestabilität des QRO 90 S ein weiteres Mal bestätigt. Versuche die am W 300 durchgeführt wurden zeigen, dass bei diesem Warmarbeitsstahl erst unter einer Temperatur von ca. 500 °C von einer thermisch stabilen Mikrostruktur unter Glühbedingungen gesprochen werden kann (Abb. 6.1.7 a). Bei Kriechversuchen, die an diesem Werkstoff über dieser Temperatur stattfinden, kommt es somit zu thermisch bedingten Gefügeveränderungen, die auch ohne zusätzlich angelegte Kriechspannung ablaufen würden.

Die in Tabelle 6.2.1 zusammengefassten Thermo-Calc Resultate zeigen die unterschiedlichen Phasenanteile und die chemischen Zusammensetzungen von allen in dieser Arbeit untersuchten Warmarbeitsstählen bei der jeweiligen Austenitisierungstemperatur sowie bei der Anlasstemperatur (600 °C) im thermodynamische Gleichgewicht (Tabelle 5.1.2). Sich im thermodynamischen Ungleichgewicht befindliche Werkstoffe, so auch Warmarbeitsstähle in ihrem Einsatzzustand, bilden zunächst metastabile Phasenzustände aus, ehe sich deren Phasen mit zunehmender Glüh- bzw. Kriechdauer an die von Thermo-Calc prognostizierten Gleichgewichtsphasen annähern. Trotz dieser Diskrepanz macht es Sinn Thermo-Calc Berechnungen durchzuführen, da man aus den Gleichgewichtsphasen auf deren Vorstufen schließen kann [13, 38]. Wie man aus Tabelle 6.2.1 entnehmen kann, weist der W 360 mit Abstand den höchsten Karbidanteil auf, zeigt aber dennoch nicht das beste Kriechverhalten der getesteten Warmarbeitsstähle (Abb. 6.1.6). Bei genauerer Betrachtung sieht man, dass der QRO 90 S, der das beste Kriechverhalten der untersuchten Stähle aufweist, im direkten Vergleich zum W 300 und zum W 360 vermehrt Karbide vom Typ M_6C und MC aufweist, deren Vorstufen sich durch eine hohe Temperaturresistenz auszeichnen [13, 22, 38].

Des Weiteren wird aus Tabelle 6.2.1 ersichtlich, dass Silizium vollständig in der ferritischen Matrix gelöst bleibt (Tabelle 6.2.1). Ein hoher Siliziumgehalt, wie er beim W 300 auftritt, (Tabelle 5.1.1) bringt zwar Vorteile in der Mischkristallhärtung mit sich, führt aber ebenso zu einer geringeren Menge an feinst verteilten Sekundärhärtetekarbiden [45], was sich wiederum negativ auf das Kurzzeitkriechverhalten auswirkt. Mangan, welches z.B. in größeren Mengen im QRO 90 S vorhanden ist (Tabelle 5.1.1), bleibt ebenso zu großen Teilen in der Matrix gelöst (Tabelle 6.2.1) und gilt ebenso als ausgezeichneter Mischkristallhärter, was sich positiv auf das Kriechverhalten auswirkt [34].

Mikrostrukturelle Untersuchungen an den gehärteten Warmarbeitsstählen (WBH II, III, III1, Tabelle 5.1.2) der Zustände W 300 GH, W 360 GH, QRO 90 GH (Tabelle 6.3.1) zeigen, dass sowohl Platten- als auch Lattenmartensit in allen drei untersuchten Warmarbeitsstählen auftritt (Abb. 6.3.1 c, d bis Abb. 6.3.3. c, d). Angesichts eines Kohlenstoffgehalts von ca. 0.4–0.5 m.% (Tabelle 5.1.1) ist dies durchaus zu erwarten [91]. Die Warmarbeitsstähle W 300 sowie W 360 zeigen im Unterschied zum QRO 90 S eine Reihe von nicht aufgelösten

Weichglühkarbiden (Abb. 6.3.1 b und 6.3.2. b). Diese haben die Aufgabe einer Kornvergrößerung des Austenits während des Austenitisierungsprozesses entgegenzuwirken (Gl 3.2.12) [36]. Die Unterschiede im Gefügebau, die der QRO 90 S (Abb. 5.1.4) zum W 300 (Abb. 5.1.2) und W 360 (Abb. 5.1.3) bereits im weichgeglühten Zustand aufweist (keine klare Austenitkornstruktur, keine eingeformten Weichglühkarbide), spiegeln sich auch nach dem Härten wider. Ebenso wurden, wie Abb. 6.3.3 d zeigt, beim QRO 90 S im Unterschied zum W 300 und zum W 360, Selbstanlasskarbide vom Typ $Fe_{2,4}C$ sowie Fe_3C gefunden. Werkstoffe mit einem niedrigen Siliziumgehalt (ca. 0.2 m.%), wie ihn z.B. der QRO 90 S aufweist, neigen zur Bildung von Selbstanlasskarbiden [47], da Silizium die Bildung von Fe_3C Ausscheidungen unterdrückt [38].

Wie aus Abb. 6.1.6 hervorgeht, zeigt der QRO 90 S bei gleicher Kriechbeanspruchung (590 °C und 400 MPa) ein ca. 19-mal besseres Kurzzeitkriechverhalten - hinsichtlich der Kriechdauer - als der W 300 sowie ein ca. 3-mal besseres Kurzzeitkriechverhalten als der W 360.

Ein Vergleich der Ergebnisse aus den *XRD* Untersuchungen aller drei Warmarbeitsstähle im Ausgangszustand (W 300 I, W360 I, QRO 90 S I, Tabelle 6.3.1) sowie im Zustand beim Kriechbruch (W 300 IVa, W 360 IV, QRO 90 S IV) (Fig. 5 [27] und Abb. 6.3.9) zeigt, dass es zu einer starken Vergrößerung, der sich im Werkstoff befindlichen Karbide (Sekundärhärte- sowie eutektische Karbide), kommt. Im W 300 lassen sich im Gefüge beim Kriechbruch vornehmlich M_3C sowie M_7C_3 Karbide finden, während im W 360 vermehrt M_3C , M_7C_3 sowie M_6C und im QRO 90 S MC sowie M_2C Karbide auftreten. Chromreiche Karbide, deren Gleichgewichtsphase meist vom Typ M_7C_3 bzw. $M_{23}C_6$ ist, sind weniger vergrößerungsresistent als molybdän- bzw. vanadiumreiche Karbide deren Gleichgewichtsphase M_6C bzw. MC darstellt [22, 99, 100–102].

