



**Untersuchung der Wirkung von  
Legierungselementen auf die peritektische  
Phasenumwandlung in Stählen**

Dissertation

eingereicht von

**DI Peter Presoly**

am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie an der Montanuniversität Leoben  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der montanistischen Wissenschaften





## Kurzfassung

Das Verhalten von Stählen beim Stranggießprozess hängt maßgeblich von der Stahlzusammensetzung, den damit verbundenen Phasenumwandlungen und den entsprechenden thermophysikalischen Eigenschaften ab. Als besonders kritisch gelten „peritektische Stähle“, bei denen die peritektische Phasenumwandlung ( $L+\delta\rightarrow\gamma+\delta$ ) mit der Enderstarrung zusammenfällt. Diese Stähle zeigen ein ungünstiges Prozessverhalten und weisen eine schlechtere Halbzeugqualität auf. Werden peritektische Stähle im Produktionsprogramm als solche erkannt, können diese durch gezielte betriebliche Maßnahmen kontrollierter hergestellt werden. Während im Zweistoffsystem Fe-C der peritektische Bereich genau bekannt ist, ist der Einfluss von Legierungselementen wie Mn, Si, Al und deren Kombinationen nicht vollständig klar. Daher ist die Untersuchung der Wirkung von Legierungselementen auf die peritektische Phasenumwandlung in Stählen von besonderer Bedeutung.

Der Literaturteil dieser Arbeit zeigt auf, dass thermoanalytische Labormethoden das größte Potential zur Charakterisierung des Phasenumwandlungsverhaltens von peritektischen Stählen im Gleichgewicht haben und dass die CALPHAD Methode die ideale Berechnungsmethode ist, um die Wirkung von Legierungselementen zu beschreiben.

Die durchgeführte praktische Evaluierung von ausgewählten Labormethoden zeigt, dass die Dynamische-Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (DSC) ein eindeutiges Erkennen von peritektischen ermöglicht. Ergänzende Untersuchungen wurden mit der Dilatometrie und der Hochtemperatur-Laser-Konfokal-Mikroskopie durchgeführt. Mittels systematischer DSC-Messungen wurden basierend auf Modelllegierungen die ternären Systeme Fe-C-Si, Fe-C-Mn und Fe-C-Al untersucht, sowie Vorversuche in den quaternären Systemen Fe-C-Si-Al und Fe-C-Si-Mn durchgeführt. Die Ergebnisse zur Wirkung von Al und der Wechselwirkung von Si mit Mn in Bezug auf das Fe-C System eröffnen hier vollkommen neue Perspektiven.

## Abstract

The behaviour of steels in the continuous casting process depends significantly on the steel composition, the associated phase transitions and the corresponding thermophysical properties. Particularly "peritectic steels", where the peritectic phase transformation ( $L+\delta\rightarrow\gamma+\delta$ ) coincides with the final solidification apply as critical. These steels exhibit unfavourable process behaviour and show a lower product quality. If peritectic steels are identified in the production program, they can be produced under controlled conditions through targeted operational requirements. While the peritectic range is exactly known in the binary system Fe-C, the influence of alloying elements such as Mn, Si, Al and their combinations are not completely clear. Therefore, the investigation of the effect of alloying elements on the peritectic phase transformation in steels is of particular importance.

The literature part of this thesis shows that thermal analytical laboratory methods have the greatest potential to characterise the phase transformation behaviour of peritectic steels in equilibrium and that the CALPHAD method is the ideal calculation method to describe the effect of alloying elements.

Practical evaluation of selected laboratory tests shows that the Dynamic-Heat-Flow-Differential-Scanning-Calorimetry (DSC) enables a clear identification of peritectic steels. Additional studies were carried out with the Dilatometry and the High-Temperature-Laser-Confocal-Microscopy. Systematic DSC measurements of model alloys of the ternary systems Fe-C-Si, Fe-Mn-C and Fe-C-Al were carried out and preliminary tests of the quaternary systems Fe-C-Si-Al and Fe-C-Si-Mn were performed. The findings on the effect of Al and the interaction of Si with Mn with respect to the Fe-C system represent a new scientific ground.

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie. Die Ergebnisse wurden aus einem gemeinsamen K2-Forschungsprojekt (A4.1 und A4.18) mit den beiden Industriepartnern Siemens VAI Metals Technologies GmbH & Co und voestalpine Stahl GmbH gewonnen.

An dieser Stelle möchte ich besonders Herrn Ao. Univ.-Prof. Dr. mont. **Christian Bernhard** für das große Vertrauen in meine Person während der vergangenen Jahre, für die spannende Themenstellung und die Möglichkeit des selbstständigen Arbeitens danken.

Mein Dank gebührt auch Herrn Univ.-Prof. Dr. mont. **Helmut Clemens** für die Übernahme des Gutachtens der Arbeit.

Mein freundschaftlicher Dank gilt Herrn Dr. **Robert Pierer** für die Betreuung zum Beginn meiner wissenschaftlichen Tätigkeit und vor allem für die viele Diskussionen und die Unterstützung bei der Strukturierung dieser Arbeit.

Weiters möchte ich allen MitarbeiterInnen am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie danken. Besonders zu erwähnen sind die technischen MitarbeiterInnen für ihre tatkräftige Unterstützung bei den Laborversuchen: Frau **Nadine Tatzreiter** und die Herren **Stefan Stangl, Michael Jäger, Bernd Lederhaas, Siegfried Schider, Gerhard Winkler, Ewald Suchadolnik**.

*Mein tiefster Dank gilt darüber hinaus meiner Mutter Irene und meiner Ehefrau Alexandra, die mich bei der Fertigstellung dieser Arbeit besonders unterstützten. Nicht nur für ihre entgegengebrachte Geduld bin ich zutiefst dankbar, sondern auch für die oft lange Korrekturarbeit meines „Muttertiers“.*

Den Firmen voestalpine Stahl GmbH und Siemens VAI Metals Technologies GmbH & Co sei für das gemeinsame Forschungsprojekt und die finanziellen Unterstützung gedankt. Beigetragen haben dazu:

voestalpine Stahl: Dr. **Peter Reisinger**, Dr. **Guangmin Xia**, Dr. **Sergiu Ilie**, Dr. **Jakob Six**  
und vor allem Herr DI **Friedrich Kokert**.

Siemens VAI Metals: Frau Dr. **Susanne Hahn**, Dr. **Thomas Schaden**,  
Dr. **Josef Watzinger** und Mag. **Paul Pennerstorfer**.

Für alle durchgeführten chemische Analysen in der Prozessanalytik - Metallurgie, der voestalpine Stahl GmbH, danke ich besonders Herrn Dr. **Andreas Pissenberger** und Herr **Franz Martin Prucha**.

Der österreichischen Bundesregierung (insbesondere dem Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie und dem Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft) vertreten durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG), und den Ländern Steiermark und Tirol, vertreten durch die Steirische Wirtschaftsförderungsgesellschaft mbH (SFG) sowie die Standortagentur Tirol, wird für die Förderung im Rahmen des COMET Förderprogramms herzlich gedankt.

## Eidesstattliche Erklärung

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



---

Peter Presoly

*Die größte Tragödie in der Wissenschaft ist,  
dass die schönsten Hypothesen  
von den hässlichsten Fakten  
erschlagen werden.*

\*\*\*\*\*

Thomas Henry Huxley, engl. Naturforscher, 1825-1895.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung .....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>II</b>
<b>Danksagung.....</b>	<b>III</b>
<b>Eidesstattliche Erklärung .....</b>	<b>V</b>
<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>VII</b>
<b>Allgemeine Formelzeichen .....</b>	<b>XI</b>
<b>Akronyme.....</b>	<b>XII</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Die peritektische Phasenumwandlung.....</b>	<b>3</b>
2.1 Definition eines peritektischen Systems .....	3
2.2 Das peritektische System bei Stählen .....	8
2.2.1 Detaillierte Betrachtungen im System Fe-C (Gleichgewicht) .....	10
2.2.2 Einfluss von Legierungselementen auf das Fe-C System.....	16
2.3 Kinetik der peritektischen Phasenumwandlung in Stählen .....	19
2.3.1 Detaillierte Betrachtungen zum Reaktionsmechanismus .....	20
2.3.2 Beschreibung der Kinetik der peritektischen Transformation mittels des .....	
klassischen diffusionskontrollierten Mechanismus.....	26

<b>3</b>	<b>Verhalten von peritektischen Stählen im Stranggießprozess .....</b>	<b>31</b>
3.1	Besondere Prozessphänomene beim Stranggießen von .....	
	peritektischen Stählen .....	33
3.2	Betriebliche Maßnahmen zum Vergießen von peritektischen Stähle .....	42
<b>4</b>	<b>Methoden zur Charakterisierung peritektischer Stähle im Laborversuch.....</b>	<b>46</b>
4.1	Auswahl und Einteilung der unterschiedlichen Labormethoden .....	47
4.2	Direkte Labormethoden .....	48
4.2.1	Hochtemperatur-Laser-Konfokal-Mikroskopie (HT-LSCM) .....	48
4.2.2	Hochtemperatur-Synchrotron-Röntgen-Bildanalyse (HT-Synchrotron).....	52
4.3	Indirekte Labormethoden .....	56
4.3.1	Klassifizierung der peritektischen Phasenumwandlungen .....	57
4.3.2	Thermoanalyse (TA) .....	60
4.3.3	Differenz-Thermoanalyse (DTA).....	64
4.3.4	Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (DSC).....	74
4.3.5	Dilatometrie (DIL).....	80
4.3.6	Thermo-Optische-Analyse (Thermomikroskopie).....	83
4.3.7	Thermo-Kristallstrukturanalyse (Röntgendiffraktometrie).....	84
4.3.8	Sonderverfahren & kombinierte Verfahren.....	86
4.4	Eintauch- und Abguss-Erstarrungsexperimente .....	91
4.4.1	Dipping-Tests.....	93
4.4.2	SSCC-Versuche (Submerged Split Chill Contraction).....	95
4.4.3	Abguss-Erstarrungsexperimente .....	98
4.5	Zusammenfassung und Gewichtung der Labormethoden.....	103
<b>5</b>	<b>Berechnungsmethoden zur Beschreibung der Wirkung von Legierungselementen .....</b>	<b>106</b>
5.1	Cp-Formeln .....	107
5.2	Kagawa-Modell.....	110
5.3	Konstruktion von pseudo-binären Phasendiagrammen mittels Mikroseigerungsmodell .....	113