REM und *TEM* Untersuchungen, die an den Warmarbeitsstählen im Ausgangszustand (W 300 I, W360 I, QRO 90 S I, Tabelle 6.3.1), an den Kriechzuständen im Dehnratenminimum (W 300 IIa, W 360 II, QRO 90 S II) und beim Kriechbruch (W 300 IVa, W 360 IV, QRO 90 S IV) sowie im geblühten Zustand des spannungsfreien Probenkopfes (W 300 IIIa, W 360 III, QRO 90 S III) durchgeführt wurden, sind in Abb. 6.3.4 und Abb. 6.3.5 sowie in [27, 29] zu sehen. Diese Untersuchungen ergeben, dass sich die Versetzungsdichten, die von Beginn des Kriechversuchs an abnehmen und im geblühten Zustand immer höher sind als im gekrochenen Zustand, bei allen drei Warmarbeitsstählen - trotz deutlich unterschiedlicher Kriechzeiten - in der selben Größenordnung befinden (Tabelle 6.3.1). Des Weiteren zeigt sich eine stetige Zunahme des Martensitlattenabstandes mit fortschreitender Kriechdauer, wobei wiederum deren Zunahme bei allen drei Warmarbeitsstählen ähnlich ist. Dies verweist darauf, dass die Kriechprozesse (vornehmlich Versetzungsklettern) beim QRO 90 S deutlich langsamer ablaufen als bei den anderen beiden Warmarbeitsstählen.

Karbiduntersuchungen an den Stählen zeigen, dass im angelassenen Ausgangszustand (QRO 90 S I) des QRO 90 S große Mengen an feinst verteilten MC sowie fein verteilten M_2C Karbiden auftreten (Fig. 5 [29]). Im W 300 (W 300 I, Fig. 7 [27]) hingegen treten größere Mengen an M_3C sowie M_2C und im W 360 (W 360 I, Fig. 10 [27]) große Mengen an M_2C sowie auch an MC Karbiden auf. Wie in Fig. 8 [27] (W 300 II a, Dehnratenminimum) bereits nach 2 h und in weiterer Folge in Fig. 9 [27] (W 300 IV a, beim Kriechbruch) nach 13 h am W 300 ersichtlich ist, vergrößern dessen eisen-chromreiche M_3C sowie eisen-chrom-molybdänreiche M_2C Karbide stark, wodurch auch die Erholung der Matrix sowie schlussendlich die Rekristallisation schnell voranschreiten kann. Die im W 360 auftretenden molybdänreichen M_2C und MC Karbide vergrößern hingegen viel langsamer, wie *TEM*-Aufnahmen des gekrochenen W 360 nach 13 h im Zustand W 360 II (Fig. 11 [27]) im Vergleich zum W 300 ebenfalls nach 13 h Kriechzeit (W 300 IV a, Fig. 9 [27]) zeigen. Noch deutlicher werden die Unterschiede in der Karbidvergrößerung mit voranschreitender Kriechzeit, wenn man *TEM*-Gefügaufnahmen des QRO 90 S im Dehnratenminimum nach 40 h (QRO 90 S II, Fig. 6 [29]) sowie beim Kriechbruch nach 250 h (QRO 90 S IV, Fig. 8 [29]) mit denen des W 360 beim Bruch nach 79 h (W 360 IV, Fig. 12 [27]) oder gar mit denen des W 300 beim Bruch nach 13 h (W 300 IV a, Fig. 9 [27]) vergleicht. Selbst beim Kriechbruch (QRO 90 S IV) des QRO 90 S befinden sich noch große Mengen (im Vergleich zum W 300 und W 360) fein verteilter vanadiumreicher MC und molybdänreicher M_2C Karbide im Stahl, welche die Versetzungsbewegung und somit dynamische Erholungs- sowie Rekristallisationsprozesse verlangsamen.

Das bessere Kriechverhalten des W 360 im Vergleich zum W 300 (Abb. 6.1.6) hängt aber nicht ausschließlich mit der größeren Menge an vergrößerungsresistenteren Karbiden vom Typ MC und M_2C (beide molybdänreich) zusammen, welcher sich über den größeren Anteil an Kohlenstoff und Molybdän in der Legierung begründet (Tabelle 5.1.1). Wie der QRO 90 S, der das beste Kriechverhalten aller untersuchter Warmarbeitsstähle zeigt, so weist auch der W 360 einen deutlich niedrigeren Siliziumgehalt auf, welcher den Sekundärhärtepeak nach rechts und somit zu höheren Anlasstemperaturen verschiebt. Das hat zu Folge, dass die Sekundärhärtekarbide gerade bei hohen Anlasstemperaturen, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden (600 °C), nicht so stark überaltern, was positiv zur thermischen Stabilität des Gefüges im Kurzzeitbereich beiträgt [45].

Ein direkter Vergleich der auf Bruchzeit geglühten Probe (W 300 III a) (Abb. 6.3.4) mit der Probe beim Kriechbruch (W 300 IV a) (Fig. 9 [27]) zeigt, dass die zusätzlich angelegte Spannung bei der Kriechprobe im Unterschied zur Glühprobe zur Erholung und Rekristallisation (dynamische Erholung und Rekristallisation) führt, während es bei der Glühprobe ausschließlich zur statischen Erholung kommt [36]. Dies gilt auch für den W 360 und den QRO 90 S, wie in Abb. 6.3.5 (W 360 III) und Fig. 7 [29] (QRO 90 S III) sowie in Fig. 12 [27] (W 360 IV) und Fig. 8 [29] (QRO 90 S IV) zu sehen ist. Somit erklärt sich die

generell niedrigere mittlere Versetzungsdichte nach gleicher Kriechzeit im gekrochenen zum geglühten Gefüge (Tabelle 6.3.1).

Eine Zusammenfassung aller in den drei Warmarbeitsstählen sowie in den unterschiedlichen Stadien auftretenden Karbide inklusive deren durchschnittliche Größe und Mengenanteile ist in Tabelle 6.3.2 zur besseren Übersicht gegeben.

TEM-Mikrostrukturuntersuchungen die am W 300 (WBH II a, Tabelle 5.1.2) im Ausgangszustand (W 300 I, Tabelle 6.3.1), an den Kriechzuständen im Dehnratenminimum (W 300 IIb) und beim Kriechbruch (W 300 IVb) sowie im geglühten Zustand des spannungsfreien Probenkopfs (W 300 IIIb) durchgeführt wurden, sind in Abb. 6.3.6 bis Abb. 6.3.8 sowie in [30] zu sehen. Eine Absenkung der Kriechtemperatur von 590 °C um 40 °C bei gleichbleibender Spannung, führt zu einer um 15-mal längeren Kriechzeit bis zum Bruch (195 h, Tabelle 6.3.1) sowie zu einer leicht stärkeren Abnahme der Versetzungsdichte und zu einer größeren Zunahme den Martensitlattenabstandes in den einzelnen Kriechstadien (Tabelle 6.3.1). Nach Gl. 4.2.2 sind deutlich langsamer ablaufende Kriechprozesse mit sinkender Spannung zu erwarten [78]. Ein Vergleich der einzelnen Kriechstadien von W 300 II III IVa (Fig. 7 bis 9 [27]) mit W 300 II III IVb (Abb. 6.3.6 bis Abb. 6.3.8) zeigt, dass im Stadium beim Bruch jene Probe, die bei einer Kriechtemperatur von 550 °C getestet wurde (Abb. 6.3.6), etwas stärker vergrößerte Karbide sowie mehr rekristallisierte Bereiche aufweist, als jene Probe die bei 590 °C (Bruchzeit 13 h, Fig. 9 [27]) getestet wurde. Wiederum weist das auf Bruchzeit geglühte Gefüge (Abb. 6.3.7) im Unterschied zum Gekrochenen (Abb. 6.3.8) keine rekristallisierten Bereiche auf, wobei dabei auf die vorhin geführt Diskussion verwiesen sei.

Im Kriechverhalten einer martensitisch wärmebehandelten W 300 Probe (WBH I2 c, Tabelle 5.1.2) sowie einer fast gänzlich bainitischen W 300 Probe (90 % Bainit und 10 % Martensit, WBH I3 c) zeigen sich starke Unterschiede im Kriechverhalten zugunsten der martensitischen Probe. Die Kriechkurven in Fig. 1 [28] zeigen ein über 2.5-mal so gutes Kriechverhalten der martensitischen Probe, wobei die Kriechtemperatur bei diesem Versuch 500 °C und die der Kriechspannung 500 MPa betrug. Ein ähnliches Verhalten zeigten auch Versuche, die an einem X 40 Cr Mo V 5 1 bei einer Temperatur von 550 °C und in einem Spannungsbereich von 450–700 MPa durchgeführt wurden [18, 26]. Mikrostrukturelle Untersuchungen (Fig. 3 bis 6 [28]) haben gezeigt, dass aufgrund der langsameren Abkühlrate (Tabelle 5.1.2) bei der bainitischen Umwandlung große Bainitplatten entstehen (Fig. 5 [28]), während beim martensitischen Umklappprozess feine Martensitlatten (Fig. 3 [28]) auftreten, welche sich ihrerseits positiv auf die Kurzzeitkriechfestigkeit auswirken [36]. Des Weiteren kommt es zu einer starken Vergrößerung der ausschließlich im Bainit auftretenden voreutektoiden Karbide (Fig. 4 und Fig. 6 [28]). Dieser Sachverhalt zeigt sich auch in [18]. Aufgrund der starken Vergrößerung dieser Karbide und durch den damit verbundenen Entzug an Legierungselementen aus der Matrix wird die für das Kriechverhalten wichtige Mischkristallhärtung verringert [18]. Fein verteilte MC Karbide treten im Bainit ebenso in

einer viel geringeren Anzahl auf. Der Grund hierfür liegt in der größeren Menge an M_3C Karbiden, die im Bainit zu finden ist und in weiterer Folge zu einer Behinderung der Ausscheidung von fein verteilten MC Karbiden führt [38]. Da sich eine große Anzahl von fein verteilten Sekundärhärtekarbiden, Mischkristallhärtung und Feinkornhärtung durch Verlangsamung dynamischer Erholungsprozesse positiv auf die Kurzzeitkriecheigenschaften auswirken, lässt sich somit das schlechtere Kurzzeitkriechverhalten des Bainits erklären.

Generell sieht man in Warmarbeitsstählen immer wieder Bereiche, die eine höherer bzw. eine niedrigerer Versetzungsdichte aufweisen. Dieser Umstand ist dafür verantwortlich, dass in einigen Gebieten, gegen Ende des Kriechversuchs, Rekristallisation auftritt während es in anderen Gebieten zur Erholung kommt. Aufgrund einer höheren Versetzungsdichte in bestimmten Bereichen ist genügend Triebkraft für eine Rekristallisation vorhanden. Somit erklärt sich, wie in Abb. 6.3.8 zu sehen ist, dass rekristallisierte und erholte Bereiche im selben Gefüge in unmittelbarer Nachbarschaft auftreten.

8. Zusammenfassung

Cr Mo V-Warmarbeitsstähle werden häufig als Werkzeuge beim Druckgießen, Strangpressen oder Gesenkschmieden eingesetzt. Dabei lässt es sich nicht vermeiden, dass sie erhöhten Temperaturen, die an der Oberfläche der Werkzeuge bis zu 650 °C betragen können sowie hohen Spannungen, die bis an die Warmdehngrenze heranreichen können, ausgesetzt werden. Bei einer Kombination aus erhöhten Temperaturen und Spannungen kann das Auftreten von Kriecheffekten nicht vermieden werden. Da von Warmarbeitsstählen im Einsatz zusätzlich noch eine Reihe anderer Eigenschaften (Warmfestigkeit, Verschleißwiderstand, thermozyklische Stabilität, Warmduktilität usw.) abverlangt werden, kann ihre Mikrostruktur nicht speziell auf das Kriechverhalten hin optimiert werden. Es ist daher von Bedeutung über das Kriechverhalten dieser Werkstoffklasse Kenntnis zu erlangen.

Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit Kurzzeitkriechversuche an drei *Cr Mo V*-Warmarbeitsstählen der Böhler-Uddeholm AG durchgeführt. Dabei handelte es sich um den genormten Warmarbeitsstahl W 300 sowie um zwei neuartigere Legierungsvarianten, den W 360 und den Uddeholm QRO 90 S.

Um eine plastische Anfangsdehnung bei den Kriechversuchen und somit eine Veränderung der Ausgangsmikrostruktur zu vermeiden, wurden vor den Kriechversuchen Warmzugversuche durchgeführt. Diese Versuche zeigten, dass der QRO 90 S bei hohen Temperaturen (>600 °C) die höchsten Warmdehngrenzwerte aller untersuchten Warmarbeitsstähle aufweist. Das deutet auf ein Gefüge mit hoher thermischer Stabilität hin, was sich vor allem durch vergrößerungsresistente Sekundärhärtekarbide erklären lässt.