5.4	CALPHAD Methode .....	115
5.4.1	Mathematisches Modell zur Beschreibung von Stählen.....	119
5.4.2	Kommerzielle Programme und Datenbanken .....	123
5.4.3	Optimierung von thermodynamischen Datenbanken .....	126
5.5	CALPHAD basierende Regressionsformeln für $c_A^*$ , $c_B^*$ und $c_C^*$ .....	130
5.5.1	Blazek-Formel (ThermoCalc basierend) .....	131
5.5.2	Shepherd-Formel (FactSage basierend).....	132
5.5.3	Kritische Betrachtungen zu den CALPHAD Regressionsformeln .....	134
5.6	Zusammenfassung, sowie Vor- und Nachteile der verschiedenen Berechnungsmethoden .....	135
<b>6</b>	<b>Praktische Evaluierung von ausgewählten Labormethoden.....</b>	<b>138</b>
6.1	Methodik und Modelllegierungen für die Methodenentwicklung .....	139
6.2	Dilatometer .....	146
6.3	DTA.....	159
6.4	DSC.....	171
6.5	HT-LSCM (als TOA).....	178
6.6	Bewertung der Labormethodenevaluierung .....	188
<b>7</b>	<b>Vertiefung und Details zur DSC Methode.....</b>	<b>190</b>
7.1	Maßnahmen zur Oxidation- und Entkohlungvermeidung .....	190
7.2	Kalibrierung, Justierung und Messgenauigkeit.....	199
7.3	DTA/DSC-Signalentstehung und deren Simulation.....	207
7.3.1	Simulationen der Fe-C-Si Modelllegierungen.....	211
7.3.2	Simulation von Probenmassen- und Heizratenvariationen .....	215
7.3.3	Simulationen einer Kohlenstoffvariation im Fe-C System .....	218
7.4	DSC Signalkorrektur.....	222
7.5	Besonderheit bei Abkühlmessungen .....	227

<b>8</b>	<b>DSC-Messergebnisse und Phasendiagramme von .....</b>	<b>233</b>
	<b>ausgewählten Systemen.....</b>	<b>233</b>
8.1	Planung des Versuchsprogramms .....	234
8.2	System Fe - C (links / rechts von $c_A$ ).....	237
8.3	System Fe-C-Si, bis 3,3%Si .....	240
8.4	System Fe-C-Al, bis 3%Al .....	245
8.5	System Fe-C-Mn, bis 5,4%Mn.....	248
8.6	System Fe-C-Si-Al.....	250
8.7	Weitere Untersuchungen von ausgewählten Modelllegierungen und kommerziellen Stählen .....	255
8.8	Ausblick auf weiterführende Untersuchungen .....	262
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>264</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>268</b>
	<b>Anhang A bis I</b>	

## Allgemeine Formelzeichen

$T_m$	Schmelzpunkt (von Reinstoffen)
$T_{\text{Solid}}$	Solidustemperatur (von Legierungen)
$T_{\text{Liquid}}$	Liquidustemperatur (von Legierungen)
$T_{\text{Perit.}}$	Temperatur der peritektischen Phasenumwandlung
$\gamma\text{-Fe}$	Austenit (kfz)
$\delta\text{-Fe}$	Delta-Ferrit (krz)
$\alpha\text{-Fe}$	Alpha-Ferrit (krz)
L	Liquid = Schmelze
$c_A$	Kohlenstoffgehalt und Temperatur der maximalen Löslichkeit für C im $\delta\text{-Fe}$
$c_B$	Kohlenstoffgehalt und Temperatur für höchste Temperatur bei der $\gamma\text{-Fe}$ beständig ist = peritektischer Punkt
$c_C$	Kohlenstoffgehalt und Temperatur ab dem der primär aus der Schmelze $\gamma\text{-Fe}$ ausgeschiedene wird
$c_P$	äquivalenter Kohlenstoffgehalt

## Akronyme

CALPHAD	CALculation of PHase Diagrams
DIL	Dilatometer
DIP	Dipping Test
DSC	Differential Scanning Calorimetry (englisch) = Dynamische Differenzkalorimetrie (deutsch)
DTA	Differential Thermal Analysis (englisch) = Differenz-Thermoanalyse (deutsch)
FS	FactSage
GGW	thermodynamisches Gleichgewicht
HFU	Hochfrequenz-Umschmelzanlage
HT-LSCM	High Temperature Laser Scanning Microscope (englisch) Hochtemperatur Laser Scanning (bzw. Raster) Mikroskop (deutsch)
kfz	kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur
krz	kubisch raumzentrierte Kristallstruktur
SGTE	Scientific Group ThermoData Europe - Legierungsdatenbank
SSCC	Submerged Split Chill Contraction
TC	ThermoCalc
TCFE6	ThermoCalc Stahldatenbank Version 6
XRD	X-Ray Diffraction (englisch) = Röntgenbeugung (deutsch)

# 1 Einleitung

Das Verhalten von Stählen beim Stranggießprozess hängt maßgeblich von der Stahlzusammensetzung, der damit verbundenen Phasenumwandlungskinetik und den entsprechenden thermophysikalischen Eigenschaften ab. Als besonders kritisch gelten „peritektische Stähle“, welche durch die charakteristischen Punkte  $c_A$  und  $c_B$  entlang der Peritektikalen charakterisiert werden. Bei diesen speziellen Legierungen fällt die peritektische Phasenumwandlung ( $L+\delta \rightarrow \gamma+\delta$ ) mit der Enderstarrung zusammen, wobei nicht der gesamte  $\delta$ -Ferrit in Austenit ( $\gamma$ ) umgewandelt wird. Am Ende der Erstarrung liegt somit ein  $\delta+\gamma$  Gefüge vor, welches sich dann erst im Festen vollständig in Austenit ( $\gamma$ ) umwandelt.

Diese sogenannten „peritektischen Stähle“ zeigen ein ungünstiges Prozessverhalten und weisen eine schlechtere Halbzeugqualität auf. Fehler finden sich häufig in Form von Längs-, Kanten- und Heißrissen und/oder in der Ausbildung einer ungleichmäßig erstarrten Oberfläche. Während im Zweistoffsystem Fe-C der prozesskritische peritektische Bereich genau bekannt ist und zwischen  $c_A=0,09$  und  $c_B=0,16$  Massen-% Kohlenstoff liegt, ist der Einfluss von Legierungselementen wie Mn, Si, Al und deren Kombinationen - vor allem bei Gehalten im Prozentbereich - nicht vollständig klar. Auch kommerzielle thermodynamische Datenbanken bilden das Verhalten von Mehrstoffsystemen teilweise nur unzureichend genau ab. Die Klassifizierung einer neuen Legierung als „prozesskritisch“ ist deshalb noch immer eine Herausforderung, zumal verlässliche Prognosemodelle oft fehlen.

Deshalb gehen strategische Überlegungen in die Richtung, seitens der Werkstoffentwicklung den peritektischen Legierungsbereich gezielt zu vermeiden. Für diese Zielsetzung muss jedoch bei komplett neuen Legierungssystemen die genaue Lage von  $c_A$  und  $c_B$  bekannt sein, was derzeit noch nicht der Fall ist. Diese Problematik wird durch den Trend zum Einsatz von höheren Gehalten an Legierungselementen verstärkt.

Viele neue hochfeste Stahlsorten (DP, TRIP/TWIP) mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften liegen im Kohlenstoffbereich zwischen 0,05 bis 0,4%C. Durch starke Wechselwirkungen im höher legierten Fe-C-Si-Mn-Al System, kann der kritische peritektische Bereich zwischen  $c_A$  und  $c_B$  durchaus zu kleineren, aber auch zu deutlich höheren Kohlenstoffgehalten als im bekannten Fe-C System verschoben werden. Gerade bei diesem neuen, sich ständig weiterentwickelnden Legierungsbereich gibt es signifikante Defizite bei den thermodynamischen Daten und der Erkennung des prozesskritischen peritektischen Legierungsbereiches. Werden peritektische Stähle im Produktionsprogramm als solche richtig erkannt, können diese durch eine gezielte Auswahl der Gießbedingungen (Gießgeschwindigkeit, Gießpulver, Anpassungen der wassergekühlten Kupferkokille...) besser hergestellt werden.

Es ergeben sich daher für diese Arbeit folgende Fragestellungen:

- Welche experimentellen Methoden gibt es, um im Laborversuch festzustellen, ob eine unbekannte Legierung peritektisch, also zwischen  $c_A$  und  $c_B$  liegt?
- Welche Berechnungsmodelle gibt es, um die in den Laborversuchen gewonnenen Ergebnisse systematisch zu verwerten?
- Wie wirken sich die Legierungselemente Si, Mn, Al auf das Fe-C System aus, besonders, auf die Lage von  $c_A$  und  $c_B$  in ausgewählten pseudo-binären Phasendiagrammen? Ein Schwerpunkt der Untersuchungen ist der peritektische Bereich des Fe-C-Al Systems, zu dem bis jetzt noch keine experimentellen Daten publiziert wurden.

Der gewählte Lösungsansatz in dieser Arbeit ist, wie folgt:

- Validierung und Optimierung diverser Labormethoden mit bekannten Systemen.
- Auswahl der besten Methode zur Untersuchung neuer Legierungssysteme.
- Herstellung von gezielten, möglichst reinen Modelllegierungen, um den Einfluss von einzelnen Legierungselementen, und auch deren Kombinationen, zu untersuchen.
- Erstellen von neuen Phasendiagrammen um den Legierungseinfluss auf die Punkte  $c_A$  und  $c_B$ , sowie auf alle Phasenumwandlungen des Fe-C Systems darzustellen.



## 2 Die peritektische Phasenumwandlung

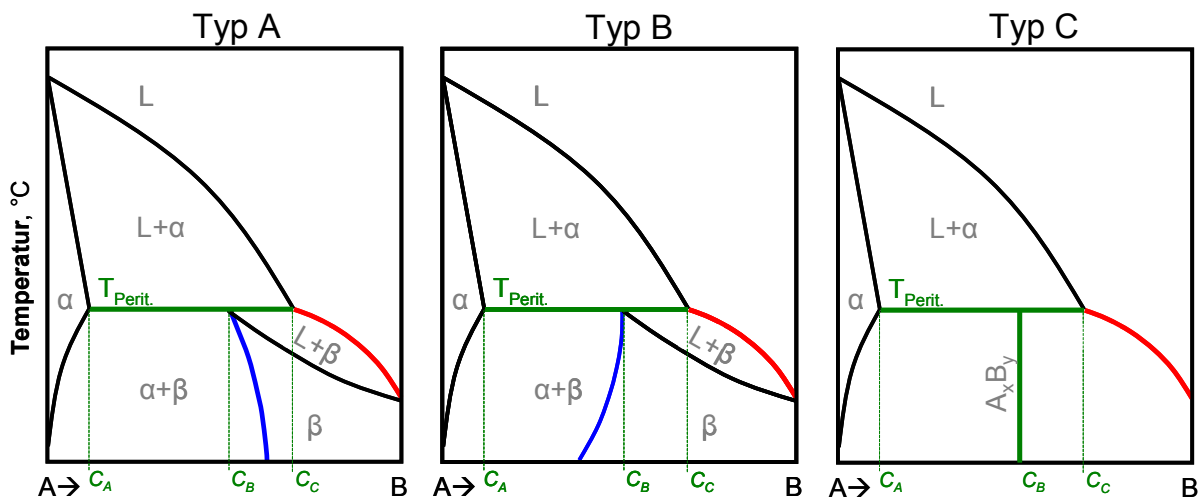
Die peritektische Phasenumwandlung nimmt neben der eutektischen Phasenumwandlung eine Sonderstellung bei der Erstarrung von Schmelzen (Zweikomponenten oder Multikomponentensystemen) ein. Während sich eutektische Legierungen durch ein sehr gleichmäßiges Erstarrungsgefüge und ein gutes Gießverhalten auszeichnen, wird peritektischen Legierungen das Gegenteil zugeschrieben. In den folgenden Unterkapiteln wird definiert, was ein peritektisches System ist. Dann wird im Detail auf die peritektische Phasenumwandlung in Stählen eingegangen. Diese grundlegenden Informationen und Definitionen stellen die Basis für die weitere Arbeit dar. Auch wenn der Fokus des experimentellen Teils dieser Arbeit ausschließlich auf Gleichgewichtsuntersuchungen liegt, wird der aktuelle Stand der Literatur zur Kinetik der peritektischen Phasenumwandlung aufgearbeitet.