Ebenso wurden Glühversuche am angelassenen Ausgangsgefüge aller drei Warmarbeitsstähle in einem Temperaturbereich von 500–590 °C durchgeführt, um den rein thermischen Einfluss auf das Kriechverhalten abgrenzen zu können. Dabei ergab sich, dass sich die Einsatzgefüge der Stähle bei Glühtemperaturen von über 500 °C nicht in ihrem thermischen Gleichgewicht befinden. Ein direkter Vergleich der drei Warmarbeitsstähle bei einer Glühtemperatur von 590 °C verwies ein weiteres Mal auf die höhere thermische Gefügestabilität des QRO 90 S. Trotz deutlich niedrigerer Anfangshärte des QRO 90 S wies er bereits nach kurzer Glühdauer eine höhere Härte als der W 360 auf. Der W 300 hingegen war von Beginn an unterlegen.

In dieser Arbeit wurden Kurzzeitkriechversuche in einem Temperaturbereich von 400–600 °C und in einem Spannungsbereich von 300–900 MPa durchgeführt. Anhand der Kriechkurvenverläufe dieser Versuche konnten folgende Sachverhalte geklärt werden, die für Warmarbeitsstähle generell gelten: Kurzzeitkriechversuche zeigen einen sowohl zeitlich (ca. ein Fünftel der Gesamtlebensdauer) als auch dehnungsmäßig (ca. 0.4–1 % der technischen Gesamtdehnung) kurzen primären Kriechbereich, der durch eine starke Abnahme der Dehnrates geprägt ist. Die Abnahme der Dehnrates wird über eine Abnahme an mobilen Versetzungen erklärt. Messungen der Versetzungsdichte in den unterschiedlichen

Kriechstadien untermauern diesen Sachverhalt. Ein sekundärer sogenannter „steady-state“ Kriechbereich, und somit eine somit konstante Versetzungsstruktur über eine bestimmte Zeitdauer, tritt nicht auf. Es folgt ein direkter Übergang vom primären Kriechbereich in einen ausgedehnten tertiären Kriechbereich, womit das Auftreten einer minimalen Dehnrate im Übergang dieser beiden Kriechbereiche verbunden ist. Das Fehlen des sekundären Kriechbereichs kann aufgrund einer sich ständig vergrößernden Mikrostruktur erklärt werden, wie zahlreiche Gefügeuntersuchungen belegen.

Bei den Kriechversuchen, die bei konstanter Temperatur sowie mit variierenden Spannungen durchgeführt wurden konnte eine Abnahme von $\dot{\epsilon}_{min}$ mit sinkender Spannung festgestellt werden. Dies lässt darauf schließen, dass das Auftreten der minimalen Dehnrate nicht nur dehnungs- sondern auch zeitabhängig ist. Die zusätzliche Zeitabhängigkeit lässt sich über dynamische Erholungsprozesse erklären.

Weiterführende Auswertungen der Kriechversuche ergaben, dass sich alle untersuchten Warmarbeitsstähle - bei den gegebenen Kriechbedingungen - im Bereich des Versetzungskriechens befinden. Deren Spannungsexponenten können jedoch, wie es bei teilchenverfestigten Werkstoffen üblich ist, aufgrund von temperatur- und spannungsabhängigen Versetzungs-Teilchen-Wechselwirkungen sowie aufgrund deren unterschiedlichen Gewichtung, den üblichen Spannungsexponenten für Versetzungskriechen von $n = 3$ (technisch reine Metalle) deutlich überschreiten.

Die hohen Aktivierungsenergien aller Warmarbeitsstähle von 400 kJmol^{-1} , welche weit über der Q_{SD} von α -Eisen mit ca. 240 kJmol^{-1} liegen, können zum einen über gelöste Legierungselemente mit höherer Q_{SD} erklärt werden und zum anderen aufgrund des Vorliegens von kohärenten und semikohärenten Ausscheidungen.

Kurzzeitkriechversuche die am W 300 bei einer Temperatur von $550 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Spannungsbereich von $580\text{--}650 \text{ MPa}$ durchgeführt wurden, zeigen keine Abhängigkeit im Kriechverhalten hinsichtlich unterschiedlicher Anlassvorgänge.

Im Gegensatz dazu zeigen Kurzzeitkriechversuche, die am W 300 bei einer Spannung von 800 MPa in einem Temperaturbereich von $450\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ an unterschiedlichen Härtegefügen, einem martensitischen Gefüge sowie einem Gefüge das zu 90% aus Bainit und zu 10% aus Martensit besteht, bei gleichem nachfolgenden Anlassvorgang ein deutlich besseres Kriechverhalten der martensitischen Probe. Das schlechtere Kriechverhalten der bainitisch/martensitischen Probe im Gegensatz zur rein Martensitischen ist auf die geringere Abkühlrate beim Härten zurückzuführen, welche sich in einem gröberen Gefüge widerspiegelt. Die gröberen Bainitplatten sowie die großen ausschließlich im Bainit vorkommenden voreutektoiden Karbide, welche Legierungselemente aus der Matrix entziehen und somit die Mischkristallhärtung schwächen, als auch die große Anzahl an leicht vergrößernden M_3C Karbiden und die geringere Anzahl an fein verteilten MC Karbiden erleichtern dynamische Erholungsprozesse und beschleunigen den Kriechprozess.

Vergleichende Kurzzeitkriechversuche der drei untersuchten Warmarbeitsstähle bei einer Temperatur von 590 °C sowie bei einer Spannung von 400 MPa zeigen ein 19-mal besseres Kurzzeitkriechverhalten des QRO 90 S gegenüber dem W 300 sowie ein 3-mal besseres Kurzzeitkriechverhalten gegenüber dem W 360. Dieses Verhalten lässt sich wie folgt erklären: Sowohl der W 360 als auch der QRO 90 S weisen einen höheren Anteil an den sonderkarbidbildenden Legierungselementen Molybdän und Vanadium sowie einen geringeren Gehalt an Silizium auf. Die Legierungselemente Molybdän und Vanadium bilden thermisch stabile Sekundärhärtekarbide, welche im W 300 in zu geringer Menge vorhanden sind. Ein hoher Gehalt an Silizium, wie ihn der W 300 aufweist, verringert die Menge an fein verteilten Sekundärhärtekarbiden weiter und verschiebt das Sekundärhärtemaximum zu niedrigeren Temperaturen. Dies führt dazu, dass bei höheren Anlasstemperaturen, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, die Sekundärhärtekarbide im W 300 stärker überaltern als jene der anderen beiden Warmarbeitsstähle. Ein hoher Gehalt an Kohlenstoff wiederum, wie er im W 360 vorkommt, führt zwar zu einem größeren Karbidgesamtanteil in der Matrix, verringert aber gleichzeitig den Gehalt an Legierungselementen in der Matrix, was in weiterer Folge zu einer geringeren Mischkristallhärtung führt. Der QRO 90 S zeigt im Vergleich zu den beiden anderen Warmarbeitsstählen weder eine höhere Versetzungsdichte, noch weist er einen niedrigeren Martensitlattenabstand und somit eine höhere Grenzflächendichte auf. Im Unterschied zu den anderen Stählen jedoch zeigt er eine große Anzahl an vanadiumreichen Sekundärhärtekarbiden vom Typ MC und M_2C . Gefügebildungen im Kriechbruch belegen, dass diese Karbide äußerst vergrößerungsresistent sind. Nach einer Kriechgesamtdauer, die dem Vielfachen der beiden anderen Warmarbeitsstähle entspricht, zeigen sich diese Karbide weniger stark vergrößert als jene des W 300 oder W 360. Der W 360 zeigt große Mengen an molybdän-vanadiumreichen M_2C Karbiden sowie an eisen-chromreichen und eisen-molybdänreichen M_3C Karbiden. Beide Karbidtypen, aber im besonderen Maße die M_3C Karbide, vergrößern schneller als jene des QRO 90 S. Der Vorteil des W 360, in Bezug auf das Kriechverhalten im Vergleich zum W 300, liegt darin begründet, dass der W 360 eine größere Karbidgesamtmenge sowie mehr Sekundärhärtekarbiden als der W 300 aufweist. Zudem erweisen sich die chrom-eisenreichen Karbide von Typ M_2C und M_3C des W 300 im Vergleich zu den molybdänreichen MC , M_2C und M_3C Karbiden des W 360 als weniger vergrößerungsresistent. Dies spiegelt sich schlussendlich in einem 6-mal schlechteren Kriechverhalten wider. Wie die Mikrostrukturuntersuchungen belegen, gehen Karbidvergrößerung sowie die Vergrößerung der Matrix Hand in Hand. Vergrößernde Karbide bieten weniger Widerstand gegen die Versetzungsbewegung und fördern somit dynamische Erholung und Rekristallisation, was in weiterer Folge zu einer Beschleunigung der Kriechprozesse führt. Die exzellenten Kurzzeitkriecheigenschaften des QRO 90 S lassen sich zusammenfassend mit dessen niederen Kohlenstoff- und Siliziumgehalt, sowie aufgrund der vergrößerungsresistenten vanadiumreichen Sekundärhärtekarbide vom Typ MC und M_2C erklären.

Literaturverzeichnis

- [1] H.Bessemer, On the manufacture of malleable iron and steel, Journal of the Franklin Institute, **69** (1860), 193.
- [2] T.Pierenkemper: Die Industrialisierung europäischer Montanregionen im 19. Jahrhundert, Franz Steiner Verlag, Stuttgart, 2002.
- [3] C.Kleinschmidt: Technik und Wirtschaft im 19. und 20. Jahrhundert, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 2007.
- [4] R.Mushet, On the treatment of melted cast iron and its conversion into iron and steel by pneumatic process, Journal of the Franklin Institute, **83** (1867), 32.
- [5] A.S.Townsend, Alloy tool steels and high speed steels, Transactions American Society for Steel Treatment, **21** (1933), 769.
- [6] O.M.Becker: High speed steels, McGraw-Hill, New York, 1910.
- [7] G.Roberts, G.Krauss, R.Kennedy: Tool steels, Fifth edition, ASM International, Latrobe, 1980.
- [8] J.Mayerhofer – Vorlesungsskriptum: Werkstoffkunde der Stähle, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2006.
- [9] Böhler Edelstahl GmbH – Broschüre: Warmarbeitsstähle, Böhler Edelstahl GmbH, Kapfenberg, 2009.
- [10] Böhler Edelstahl GmbH – Broschüre: Werkzeugstähle für die Druckgussindustrie, Böhler Edelstahl GmbH, Kapfenberg, 2009.
- [11] P.Würzinger, R.Rabitsch, W.Meyer, Production of maraging steel grades and the influence of specified and nonspecified elements for special applications, Journal of Materials Science, **39** (2004), 7295.
- [12] M.E.Kassner, M.T.Perez-Prado: Fundamentals of creep on metals and alloys, Elsevier, Los Angeles, 2004.
- [13] B.Ilschner: Hochtemperaturplastizität, Springer Verlag, Erlangen, 1973.
- [14] P.Gümpel, Warmarbeitsstähle, Thyssen Edelstahl technische Berichte **5** (1979), 102.
- [15] W.Ecker – Dissertation: Modellierung des thermo-mechanischen Verhaltens von Druckgussformen, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2008.
- [16] H.Berns, Beispiele zur Schädigung von Warmarbeitsstählen, Zeitschrift für Werkstoffe Wärmebehandlung Fertigung, **59** (2004), 379.
- [17] E.Haberling, Zeitstand- und Dauerfestigkeit von Warmarbeitsstählen bei erhöhten Temperaturen, Thyssen Edelstahl technische Berichte, **3** (1977), 125.
- [18] H.Berns, F.Wendl, Kurzzeitkriechverhalten des Warmarbeitsstahles X 40 CrMoV 5 1, Radex Rundschau, **2** (1987), 375.