### 2.1 Definition eines peritektischen Systems

Peritektische Legierungssysteme treten auf, wenn:

- die Solidus- und Liquiduslinie kein ausgeprägtes Maximum oder Minimum aufweisen (dies ist meist dann, wenn die Schmelzpunkte der beiden Komponenten weit auseinander liegen, wie z.B. bei Eisen und Kohlenstoff) und wenn
- zwei unterschiedliche Phasen (z.B.  $\alpha$  und  $\beta$ , oder  $\gamma$  und  $\delta$ ) im Festen vorhanden sind, die bis zum Erreichen der Schmelztemperatur von einer der beiden Phasen bestehen bleiben.

Wenn diese Randbedingungen vorherrschen, kommt es zu Ausbildung eines peritektischen Systems, wobei dieses peritektische System oft nur ein Teilsystem in einem komplexen Phasendiagramm darstellt (z.B. im Fe-C System). **Abbildung 2-1** zeigt drei unterschiedliche Typen von peritektischen Systemen, die anhand von binären Phasendiagrammen symbolisch dargestellt sind. Von den in **Tabelle 2-1** beschriebenen Typen ist für diese Arbeit ausschließlich Typ B von Relevanz, da dieser die Situation im Fe-C System beschreibt.



**Abbildung 2-1:** Symbolische Darstellung von unterschiedlichen Typen von peritektischen Systemen [1].

**Tabelle 2-1:** Beschreibung der unterschiedlichen Typen von peritektischen Phasendiagrammen [1].

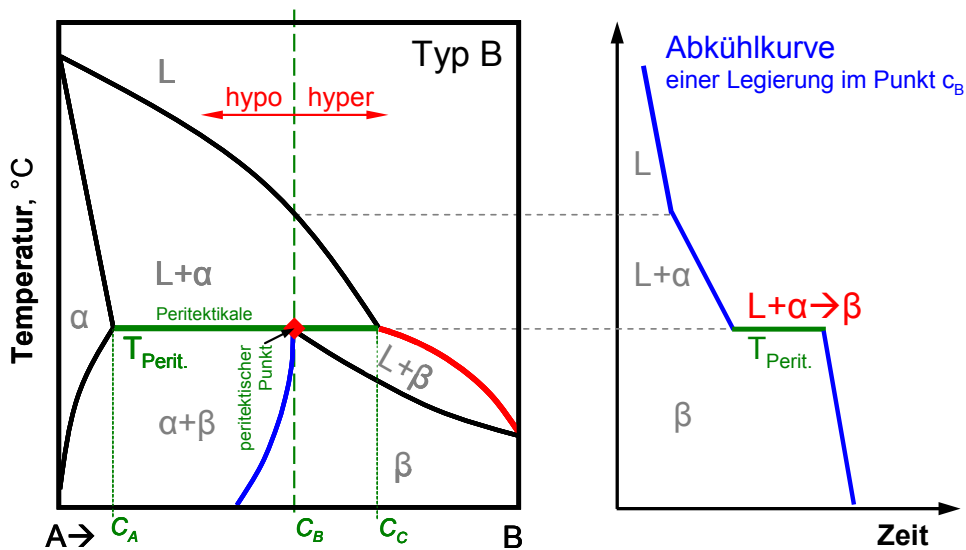
Typ A	Die $\beta$ -Liquidus-Linie und die $\beta$ -Solvus Linie (= Phasengrenze zwischen dem $\alpha+\beta$ und dem $\beta$ -Phasengebiet) sind gleichgerichtet. D.h. eine Legierung im peritektischen Punkt $c_B$ besteht nach der Erstarrung immer aus einem $\alpha+\beta$ Zweiphasengebiet.
Typ B	Die $\beta$ -Liquidus-Linie und die $\beta$ -Solvus Linie sind entgegengerichtet. D.h. eine Legierung im peritektischen Punkt $c_B$ besteht nach der Erstarrung aus reinem $\beta$ .
Typ C	Ist ein Sonderfall, bei dem die peritektische Phase im Punkt $c_B$ eine Strichphase (d.h. eine intermetallische Verbindung mit festem stöchiometrischen Verhältnis) ohne nennenswerte Löslichkeit ist. Vertreter dieses Typs sind z.B. das System Ni-Sn mit der intermetallischen $Ni_3Sn_4$ -Phase [2] oder das System Cu-Cd mit der intermetallischen $Cu_3Cd_{10}$ -Phase [3,4].

Die Besonderheit dieser Systeme zeigt sich beim Durchqueren der Peritektikalen, welche auf der peritektischen Temperatur  $T_{Perit}$  liegt. Dabei wandelt sich die flüssige Phase (L) mit der festen  $\alpha$ -Phase gemeinsam zu einer neuen festen  $\beta$ -Phase um.

Die peritektische Phasenumwandlung lautet daher:



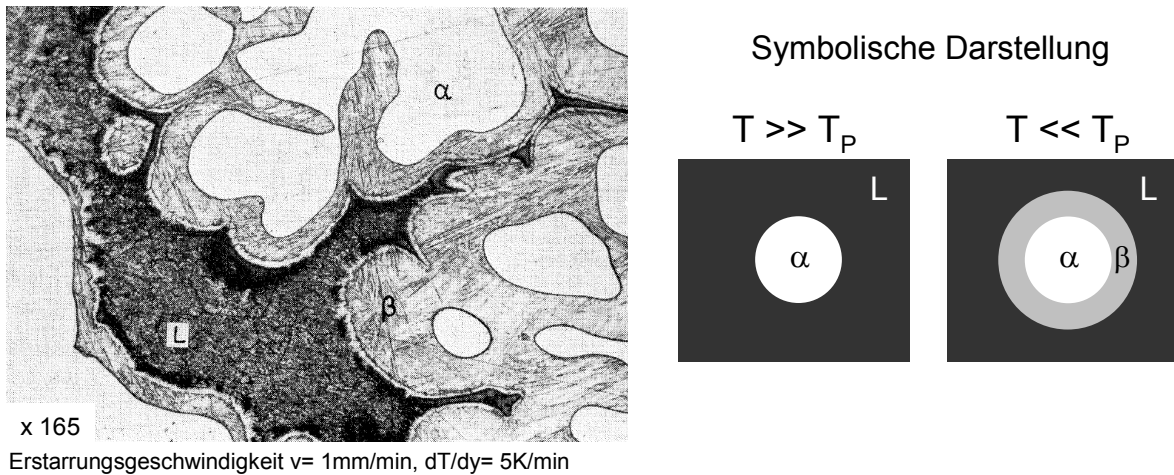
und läuft nur im peritektischen Punkt  $c_B$ , wo die  $\beta$ -Phase direkt an die Peritektikale grenzt, bei konstanter Temperatur  $T_{\text{Perit.}}$  vollständig ab, dargestellt in **Abbildung 2-2**. Der Vollständigkeit wegen sei erwähnt, dass eine peritektische Phasenumwandlung auch im festen Zustand auftreten kann, wenn sich aus zwei festen Phasen ( $\alpha + \beta$ ) eine neue feste Phase ( $\gamma$ ) entsprechend der Reaktion  $\alpha + \beta \rightarrow \gamma$  bildet. Für diesen Sonderfall wird der Begriff „Peritektoid“ verwendet [3].



**Abbildung 2-2:** Binäres peritektisches System vom Typ B und Abkühlkurve einer Legierung mit der peritektischen Konzentration  $c_B$  [1,4].

Legierungen mit einer Konzentration zwischen  $c_B$  und  $c_C$  werden „über-“, bzw. „hyperperitektisch“ genannt. Bei diesen Legierungen wird während der Erstarrung die gesamte  $\alpha$ -Phase im Zweiphasengebiet (fest-flüssig) in  $\beta$  umgewandelt. Erst unterhalb der peritektischen Temperatur  $T_{\text{Perit.}}$  erstarrt die noch verbleibende Schmelze weiter zu reinem  $\beta$ .

Legierungen mit einer Konzentration zwischen  $c_A$  und  $c_B$  werden „unter-“, bzw. „hypo-peritektisch“ genannt. Bei diesen Legierungen ist auf der Peritektikalen nicht mehr genug Schmelze übrig, um die  $\alpha$ -Phase vollständig umzuwandeln, sodass unterhalb der Peritektikalen ein  $\alpha + \beta$  Zweiphasengebiet vorliegt. **Abbildung 2-3** zeigt das Gefügebild einer hypo-peritektischen Cu-20%Sn Legierung, bei der der Gefügestand der umwandelnden Legierung durch Abschrecken in Wasser schlagartig „eingefroren“ wurde. Dadurch fanden im festen Zustand keine weiteren Phasenumwandlungen statt. Es ist genau zu erkennen, wie die primär erstarrten  $\alpha$ -Inseln von der sich neu gebildeten  $\beta$ -Phase umgeben sind [1,4,5].



**Abbildung 2-3:** Gefügebild einer hypo-peritektischen Cu-20%Sn Legierung, eingefrohren unmittelbar bei der peritektischen Phasenumwandlung [6].

**Abbildung 2-3** zeigt deutlich, wie sich die neue  $\beta$ -Phase an der Grenze zwischen der  $\alpha$ -Phase und der Restschmelze (L) gebildet hat und visualisiert somit klar, woher der Begriff „peritektisch“ kommt. Dieser Fachausdruck setzt sich aus dem griechischen *peri* ( $\pi\epsilon\rho\iota$ ) das „um... herum“ bedeutet und *tektainesthai* ( $\tau\epsilon\kappa\tau\alpha\acute{\iota}\nu\epsilon\sigma\theta\alpha\iota$ ), das „zimmern, bauen“ bedeutet, zusammen. Der Begriff „peritektisch“ bedeutet daher „das Herumgebaute“ [7,8], wobei dieses Gefügebild primär für erstarrte hypo-peritektische Legierungen zutrifft, bei denen die Umwandlung und der Konzentrationsausgleich im Festen nicht vollständig abläuft und die zuerst gebildete (eingehüllte)  $\alpha$ -Phase erhalten bleibt.

Peritektische Systeme sind dabei keine Seltenheit. So zählten Exner H.E. und G. Petzow [3] bereits im Jahre 1985 alleine in binären metallischen Systemen mehr als 1000 solcher bekannter Systeme. **Tabelle 2-2** gibt einen kleinen, bei weitem nicht vollständigen Überblick über die Vielfaltigkeit von peritektischen Systemen, die nicht nur in Metallen, sondern auch in diversen Oxidsystemen auftreten.