-
- [19] E.Haberling, Zeitstandfestigkeit von Warmarbeitsstählen, Thyssen Edelstahl technische Berichte, **13** (1987), 118.
- [20] B.Buchmayr, R.Danzer, W.Mitter, Kurzzeitkriechverhalten des Warmarbeitsstahles X 40 CrMoV 5 1, Archiv Eisenhüttenwesen, **53** (1982), 35.
- [21] H.Berns, F.Pschenitzka, Das Kriechverhalten von Warmarbeitsstählen mit 5 % Chrom, Zeitschrift für Werkstofftechnik, **11** (1980), 258.
- [22] J.Anderson, B.Klarenfjord: The influence of precipitates on the creep properties of the hot work tool steels QRO 90 Supreme and Hotvar, 7th Tooling Conference, Mailand, 2006.
- [23] R.Danzer, E.Krainer, M.Schindler: Creep behaviour of AISI H10 and H13 materials with regard to die life casting of brass and aluminium, 12th International Die Casting Congress and Exposition, Minneapolis, 1983.
- [24] H.Berns, Zeitstanduntersuchungen an Warmarbeitsstählen, Zeitschrift für wirtschaftliche Fertigung, **71** (1976), 64.
- [25] H.Berns, Ursachen des Zeitstandverhaltens von Warmarbeitsstählen und Vergleich mit hochwarmfesten Legierungen, Zeitschrift für wirtschaftliche Fertigung, **71** (1976), 212.
- [26] H.Berns, F.Wendl, Einfluß von Bainitanteilen auf einige Eigenschaften des Warmarbeitsstahles X 40 CrMoV 5 1, Thyssen Edelstahl technische Berichte, **13** (1987), 122.
- [27] H.Wurmbauer, M.Panzenböck, H.Leitner, C.Scheu, H.Clemens, Short term creep behavior of chromium rich hot work tool steels, Materials Science and Engineering Technology, **41** (2010), 18.
- [28] H.Wurmbauer, H.Leitner, M.Panzenböck, C.Scheu, H.Clemens, Short term creep behavior of an X 37 CrMoV 5 1 hot work tool steel with almost bainitic and fully martensitic microstructures, Steel Research International, zur Veröffentlichung angenommen (April 2010).
- [29] H.Wurmbauer, H.Leitner, M.Panzenböck, C.Scheu, H.Clemens, Short term creep behavior of a CrMoV hot work tool steel, International Journal of Materials Research, **100** (2009), 1066.
- [30] H.Wurmbauer, C.Scheu, M.Panzenböck, E.Stergar, H.Leitner, H.Clemens, D.Caliskanoglu: Kurzzeitkriechverhalten eines Warmarbeitsstahls, Tagung Werkstoffprüfung, Berlin, 2008.
- [31] E.Stergar – Diplomarbeit: Kurzzeitkriechverhalten von Warmarbeitsstählen, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2006.
- [32] E.Stergar, M.Panzenböck, H.Leitner, H.Wurmbauer, C.Scheu, H.Clemens, Zum Kurzzeitkriechverhalten von Warmarbeitsstählen, Berg und Hüttenmännische Monatshefte, **153** (2008), 342.

-
- [33] P.Gümpel, K.Rasche, Entwicklungsstand bei Warmarbeitsstählen, Thyssen Edelstahl technische Berichte, **7** (1981), 151.
- [34] E.Houdremont: Handbuch der Sonderstahlkunde, Dritte Auflage, Springer Verlag, Essen, 1956.
- [35] G.Wiedemann, R.Franz, Über die Wärmeleitungsfähigkeit der Metalle, Annalen der Physik und Chemie, **89** (1853), 487.
- [36] G.Gottstein: Physikalische Grundlagen der Materialkunde, Springer Verlag, Aachen, 2001.
- [37] Böhler Edelstahl GmbH – Handbuch: Böhler Edelstahl Handbuch, Böhler Edelstahl GmbH, Kapfenberg, 2000.
- [38] R.W.K.Honeycombe, H.K.D.H.Badeshia: Steels microstructure and properties, Second edition, Butterworth Heinemann, Oxford, 2000.
- [39] K.H.Kuo, C.L.Jia, Crystallography of $M_{23}C_6$ and M_6C precipitated in a low alloy steel, Acta Metallurgica, **33** (1985), 991.
- [40] Y.Geller: Tool steels first edition, MIR Publishers, Moskau, 1975.
- [41] W.Donke: Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung zehnte Auflage, Cornelsen Verlag, Berlin, 1994.
- [42] P.Gümpel, H.W.Hellmonds, M.Hoock, Karbidausscheidungen in dem Warmarbeitsstahl X 38 CrMoV 5 1, Thyssen Edelstahl technische Berichte, **11** (1985), 143.
- [43] H.F.Fischmeister, S.Karagöz, H.O.Andren, An atom probe study of secondary hardening in high speed steels, Acta Metallurgica, **36** (1988), 817.
- [44] H.J.Bargel, G.Schulze, Werkstoffkunde, Zehnte Auflage, Springer Verlag, Berlin, 2008.
- [45] D.Delanges, P.Lamesle, M.H.Mathon, N.Mebarki, C.Levailant, Influence of silicon content on the precipitation of secondary carbides and fatigue properties of a 5 % Cr tempered martensitic steel, Materials Science and Engineering A, **394** (2005), 435.
- [46] V.Ollilainen, W.Kasprzak, L.Holappa, The effect of silicon vanadium and nitrogen on the microstructure and hardness of air cooled medium carbon low alloy steels, Materials Science and Engineering A, **394** (2003), 435.
- [47] S.Mayer – Dissertation: Einfluss einer bainitischen martensitischen Mikrostruktur auf die mechanischen Eigenschaften von Warmarbeitsstählen, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2009.
- [48] Z.D.Calsiskonoglu, W.Liebfahrt – Vorlesungsskriptum: Eigenschaften und Herstellung moderner Warmarbeitsstähle, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2007.
- [49] I.Schruff, Zusammenstellung der Eigenschaften und Werkstoffkenngrößen der Warmarbeitsstähle X 38 CrMoV 5 1, X 32 CrMoV 3 3 und X 38 CrMoV 5 3, Thyssen Edelstahl technische Berichte, **15** (1989), 70.

-
- [50] Böhler Edelstahl GmbH – Broschüre: Erfolgreiche Edelstahlbehandlung, Böhler Edelstahl GmbH, Kapfenberg, 2007.
- [51] P.Roche, O.Sandberg, O.Yucel: Heat and surface treatment of hot work tool steels for optimum service performance, 5th International Conference on Tooling, Leoben, 1999.
- [52] V.Läpple: Wärmebehandlung des Stahls Grundlagen Verfahren und Werkstoffe, Europa Lehrmittel, Reutlingen, 2006.
- [53] I.Shahid: Heat treatment of large die casting tools characteristics and properties, NADCA Conference, Detroit, 2007.
- [54] H.Berns, E.Haberling, F.Wendl, Einfluß des Glühgefüges auf die Zähigkeit von Warmarbeitsstählen, Thyssen Edelstahl technische Berichte, **11** (1985), 150.
- [55] F.Rapatz: Die Edelstähle, Springer Verlag, Berlin, 1951.
- [56] B.Bungardt, E.Kunze, E.Horn, Untersuchungen des Systems Eisen Chrom Kohlenstoff, Archiv Eisenhüttenwesen, **3** (1958), 193.
- [57] Z.D.Caliskanoglu – Dissertation: Einfluss der Legierungselemente auf das Anwendungspotential temperaturwechselbeanspruchter Warmarbeitsstähle, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2002.
- [58] H.Berns, F.Wendl, Vermeidung von Korngrenzenversprödung im Stahl X 40 CrMoV 5 1, Steel Research International, **56** (1985), 433.
- [59] H.Berns, W.Theissen: Eisenwerkstoffe Stahl und Gusseisen, Vierte Auflage, Springer Verlag, Bochum, 2008.
- [60] H.Clemens – Vorlesungsskriptum: Metallkunde I, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2005.
- [61] D.A.Porter, K.E.Easterlin, Transformations in metals and alloys, Second edition, Cheltenham Nelson Thornes, Cheltenham, 2001.
- [62] T.Y.Hsu, X.Zuyao, L.Xuemin, Diffusion of carbon during the formation of low carbon martensite, Scripta Metallurgica, **17** (1983), 1285.
- [63] H.Berns, F.Wendl, Effect of carbon content in CrMoV hot working tool steel, Steel Research International, **57** (1986), 671.
- [64] G.Kientopf – Vorlesungsskriptum: Der Weg zur geeigneten Oberfläche, Uddeholm Tooling AG, Hagfors, 2007.
- [65] J.Sugetich – Diplomarbeit: Charakterisierung von Warmarbeitsstählen hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften für die Halbwarmumformung, Montanuniversität Leoben, Leoben, 1999.
- [66] H.Berns, F.Wendl, Einfluß der Erzeugung und Wärmebehandlung auf Gefüge und Zähigkeit des Warmarbeitsstahles X 40 CrMoV 5 1, Härtereitechnische Mitteilungen, **39** (1984), 120.
- [67] J.Krawczyk, P.Bala, A.Hanc, The Mössbauer spectroscopy studies of cementite precipitations during continuous heating from as quenched state of high carbon CrMnMo steel, Acta Physica Polonica, **114** (2008), 1651.