**Tabelle 2-2:** Zusammenstellung von unterschiedlichen peritektischen Systemen.

<b>Fe-Basissysteme</b>	Fe-C, sowie legierte Stähle Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, Fe-Co, Fe-Mo, Fe-Ge, ...
<b>Al-Basissysteme</b>	Al-Ni, Al-Co, Al-Ti (Al-Al <sub>3</sub> Ti), Al-Zr, Al-Mg, Al-Co, ...
<b>Cu-Basissysteme</b>	Cu-Sn (=Bronzen), Cu-Zn (=Messing), Cu-Co, Cu-Cd, Cu-Ge,...
<b>diverse Nicht-eisensysteme</b>	Pb-Bi, Au-Bi, Sn-Bi, Sn-Cd, Sn-Sb, Sn-Ni, Sn-Ag, Zn-Ag, Co-Si, Pt-Re, Pt-Ag, Os-Rh, ... Sn-40%Pb-2,5%Sb (=Lot-Legierung [9])
<b>nicht metallische Systeme</b>	keramische Supraleiter z.B. YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> [10,11], Mineralien [12], Granit [13] und Magma [14] und auch organische Systeme wie z.B. Laurinsäure-Kaprinsäure-Naphthalin [15]

Die Nichteisensysteme Cu-Sn [6,16,17], Pb-Bi [18,19] und Sn-Cd [18,20,21] wurden besonders oft und detailliert hinsichtlich der peritektische Phasenumwandlung untersucht. Besonders zu erwähnen ist dabei die Dissertation von Julian, M. G. [20], wo neben einer umfassenden Literaturlaufarbeitung das Sn-Cd System im Detail untersucht wurde. Vorteil dieser Systeme sind die äußerst niedrigen Umwandlungstemperaturen. So liegt die peritektische Temperatur  $T_{\text{Perit}}$  im System Sn-Cd bei 220°C [18] und im System Pb-Bi bei 125°C [18].

Somit besteht die Möglichkeit mit einfachen Apparaturen und bei leicht handhabbaren Temperaturen jeden Erstarrungs- und Umwandlungszustand mittels Abschrecken „einzufrieren“ und bei Raumtemperatur das Gefüge und den Umwandlungsfortschritt zu untersuchen. Mithilfe solcher systematischer Untersuchungen wurden die ersten Erkenntnisse über die Kinetik der peritektischen Phasenumwandlung gewonnen, welche in **Kapitel 2.3** beschrieben ist.

Diese niedrig schmelzenden Nichteisensysteme wurden und werden nicht nur aus rein „akademischem Interesse“ an der peritektischen Phasenumwandlung untersucht. Primär handelt es sich dabei um wichtige Lotlegierungen. So ist besonders das blei- und cadmiumfreie System Cu-Sn (+Ag) von höchster Bedeutung und aufgrund der entsprechenden Anforderungen in der Elektronikindustrie sehr gut erforscht. Dabei werden von diesen neuen Lotlegierungen neben den Phasendiagrammen die thermophysikalischen Eigenschaften wie z.B. spezifische Wärme, Schmelzenthalpien, Wärmeleitfähigkeit, Härte, Festigkeiten, Dichte und Viskosität der Flüssigkeit, Oberflächenspannung, Diffusionsparameter, Erstarrungsvorgänge und Erstarrungspfad im Detail experimentell bestimmt [17]. All diese Daten sind von großer technischer Bedeutung für die Herstellung und Verwendung von Lotlegierungen.

Bei neuen Stahlsorten, besonders bei mittel bis höher legierten Fe-C-Si-Mn-Al Systemen, fanden in den letzten Jahren und Jahrzehnten kaum systematische Untersuchungen über die Wirkung der Legierungselemente und deren Auswirkung auf Phasendiagramme und thermophysikalische Eigenschaften statt. Dementsprechend gibt es bei diesen neuen Stahlsorten einen großen Nachholbedarf an experimentellen Grundlagenarbeiten, wie sie jetzt gerade bei z.B. blei- und cadmiumfreien Lotlegierungen durchgeführt werden.

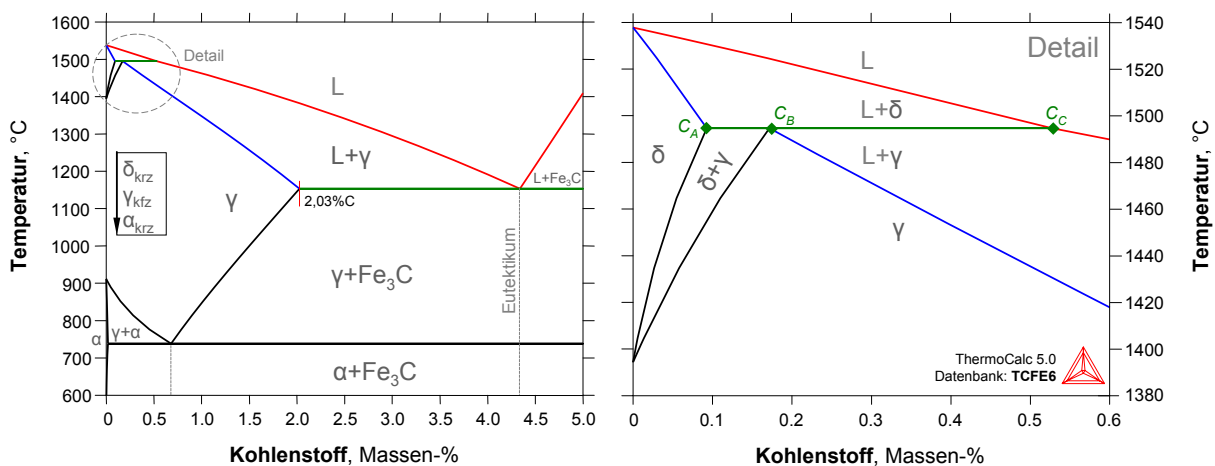
Diese Arbeit, die sich in weiterer Folge ausschließlich mit Stählen beschäftigt und die Wirkung von Legierungselementen auf die peritektische Phasenumwandlung untersucht, soll vor allem auch das Potential für experimentelle Untersuchungen neuer Stähle aufzeigen.

## 2.2 Das peritektische System bei Stählen

Im Eisen-Kohlenstoff Phasendiagramm ist das peritektische System ein kleines Teilsystem bei geringen Kohlenstoffgehalten und hohen Temperaturen, dargestellt in **Abbildung 2-4**. Die peritektische Phasenumwandlung lautet:



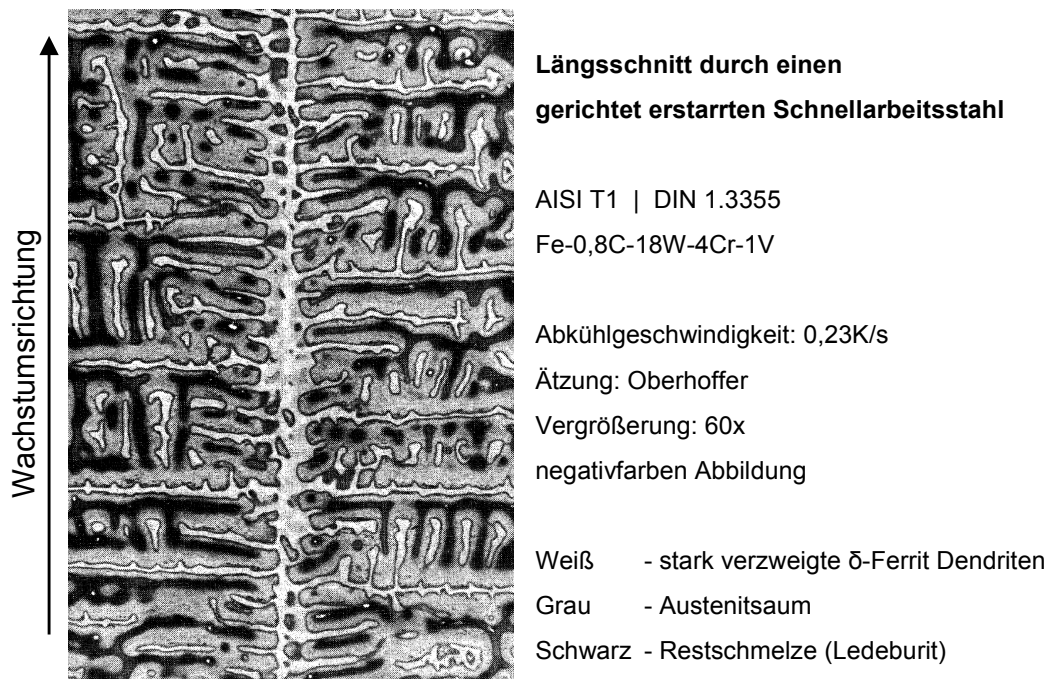
und läuft nur im peritektischen Punkt  $c_B$  vollständig ab. Eine besondere Bedeutung kommt dabei der Änderung der Kristallstruktur von  $\delta$ -Ferrit (kubisch-raumzentriert) auf Austenit  $\gamma$  (kubisch-flächenzentriert), sowie der Lage hinsichtlich der Position der charakteristischen Punkte  $c_A$ ,  $c_B$  und  $c_C$  zu, auf die in **Kapitel 2.2.1** im Detail eingegangen wird.



**Abbildung 2-4:** Eisen-Kohlenstoff Phasendiagramm (metastabil) [22].

Abschreckuntersuchungen, wie bei zahlreichen Nichteisensystemen praktiziert, und in **Abbildung 2-3** dargestellt, sind im Fe-C System nicht durchführbar, da es unmöglich ist, den Erstarrungszustand und die Hochtemperaturphasen ( $\delta, \gamma$ ) ohne weitere Umwandlungen „einzufrieren“. Das in **Abbildung 2-4** dargestellte Eisen-Kohlenstoff Phasendiagramm zeigt deutlich, dass zwischen der Raumtemperatur und den bei über 1.390°C liegenden Hochtemperaturphasenumwandlungen bei 723°C die  $\gamma \rightarrow \alpha$  Umwandlung stattfindet. Da Kohlenstoff im Kristallgitter als interstitiell gelöstes Element eine sehr hohe Diffusibilität aufweist, Stähle ein ausgeprägtes 100%  $\gamma$ -Gebiet haben und somit zu Typ B der peritektischen Phasendiagrammen gehören - läuft die peritektische Phasenumwandlung immer vollständig ab. Weiters kommt es beim sehr schnellen Abkühlen / Abschrecken zur Bildung von (martensitischen, bainitischen, bzw. Zwischenstufen) Ungleichgewichtsgefügen, die ebenfalls eine Gefügeinterpretation der vorherigen Phasen behindern.

Diese Umstände erklären auch, warum es deutlich schwieriger ist die peritektische Phasenumwandlung in Stählen zu untersuchen als in niedrigschmelzenden Nichteisensystemen. Eine besondere Ausnahme stellen die zuvor erwähnten hochlegierten Werkzeugstähle dar, bei denen durch große Mengen an Legierungselementen der  $\delta$ -Ferrit stabilisiert und die Umwandlungskinetik verzögert wird. Bei solchen komplexen Legierungen können auch bei Raumtemperatur durch eine gezielte Ätztechnik, die Zeugnisse einer im Hochtemperaturbereich stattgefundenen peritektischen Phasenumwandlung bildhaft gemacht werden, wie in **Abbildung 2-5** dargestellt.



**Abbildung 2-5:** Gefügebild (negativ) eines gerichtet erstarrten Schnellarbeitsstahls [23].

Derartige Untersuchungen wurden in der Leobner Dissertation von Riedl, R. [23] durchgeführt und zeigen vergleichbar, wie in **Abbildung 2-3**, das typische Gefügebild von hypoperitektischen Legierungen, bei denen die peritektische Phasenumwandlung und der Konzentrationsausgleich im Festen nicht vollständig abgelaufen sind. D.h. der zuerst gebildete  $\delta$ -Ferrit bleibt erhalten und wird von Austenit „eingehüllt“.

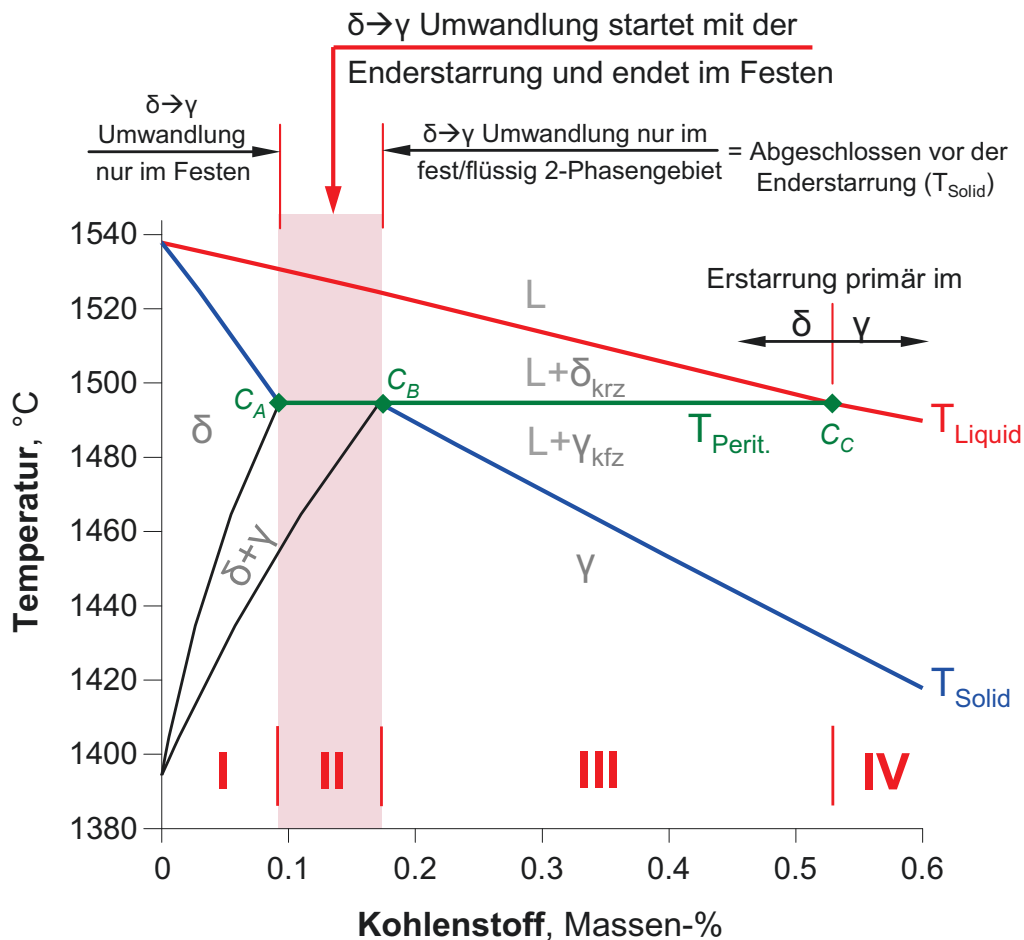
Bei niedrig- und mittellegierten Stählen sind hingegen das Abschrecken der peritektischen Phasenumwandlung und eine Gefügeanalyse bei Raumtemperatur wegen der zuvor beschriebenen Gründe, nicht möglich. Erst durch den Einsatz von modernen thermooptischen und röntgenographischen Hochtemperaturmethoden, ist es möglich die peritektischen Phasenumwandlung auch im Fe-C System direkt zu beobachten. Eine detaillierte Beschreibung dieser Methoden erfolgt in **Kapitel 4.2**.

### 2.2.1 Detaillierte Betrachtungen im System Fe-C (Gleichgewicht)

Das Fe-C System weist abhängig vom Kohlenstoffgehalt bei der Erstarrung vier grundsätzliche unterschiedliche Umwandlungsabfolgen auf, dargestellt in **Abbildung 2-6** und zusammengefasst in **Tabelle 2-4**, wobei dies nur bis 2,03%C (= Beginn der Fe<sub>3</sub>C Bildung) gilt. Eine Beschreibung der Abläufe in den unterschiedlichen Umwandlungsbereichen erfolgt in **Tabelle 2-5**. Die charakteristischen Punkte  $c_A$ ,  $c_B$  und  $c_C$  beschreiben die Peritektikale (= Dreiphasengerade) und sind in folgender Zusammenstellung in **Tabelle 2-3** definiert.

**Tabelle 2-3:** Definition der charakteristischen Punkte  $c_A$ ,  $c_B$  und  $c_C$ .

$c_A$	maximale Löslichkeit für Kohlenstoff im $\delta$ -Ferrit, Beginn der peritektischen Phasenumwandlung.
$c_B$	höchste Temperatur, bis zu welcher Austenit ( $\gamma$ ) beständig ist = peritektischer Punkt. Punkt, in dem die peritektischen Phasenumwandlung vollständig abläuft.
$c_C$	Kohlenstoffgehalt, bis zu welchem die primär ausgeschiedene Phase $\delta$ - Ferrit ist. Ende der peritektischen Phasenumwandlung.



**Abbildung 2-6:** Hochtemperaturbereich des Fe-C Systems [22].



Tabelle 2-4: Umwandlungscharakteristika im Fe-C System.

Bereich	Position	Erstarrungssequenz	Verhalten
I	links von $c_A$	$L \rightarrow L+\delta \rightarrow \delta \rightarrow \delta+\gamma \rightarrow \gamma$	primäre $\delta$ -Fe Erstarrung $\delta \rightarrow \gamma$ Umwandlung nur im Festen
II	zwischen $c_A$ und $c_B$ = <i>hypo-peritektisch</i>	$L \rightarrow L+\delta \rightarrow \delta+\gamma \rightarrow \gamma$	peritektische Umwandlung fällt zusammen mit der Enderstarrung
III	zwischen $c_B$ und $c_C$ = <i>hyper-peritektisch</i>	$L \rightarrow L+\delta \rightarrow L+\gamma \rightarrow \gamma$	peritektische Umwandlung findet vollständig statt im fest/flüssig 2-Phasengebiet
IV	rechts von $c_C$ bis zu 2,03%C	$L \rightarrow L+\gamma \rightarrow \gamma$	primäre $\gamma$ -Fe Erstarrung ohne $\delta \rightarrow \gamma$ Umwandlung

Tabelle 2-5: Beschreibung der Abläufe in den unterschiedlichen Umwandlungsbereichen.

Bereich I	Legierungen mit einem Kohlenstoffgehalt links von $c_A$ erstarren primär im $\delta$ -Ferrit und durchlaufen die $\delta \rightarrow \gamma$ Umwandlung erst im festen Zustand.
Bereich II	Bei Legierungen mit einem Kohlenstoffgehalt zwischen $c_A$ und $c_B$ fällt die peritektische Phasenumwandlung mit der Enderstarrung zusammen, wobei nicht der gesamte $\delta$ -Ferrit in Austenit ( $\gamma$ ) umgewandelt wird, sodass am Ende der Erstarrung ein $\delta+\gamma$ Gefüge vorliegt, welches sich dann erst im Festen vollständig in Austenit ( $\gamma$ ) umwandelt.
Punkt $c_B$	Entspricht der Kohlenstoffgehalt exakt dem peritektischer Punkt $c_B$ , so läuft die peritektische Phasenumwandlung $L+\delta \rightarrow \gamma$ vollständig ab, und es entsteht bei höchsten Temperaturen ein einphasiges $\gamma$ -Gefüge. Dieses ist dann einer starken Kornvergrößerung (= Austenitkornwachstum) ausgesetzt [24,25,26].
Bereich III	Bei Kohlenstoffgehalten zwischen $c_B$ und $c_C$ ist die peritektische Temperatur $T_{Perit}$ höher als die Solidustemperatur $T_{Solid}$ , sodass die peritektische Umwandlung vollständig im fest/flüssig 2-Phasengebiet abläuft und somit vor der Enderstarrung $T_{Solid}$ abgeschlossen ist, die dann rein austenitisch erfolgt.
Bereich IV	Legierungen mit einem Kohlenstoffgehalt rechts von $c_C$ erstarren primär im Austenit ( $\gamma$ ) und durchlaufen im festen Zustand keine $\delta \rightarrow \gamma$ Umwandlung.

Legierungen mit einem Kohlenstoffgehalt links  $c_C$  erstarren, wie in **Abbildung 2-6** dargestellt, nach Unterschreiten der Liquidustemperatur ( $T_{Liquid}$ ) primär im  $\delta$ -Ferrit, Stähle rechts von  $c_C$  primär im Austenit ( $\gamma$ ). Bei weiterer Abkühlung erreichen Legierungen zwischen  $c_A$  und  $c_C$  die Peritektikale, wo sich der bereits erstarrte  $\delta$ -Ferrit mit der noch vorhandenen Restschmelze (L) entsprechend der Reaktion  $L+\delta \rightarrow \gamma$  in Austenit ( $\gamma$ ) umwandelt.

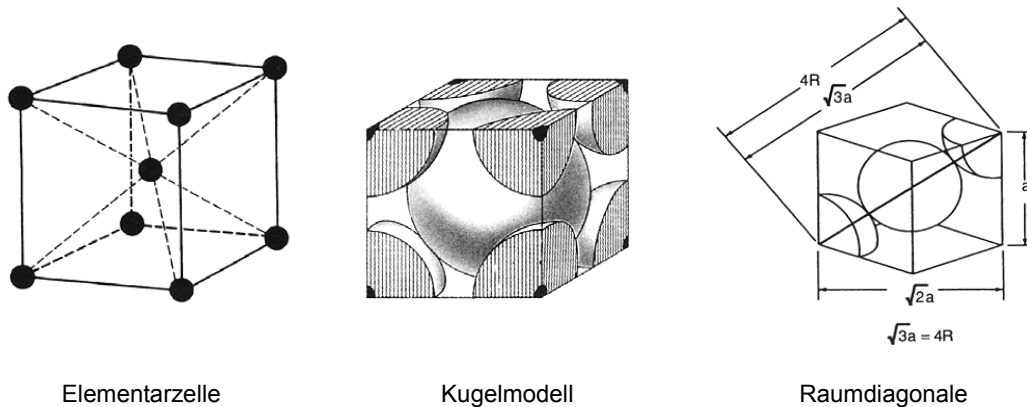
Auf Grund der Gibbs'schen Phasenregel für Metalle,  $F = k - P + 1$ , bleibt die Temperatur während der peritektischen Phasenumwandlung konstant, wie schon in der Abkühlkurve in **Abbildung 2-2** dargestellt. Die peritektische Phasenumwandlung, die bei konstanter Temperatur abläuft, ist somit vergleichbar mit dem Schmelzen/Erstarren eines Reinstoffes oder einer eutektischen Legierung. Dieses Verhalten entspricht einem Phasenübergang erster Ordnung, der mit einem Enthalpiesprung bei der peritektischen Temperatur  $T_{\text{Perit}}$  verbunden ist. Legierungen links von  $c_A$  und rechts von  $c_C$  weisen ein ausgeprägtes Zweiphasengebiet fest-flüssig auf und entsprechen einer Phasenumwandlung zweiter Ordnung, die kontinuierlich, ohne konstanter Haltetemperatur abläuft.