-
- [68] M.Cohen, Retained Austenite, Transactions American Society for Metals, **41** (1949), 35.
- [69] G.Tammann, E.Schei, Die Umwandlung des Austenits und Martensits in gehärteten Stählen, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, **157** (1926), 1.
- [70] M.Kimura, K.Yamaguchi, M.Hayakawa, K.Kobayashi, K.Kanazawa, Microstructures of creep fatigued 9 to 12 % Cr ferritic heat resisting steels, International Journal of Fatigue, **28** (2006), 300.
- [71] G.J.Cai, H.O.Andren, L.E.Svenson, Microstructural change of 5 % Cr steel weld metal during tempering, Materials Science and Engineering A, **242** (1998), 202.
- [72] L.Kaufmann, S.V.Radcliffe, M.Cohen: Decomposition of austenite by diffusional processes, Y.Wiley, New York, 1962.
- [73] K.R.Kinsman, E.Eichen, H.I.Aaronson, Thickening kinetics of proeutectoid ferrite plates in Fe-C alloys, Metallurgical and Materials Transactions A, **6** (1975) 303.
- [74] E.P.Simonen, H.I.Aaronson, R.Trivedi, Lengthening kinetics of ferrite and bainite sideplates, Metallurgical Transactions, **4** (1973), 1239.
- [75] V.P.Bosze, R.Trivedi, The effects of crystallographic anisotropy on the growth kinetics of Widmanstätten precipitates, Acta Metallurgica, **23** (1975), 713.
- [76] H.K.D.H.Badehia: Bainite in steels, Second edition, University Press Cambridge, Cambridge, 2001.
- [77] L.Habraken, Y.L.DeBrouwer: De ferri metallographia, Stahleisen Verlag, Düsseldorf, 1968.
- [78] R.Bürgel: Handbuch Hochtemperaturwerkstofftechnik, Vieweg Verlag, Melle, 1998.
- [79] A.Kelly, R.B.Nicholson: Strengthening methods in crystals, Halstead Press Division Wiley, London, 1972.
- [80] J.Pesicka, A.Dronhofer, G.Eggeler, Free dislocation and boundary dislocations in tempered martensitic ferritic steels, Materials Science and Engineering A, **387** (2004) 176.
- [81] F.W.Bach, M.Schaper, F.Nürnberg, C.Krause, O.Grydin, Bestimmung der Streckgrenze und der Hall Petch Konstanten des Vergütungsstahles X 42 CrMo 4 mit unterschiedlichen Gefügen mittels Eindruckprüfungen, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, **37** (2005) 668.
- [82] W.B.Morrison, R.L.Miller: Ultrafine Grain Metals, Syracuse University Press, New York, 1970.
- [83] W.C.Lesley, Grain size, Metallurgical Transactions A, **3** (1971), 5.
- [84] W.Dahl, R.Knopp, O.Pawelski: Umformtechnik Plastomechanik und Werkstoffkunde, Springer Verlag, Berlin, 1993.
- [85] Böhler Edelstahl GmbH – Broschüre: Produktblätter W300 W302 W303 W320 W360 W360 W400 W403, Böhler Edelstahl GmbH, Kapfenberg, 2009.

-
- [86] Uddeholm Tooling AB – Broschüre: Produktblätter Dievar Hotvar Orvar^{Supreme} QRO 90^{Supreme}, Uddeholm Tooling AB, Hagfors, 2009.
- [87] Uddeholm Tooling AB – Broschüre: Premium Warmarbeitsstähle für den Druckguss, Uddeholm Tooling AB, Hagfors, 2009.
- [88] Böhler Edelstahl GmbH – Broschüre: Warmarbeitsstähle für das Schmieden, Böhler Edelstahl GmbH, Kapfenberg, 2009.
- [89] E.Haberling, K.Rasche, Zusammenhang zwischen Gefügeausbildung und Zähigkeit von Warmarbeitsstählen, Thyssen Edelstahl technische Berichte, **7** (1981), 168.
- [90] Böhler Edelstahl GmbH – Broschüre: Werkzeugstähle technische Details, Böhler Edelstahl GmbH, Kapfenberg, 2009.
- [91] E.Hornbogen, H.Warlimont: Metallkunde, Springer Verlag, Bochum, 1991.
- [92] P.G.Shewmon, Diffusion in solids, McGraw Hill, New York, 1963.
- [93] M.Bischof, P.Staron, D.Caloskanoglu, H.Leitner, C.Scheu, H.Clemens, On the overaging behavior of tool steel X 38 CrMoV 5 3, Materials Science and Engineering A, **472** (2008), 148.
- [94] K.D.Fuchs, E.Haberling, K.Rasche, Microstructure and technological properties of hot work tool steels for pressure casting dies, Thyssen Edelstahl technische Berichte, **32** (1990) 16.
- [95] A.Dronhofer, J.Pesicka, J.Dlouhy, G.Eggler, On the nature of internal interfaces in tempered martensite ferritic steel, International Journal of Materials Research, **94** (2003) 511.
- [96] J.Pesicka, R.Kunzel, A.Dronhofer, G.Eggeler, The evolution of dislocation density during heat treatment and creep of tempered martensite ferritic steels, Acta Materialia, **51** (2003) 4847.
- [97] A.Dronhofer, J.Pesicka, G.Eggeler, On the relation between carbide density and grain boundary character in tempered martensitic ferritic steels, Steel Research International, **76** (2005), 656.
- [98] L.A.Norström, N.Ohrberg, Development of the hot work tool steel for high temperature applications, Metals Technology, **727** (1981), 25.
- [99] J.Anderson – Thesis for the degree of licentiate of engineering: Secondary hardening in some low chromium hot work tool steels, Chalmers University of Technology, Göteborg, 2008.
- [100] H.M.Lee, S.M.Allen, Coarsening resistance of M₂C carbides in secondary hardening steels, Metallurgical and Materials Transactions A, **22** (1991) 2877.
- [101] G.D.Pigova, V.M.Sedov, Y.I.Archakov, Carbide transformations in CrMo steels in the process of long term aging and operation, Materials Science and Heat Treatment, **39** (1997), 371.