Auch wenn alle Legierungen zwischen  $c_A$  und  $c_C$  eine peritektische Phasenumwandlung im metallkundlichen Sinn durchlaufen, wird der Begriff „peritektischer Stahl“ von Stranggießern ausschließlich für Legierungen, die zwischen  $c_A$  und  $c_B$  (= Bereich II) liegen, verwendet. Daher ist in **Abbildung 2-6**, **Tabelle 2-4** und **Tabelle 2-5** dieser kritische Bereich extra rot markiert. Grund für diese Eingrenzung ist das besondere Verhalten, welches derartige Legierungen bei der Erstarrung - insbesondere beim Stranggießen - zeigen. Darauf wird in **Kapitel 3.1** näher eingegangen. Nur die Stähle, deren Kohlenstoffgehalt zwischen  $c_A$  und  $c_B$  liegt, durchlaufen direkt im Anschluss an die Erstarrung im Festen noch eine  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung. Somit lassen sich diese kritischen Legierungen zwischen  $c_A$  und  $c_B$  auch definieren als:

*„Stähle, bei welchen die  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung mit dem Erreichen der Solidustemperatur startet und erst im Festen abgeschlossen wird.“*

Die eigentliche Besonderheit der Hochtemperaturphasenumwandlungen im Fe-C System ist die Änderung der Kristallstruktur, die mit der  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung einhergeht. Dabei weist der  $\delta$ -Ferrit eine kubisch-raumzentrierte (krz) und der Austenit ( $\gamma$ ) eine kubisch-flächenzentrierte (kfz) Kristallstruktur auf. Im krz-Gitter befinden sich die Atome auf den Würfecken und in der Würfelmittle, wie schematisch in **Abbildung 2-7** dargestellt. Werden dabei die Atome als Kugeln mit dem Durchmesser  $2R$  idealisiert, so berühren diese einander längs der Raumdiagonalen mit der Länge von  $4R$ . Dabei gilt für den Elementarwürfel mit dem Gitterparameter ( $a$ ) als Seitenlänge folgende Beziehung:

$$R = a/4 \cdot \sqrt{3} \quad (2-3)$$



Elementarzelle

Kugelmodell

Raumdiagonale

**Abbildung 2-7:** kubisch-raumzentrierte Elementarzelle (krz) [5].

Die Atome erfüllen dabei die Elementarzelle nicht vollständig, es verbleiben dazwischen so genannte Gitterlücken. Die Elementarzelle des krz-Gitters ist nur aus zwei Atomen aufgebaut, nämlich das raumzentrierte Atom in der Würfelmitte und zu je einem Achtel die acht Atome an den Würfecken, die sich wiederum mit acht anderen Elementarzellen die Eckatome teilen. Die Raumerfüllung ist dabei das Verhältnis von zwei Kugelvolumen zum Würfelvolumen und beträgt entsprechend **Formel (2-5)** 68%.

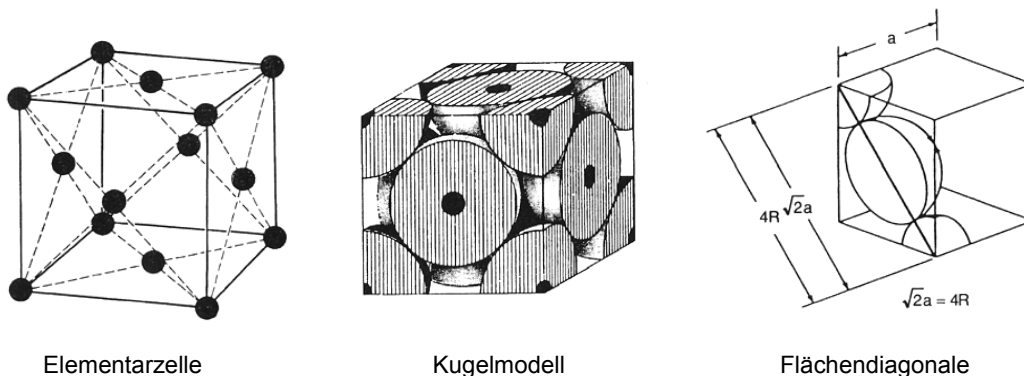
Im kfz-Gitter befinden sich die Atome auf den Würfecken und in den Flächenmitten, wie schematisch in **Abbildung 2-8** dargestellt. Vier Atome entsprechen einer Elementarzelle, wobei sich die Atome entlang der Flächendiagonalen berühren. Dabei gilt für den Elementarwürfel mit dem Gitterparameter (a) als Seitenlänge folgende Beziehung:

$$R = a/4 \cdot \sqrt{2} \tag{2-4}$$

Aus dieser Beziehung berechnet sich mit der **Formel (2-6)** eine Raumerfüllung von 74%.

$$V_f^{krz} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot R^3}{a^3} = \frac{\pi \cdot \sqrt{3}}{8} = 68\% \tag{2-5}$$

$$V_f^{kfz} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot \left[ \frac{a}{4} \sqrt{2} \right]^3}{a^3} = \frac{\pi \cdot \sqrt{2}}{6} = 74\% \tag{2-6}$$



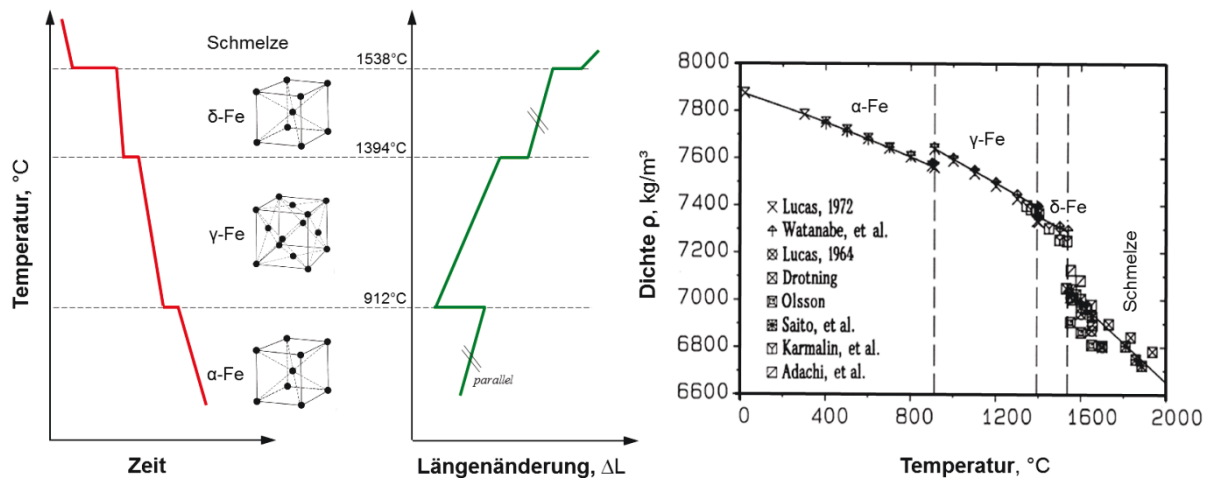
Elementarzelle

Kugelmodell

Flächendiagonale

**Abbildung 2-8:** kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle (kfz) [5].

Das Ergebnis dieser einfachen geometrischen Betrachtungen zeigt, dass der Übergang von  $\delta$ -Ferrit (krz) in Austenit (kfz) mit einer Änderung der Packungsdichte von 68% auf 74% = -6 %-Punkten verbunden ist. Der in **Abbildung 2-9** schematisch dargestellt Verlauf einer Dilatometermessung mit dem dazugehörigen Zeit-Temperaturprogramm visualisiert deutlich, wie sich die Änderung der Kristallstruktur auswirkt. Das Messprinzip des Dilatometers (Temperatur-Längenänderung) ist im Detail beschrieben in **Kapitel 4.3.5**. **Abbildung 2-10** zeigt anhand der gemessenen Dichtedaten deutlich die Phasenumwandlungen bei Reineisen.



**Abbildung 2-9 (links):** Schematisch dargestellte Dilatometermessung von Reineisen.

**Abbildung 2-10 (rechts):** Gemessene Dichtedaten von Reineisen [27].

Umfangreiche Arbeiten zur Berechnung der Dichte und der thermischen Kontraktion im Fe-C System in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehaltes und der Legierungselemente wurden von Jablonka, A. [27] und Miettinen, J. [28] durchgeführt. So beträgt bei Reineisen alleine aufgrund der  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung bei 1394 °C, entsprechend **Formel (2-7)** und **(2-8)**, der Dichtesprung  $\Delta\rho$  -41,7 kg/m<sup>3</sup>, was einer prozentuellen Dichteänderung von 0,57% entspricht. Daraus lässt sich mittels **Formel (2-9)** eine thermische Kontraktion  $\varepsilon^{th}$  von -0,00188 berechnen.

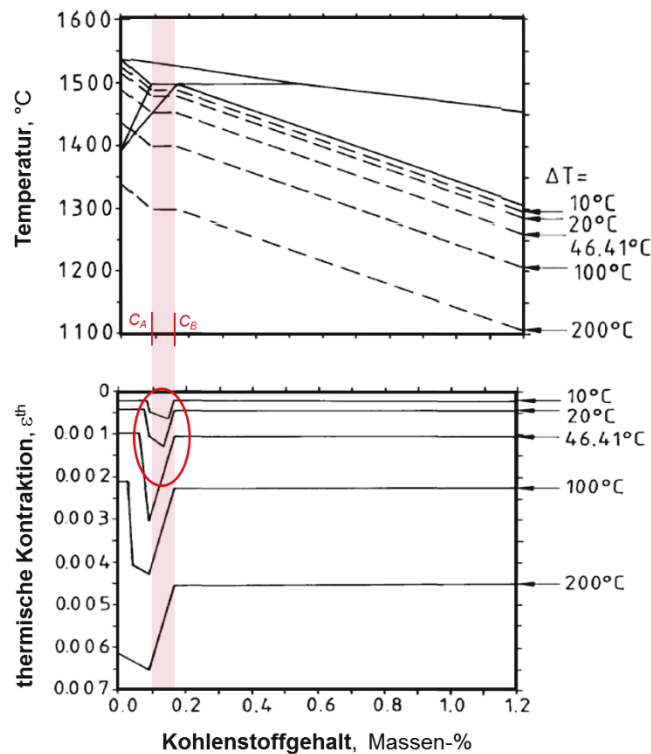
$$\rho_{Fe}^{\alpha\&\delta} = 7875,96 - 0,297 * T - 5,62 * 10^{-5} * T^2 \quad | \text{ bei } T = 1394^\circ\text{C}, \quad \rho = 7.352,7 \text{ kg/m}^3 \quad (2-7)$$

$$\rho_{Fe}^{\gamma} = 8099,79 - 0,506 * T \quad | \text{ bei } T = 1394^\circ\text{C}, \quad \rho = 7.394,4 \text{ kg/m}^3 \quad (2-8)$$

$$\varepsilon^{th}(T) = \sqrt[3]{\frac{\rho(T_0)}{\rho(T)}} - 1 \quad | \text{ bei } T = 1394^\circ\text{C}, \quad (2-9)$$

$\varepsilon^{th}$  bei  $\delta \rightarrow \gamma = -0,00188$

Berechnungen der thermischen Kontraktion für ausgewählte Temperaturdifferenzen in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehaltes wurden von Jablonka, A. [27] im Fe-C System durchgeführt und sind in **Abbildung 2-11** dargestellt. Die Kontraktion wurde jeweils für die Temperaturintervalle 10, 20, 46.41 (entspricht dem Ende der  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung, bei 0,09 %C), 100 und 200°C unter Gleichgewichtssolidustemperatur  $T_{\text{Solid}}$  berechnet. Dabei zeigt sich deutlich, dass für die Temperaturbereiche unmittelbar unterhalb der Solidustemperatur (10 bis 46,41°C) die maximale thermische Kontraktion  $\varepsilon^{\text{th}}$  im Bereich II zwischen  $c_A$  und  $c_B$  liegt. Gerade diese thermischen Kontraktionen unmittelbar unterhalb der Solidustemperatur verursachen das „kritische“ Erstarrungsverhalten von hypo-peritektischen Legierungen (= zwischen  $c_A$  und  $c_B$ ), das in **Kapitel 3** im Detail beschrieben wird.