-
- [102] A.Vyrostkova, A.Kroupa, J.Janec, M.Svoboda, carbide reactions and phase equilibria in low alloy CrMoV steels tempered at 773 to 993 K, *Acta Metallurgica*, **46** (1998), 31.
- [103] M.Dittes: *Elektronikweichlote für spritzgegossene Schaltungsträger*, Universität Bayreuth, Bayreuth, 1999.
- [104] B.Heine: *Werkstoffprüfung Ermittlung von Werkstoffeigenschaften*, Fachbuchverlag Leipzig, Aalen, 2003.
- [105] R.Ramberg, W.R.Osgood, Description of stress strain curves by three parameters, National Advisory Committee for Aeronautics, **902** (1943), 1.
- [106] F.Garofalo: *Fundamentals of creep and creep rupture in metals*, McMillian, New York, 1965.
- [107] A.Graham, K.F.A.Walles: *Relation between long and short term properties of a commercial alloy*, Iron and Steel Institute, London, 1955.
- [108] J.Granacher, A.Pfenning: *Beschreibung des Kriechverhaltens ausgewählter warmfester Legierungen*, TU Darmstadt, Darmstadt, 1991.
- [109] J.Weertman, Theory of steady state creep based on dislocation climb, *Journal of Applied Physics*, **26** (1955), 1213.
- [110] J.E.Dorn, Some fundamental experience on high temperature creep, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **3** (1955), 85.
- [111] C.R.Sonderberg, The interpretation of creep tests for machine design, *Transactions American Society for Metals*, **58** (1938), 1.
- [112] O.E.Johnson, J.Henderson, B.Khan, Pressure vessels of various metallic materials under internal and external pressures at elevated temperatures, *Engineer*, **217** (1965), 729.
- [113] J.Harper, J.E.Dorn, Viscous creep of aluminium near its melting temperature, *Acta Materialia*, **5** (1957), 654.
- [114] J.N.Wang, A Microphysical model of Harper Dorn creep, *Acta Materialia*, **44** (1996), 855.
- [115] A.J.Ardell, Harper Dorn Creep prediction of the dislocation network theory of high temperature deformation, *Acta Materialia*, **45** (1997), 2971.
- [116] H.Bethge, J.Heidenreich: *Electron microscopy in solid state physics*, Elsevier, New York, 1987.
- [117] G.Eggeler, The effect of long term creep on particle coarsening in tempered martensite ferritic steels, *Acta Metallurgica*, **37** (1989) 3225.
- [118] S.Mayer, C.Scheu, H.Leitner, I.Siller, H.Clemens, Influence of the cooling rate on the mechanical properties of a hot work tool steel, *International Journal of Materials Research*, **10** (2009) 86.
- [119] M.Panzenböck, S.Marsoner, G.Deinhofer, L.Lackner, R.Ebner: *Zugprüfung an höchstfesten Werkstoffen*, *Werkstoffprüfung 2005*, Berlin, 2005.

-
- [120] P.Haasen, Physikalische Metallkunde, Dritte Auflage, Springer Verlag, Berlin, 1994.
- [121] D.B.Williams, C.B.Carter: Transmission electron microscopy, Second edition, Plenum Press, New York, 1996.
- [122] E.Hornbogen: Durchstrahlungselektronenmikroskopie fester Stoffe, Verlag Chemie, 1971, Stuttgart.
- [123] M.Heimendahl: Einführung in die Elektronenmikroskopie, Vieweg Verlag, Braunschweig, 1970.
- [124] J.W.Edington: Practical electron microscopy in materials science, McMillian, Eindhoven, 1974.
- [125] P.Schwaab, Einsatz des analytischen Rastertransmissionsmikroskopes in der Metallographie, Praktische Metallographie, **23** (1986), 88.
- [126] P.M.Kelly, Quantitative electron microscopy, Metals Forum, **5** (1982), 13.
- [127] P.Gümpel, Untersuchungen zum Einfluß von Mangan und Kohlenstoff auf einige Eigenschaften des Warmarbeitsstahles X 38 CrMoV 5 1, Thyssen Edelstahl technische Berichte, **8** (1982), 47.

Anhang

Veröffentlichungen im Rahmen der Dissertation

E. Stergar, M. Panzenböck, H. Leitner, H. Wurmbauer, C. Scheu, H. Clemens, Zum Kurzzeitkriechverhalten von Warmarbeitsstählen, **Berg- und Hüttenmännische Monatshefte**, **153** (2008) 342-346.

H. Wurmbauer, C. Scheu, M. Panzenböck, E. Stergar, H. Leitner, H. Clemens, D. Caliskanoglu, Kurzzeitkriechverhalten eines Warmarbeitsstahls, in: H. Frenz, W. Grellmann, Tagung „Werkstoffprüfung 2008“ – Herausforderungen neuer Werkstoffe an die Forschung, **DVM Bericht**, Deutscher Verband für Materialforschung und -Prüfung e.V. Berlin, **642** (2008) 251-256.

H. Wurmbauer, H. Leitner, M. Panzenböck, C. Scheu, H. Clemens, Short-term Creep Behavior of a CrMoV Hot-work Tool Steel, **International Journal of Materials Research**, **100** (2009) 1066-1073.

H. Wurmbauer, H. Leitner, M. Panzenböck, C. Scheu, H. Clemens, Short-term Creep Behavior of Chromium rich Hot-work Tool Steels, **Materials Science and Engineering Technology**, **41** (2010) 18-28.

H. Wurmbauer, H. Leitner, M. Panzenböck, C. Scheu, H. Clemens, Short term creep behavior of an X 37 CrMoV 5 1 hot work tool steel with almost bainitic and fully martensitic microstructures, **Steel Research International**, zur Veröffentlichung angenommen (April 2010).