**Abbildung 2-11:** Einfluss des Kohlenstoffgehaltes auf die thermische Kontraktion von Eisen-Kohlenstoff-Legierungen bei verschiedenen Temperaturabständen unterhalb  $T_{\text{Solid}}$  [27].

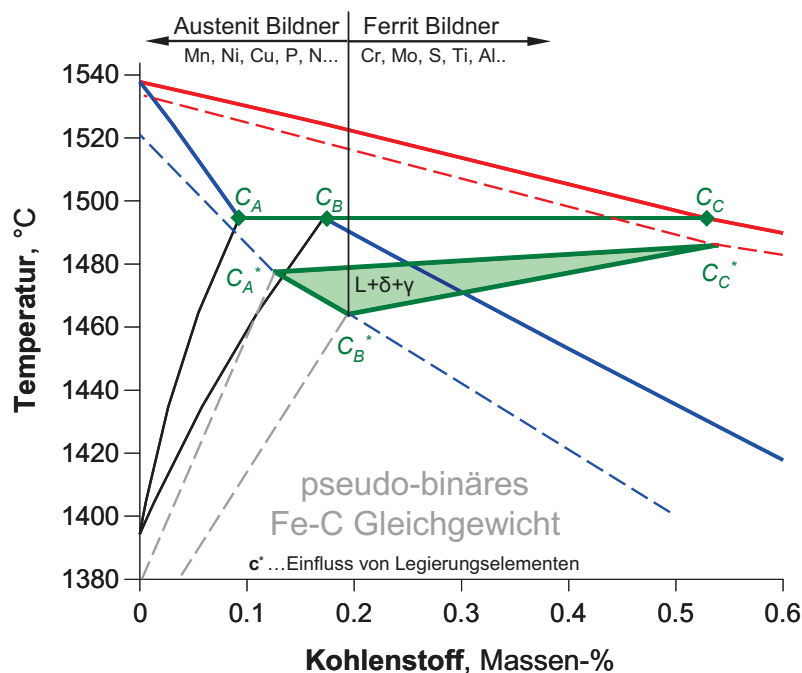
Abschließend stellt **Tabelle 2-6** eine Literaturübersicht der Werte für  $c_A$ ,  $c_B$ ,  $c_C$  und  $T_{\text{Perit}}$  aus unterschiedlichen Quellen zusammen, wobei die minimalen und maximalen Werte jeweils fett markiert sind und der Mittelwert aus allen Quellen berechnet wird. Dabei zeigt sich deutlich, dass sich die wichtigen Werte für  $c_A$  und  $c_B$  in der Literatur um bis zu 0,02%C unterscheiden. Doch nicht nur die Werte des Fe-C Systems divergieren leicht. So wird für Reineisen (Fe) in praktisch allen deutschsprachigen Quellen [29] und Periodensystemen als Schmelzpunkt  $T_m$  1536 °C angegeben, hingegen wird in vielen internationalen Quellen [30,31] und ThermoCalc [22] 1537,8 °C (bzw. 1538°C) verwendet.

**Tabelle 2-6:** Literaturwerte der charakteristischen Punkten  $c_A$ ,  $c_B$ ,  $c_C$  und  $T_{\text{Perit.}}$

$c_A$ [Massen-%]	$c_B$ [Massen-%]	$c_C$ [Massen-%]	$T_{\text{Perit.}}$ [°C]	Quelle
0,10	0,16	0,51	1496	Elliott, 1963 [32]
0,09	0,17	0,53	1495	Chipman, 1973 [33]
0,10	<b>0,16</b>	0,51	-	Hougardy, 1975 [34]
<b>0,11</b>	<b>0,1826</b>	0,55	-	Chuang, 1975 [35]
0,10	0,17	<b>0,50</b>	-	Wolf, 1981 [36]
<b>0,081</b>	0,170	0,503	-	Ohtani, 1984 [37]
0,10	0,18	0,51	-	Takahashi, 1987 [38]
0,09	0,16	0,53	1493	Massalski, 1996 [39]
0,10	0,16	0,51	1493	Tisza, 2001 [40]
0,10	0,17	0,53	1495	Gupta, 2002 [41]
0,10	0,18	0,53	1492	Sriniwasan, 2010 [42]
0,088	0,164	<b>0,56</b>	<b>1490,82</b>	FactSage, FStel [43]
0,0927	0,1716	0,527	1494,6	ThermoCalc, TCFE6 [22]
<b>0,096</b>	<b>0,169</b>	<b>0,523</b>	<b>1493,68</b>	<b>Mittelwert</b>

### 2.2.2 Einfluss von Legierungselementen auf das Fe-C System

Da Stähle immer Multikomponentensysteme von Eisen, Kohlenstoff und diversen Legierungselementen sind, müssen auch deren Einflüsse auf die Phasenumwandlungen beachtet werden. Die signifikante Auswirkung von Legierungselementen auf den peritektischen Bereich sind symbolisch in **Abbildung 2-12** in Form eines pseudo-binären Fe-C Phasendiagramms dargestellt.



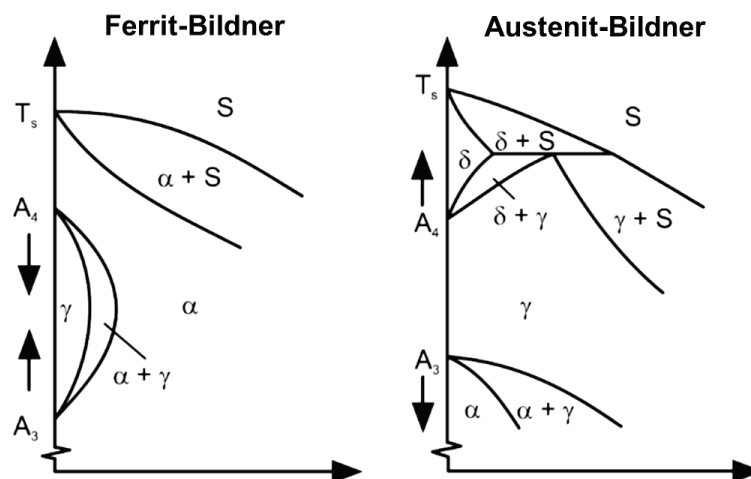
**Abbildung 2-12:** Wirkung von Legierungselementen auf das Fe-C System (symbolisch).

Dabei ist deutlich zu erkennen, dass sich die charakteristischen Punkte  $c_A^*$ ,  $c_B^*$ ,  $c_C^*$  durch die Zugabe von Legierungselementen sowohl in ihrer Lage bezüglich des Kohlenstoffgehaltes, wie auch in ihrer Temperatur verschieben. Besonders bei höheren Gehalten an Legierungselementen wird  $c_B^*$  zu niedrigeren Temperaturen als  $c_A^*$  und  $c_C^*$  verschoben, sodass es zu einer „Öffnung des Peritektikums“ kommt und sich ein  $L+\delta+\gamma$ -Dreiphasenraum bildet. Neben der Ausbildung und Verschiebung des peritektischen Dreiphasenraumes wirken sich Legierungselemente auch auf alle anderen Phasenumwandlungen im Fe-C System aus. Um diese Auswirkungen der Legierungselemente auf das Fe-C System in einer praktikablen Art zu visualisieren, werden so genannte „pseudo-binäre“ Phasendiagramme in der Metallurgie und Werkstoffkunde verwendet. Dabei handelt es sich um leicht handhabbare binäre Darstellungen von Multikomponentensystemen, die sich jedoch nur auf die Variation eines Elementes (meist Kohlenstoff) beziehen.

So werden pseudo-binäre Phasendiagramme auch oft bei hochlegierten Cr-Ni-Stählen, wie z.B. in der der Dissertation von Harzenmoser, M. A. E. [44] verwendet, bei denen es um die Austauschbarkeit von Legierungselementen (+Mn, +N) geht. Die Wirkung von Legierungselementen auf das pseudo-binäre Fe-C System lässt sich, wie in **Abbildung 2-12** dargestellt, unterscheiden in [45]:

Ferrit-Bildner wie: Cr, Mo, W, Al, Si, Ti, V, Ta, Be, Sn, B, S, P und

Austenit-Bildner wie: C, N, Mn, Ni, Co, Cu, Zn

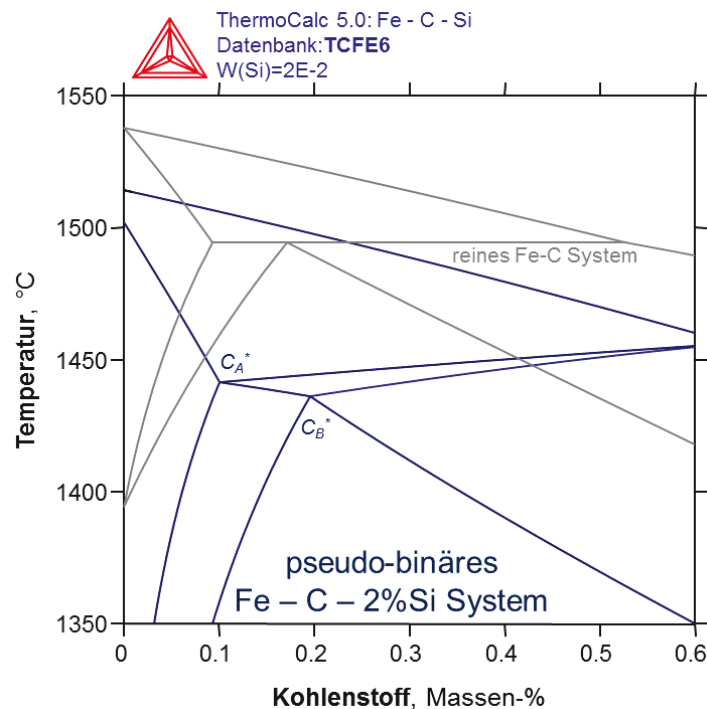


**Abbildung 2-13:** Wirkung von Ferrit- und Austenit-Bildner [45].

**Abbildung 2-13** zeigt im Speziellen die Wirkung von Ferrit- und Austenit-Bildner (bzw. Stabilisatoren), wobei binäre Phasendiagramme mit Eisen als Hauptelement und einem Austenit-Bildner als Zweitelement immer einen peritektischen Bereich aufweisen, wie z.B. die in **Tabelle 2-2** vorgestellten Systeme (Fe-Ni, Fe-Mn, Fe-Co, ...) [3].

Die Wirkung von Legierungselementen und deren Kombinationen ist oft komplex und lässt sich nicht durch ein einfaches links/rechts Verschieben des peritektischen Bereiches beschreiben, zumal die Auswirkungen auf  $c_A^*$  und  $c_B^*$  nicht immer gleich sind. So kann es dazu kommen, dass gewisse Legierungskombinationen den Bereich II (= zwischen  $c_A^*$  und  $c_B^*$ ) erweitern oder verkleinern. Sofern ein legierter Stahl mit seinem Kohlenstoffgehalt im pseudo-binären Fe-C System zwischen  $c_A^*$  und  $c_B^*$  liegt, gilt er als peritektisch. Um den Einfluss von Legierungselement auf das pseudo-binäre Fe-C System zu berechnen, gibt es mehrere Berechnungsmethoden, die in **Kapitel 5** beschrieben sind.

**Abbildung 2-14** zeigt exemplarisch eine ThermoCalc Berechnung, die den Einfluss von 2% Silizium auf das pseudo-binäre Fe-C System darstellt. Dabei werden alle Phasenumwandlungen zu tieferen Temperaturen verschoben, wobei  $T_{\text{Liquid}}$  und  $T_{\text{Solid}}$  bei gleicher Steigung parallel verschoben werden. Da Silizium ein Ferrit-Bildner ist, wird der  $\delta$ -Ferrit Bereich zu deutlich tieferen Temperaturen und ganz leicht zu höheren Kohlenstoffgehalten verschoben. Die Auswirkungen auf  $c_A^*$ ,  $c_B^*$  und  $c_C^*$  sind jeweils unterschiedlich. So wird  $c_A^*$  zu tieferen Temperaturen und nur um +0,01 %C verschoben, und  $c_B^*$  wird durch die Bildung eines ausgeprägten L+ $\delta$ + $\gamma$ -Dreiphasenraum zu tiefsten Temperaturen und um +0,02 %C verschoben. Hingegen erfährt  $c_C^*$  die geringste Temperaturniedrigung, wird aber dafür um fast +0,1%C verschoben. Der Einfluss von Legierungselementen auf  $c_A^*$  und  $c_B^*$  ist somit von Relevanz, um peritektische Stähle zu erkennen.



**Abbildung 2-14:** Auswirkung von 2% Silizium auf das pseudo-binäre Fe-C System.

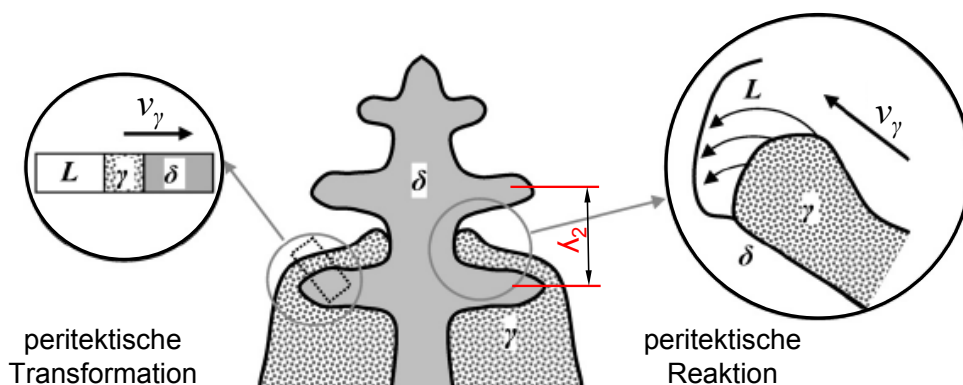


## 2.3 Kinetik der peritektischen Phasenumwandlung in Stählen

Da alle technischen Erstarrungsprozesse kinetisch kontrolliert sind, gilt es auch die Kinetik der peritektischen Phasenumwandlung zu betrachten. Während im **Kapitel 2.1** und **2.2** ausschließlich das Umwandlungsverhalten im Gleichgewicht beschrieben wurde, erfolgt in diesem Kapitel die Beschreibung der peritektischen Phasenumwandlung im Ungleichgewicht. Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus und zur Kinetik der peritektischen Phasenumwandlung im Fe-C System zeigten, dass sich diese aus zwei Teilschritten zusammensetzen, der sogenannten peritektischen Reaktion und der Transformation.

Diese Erkenntnis wurde erstmals 1974 von Kerr, H. W. *et al.* [46] publiziert und in den folgenden Jahren von Fredriksson, H. [47] und Hillert, M. [48], sowie von [6,49,50,51] vertieft. Die Begriffe sind entsprechend den genannten Autoren wie folgt definiert und der Mechanismus ist in **Abbildung 2-15** und **Abbildung 2-16** visualisiert:

- Die peritektische Reaktion beschreibt das erstmalige Auftreten von stabilem Austenit ( $\gamma$ ) auf der Phasengrenzfläche Schmelze (L) /  $\delta$ -Ferrit (= Trippelpunkt). Diese Reaktion findet sehr schnell statt und ist laut Hillert, M. [48] maßgeblich durch die Diffusion des Kohlenstoffes in der Schmelze bestimmt. Dabei zeigt sich, dass vor der Wachstumsfront des Austenits ( $\gamma$ ) ein kleiner Teil des bereits erstarrten  $\delta$ -Ferrits wieder aufgeschmolzen wird.
- Die peritektische Transformation hingegen beschreibt das fortschreitende Wachsen des Austenits ( $\gamma$ ) zu Lasten der Restschmelze (L) und des  $\delta$ -Ferrit, d.h. entlang der Grenzfläche  $\gamma/L$  und  $\gamma/\delta$ , wobei L und  $\delta$  durch die wachsende  $\gamma$ -Phase voneinander getrennt sind. Die Geschwindigkeit der Transformation ist deutlich langsamer und wird durch die Diffusion des Kohlenstoffes in den Austenit bestimmt.

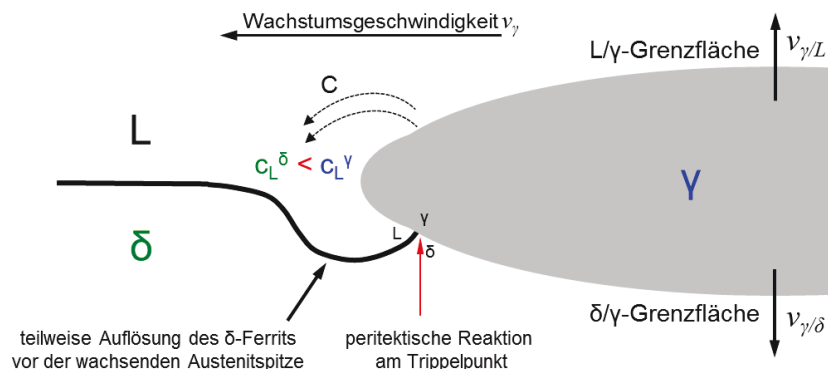


**Abbildung 2-15:** Modellvorstellung des Mechanismus der peritektischen Phasenumwandlung einer dendritisch erstarrenden Fe-C Legierung zwischen  $c_A$  und  $c_B$  [51].

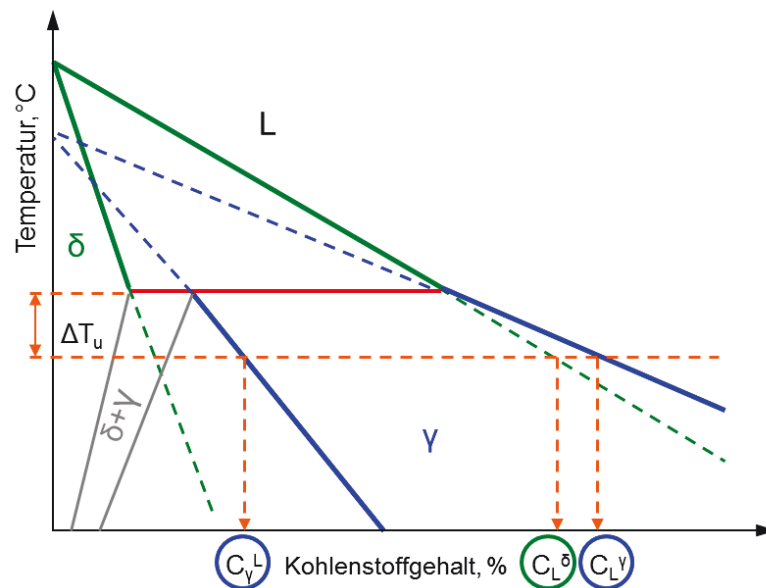
Alle folgenden Betrachtungen beziehen sich ausschließlich auf das Fe-C System, dessen Umwandlungskinetik primär durch die schnelle Diffusion des interstitiell gelösten Kohlenstoffes bestimmt ist und bei dem die peritektische Transformation immer vollständig abläuft. Werden jedoch Nichteisenlegierungen (z.B. Cu-20%Sn) oder hochlegierten Werkzeug- und Sonderstählen (z.B. Schnellarbeitsstählen) betrachtet, so kann es vorkommen, dass wie in **Kapitel 2.1** beschrieben und in **Abbildung 2-3** und **Abbildung 2-5** dargestellt, die peritektische Transformation aufgrund der langsameren Diffusionsgeschwindigkeit in Metall-Metall-Systemen nicht vollständig abläuft.

### 2.3.1 Detaillierte Betrachtungen zum Reaktionsmechanismus

Entsprechend der Modellvorstellung von Hillert, M. [48] wird, wie zuvor beschrieben, angenommen, dass die Diffusion des Kohlenstoffes in der Schmelze die Kinetik der peritektischen Reaktion kontrolliert, und dass die Kohlenstoffdiffusion im Austenit den Ablauf der peritektischen Transformation beschreibt. Hillert, M. beschreibt den Mechanismus der peritektischen Reaktion durch das Wachstum des Austenits, begleitet durch die teilweise Auflösung von Delta-Ferrit vor der wachsenden Austenitspitze, visualisiert in **Abbildung 2-16**. Aufgrund der geringeren Löslichkeit von Kohlenstoff im Festen, kommt es vor der Reaktionsfront L/ $\gamma$  zur Rückweisung (Entmischung) von Kohlenstoff in die Schmelze ( $c_L^\gamma$ ). Die Kohlenstoffkonzentration der Schmelze vor der L/ $\gamma$ -Phasengrenzfläche ( $c_L^\gamma$ ) ist höher als die Kohlenstoffkonzentration an der L/ $\delta$ -Phasengrenzfläche ( $c_L^\delta$ ). Der  $\delta$ -Ferrit ist daher in Kontakt mit einer Schmelze ( $c_L^\gamma$ ), die einen höheren Kohlenstoffgehalt hat als dessen Gleichgewichtszusammensetzung ( $c_L^\delta$ ), dargestellt in **Abbildung 2-17**.



**Abbildung 2-16:** Modellvorstellung des Mechanismus der peritektischen Phasenumwandlung unmittelbar am Tripelpunkt L/ $\delta$ / $\gamma$ , sinngemäß nach [48].

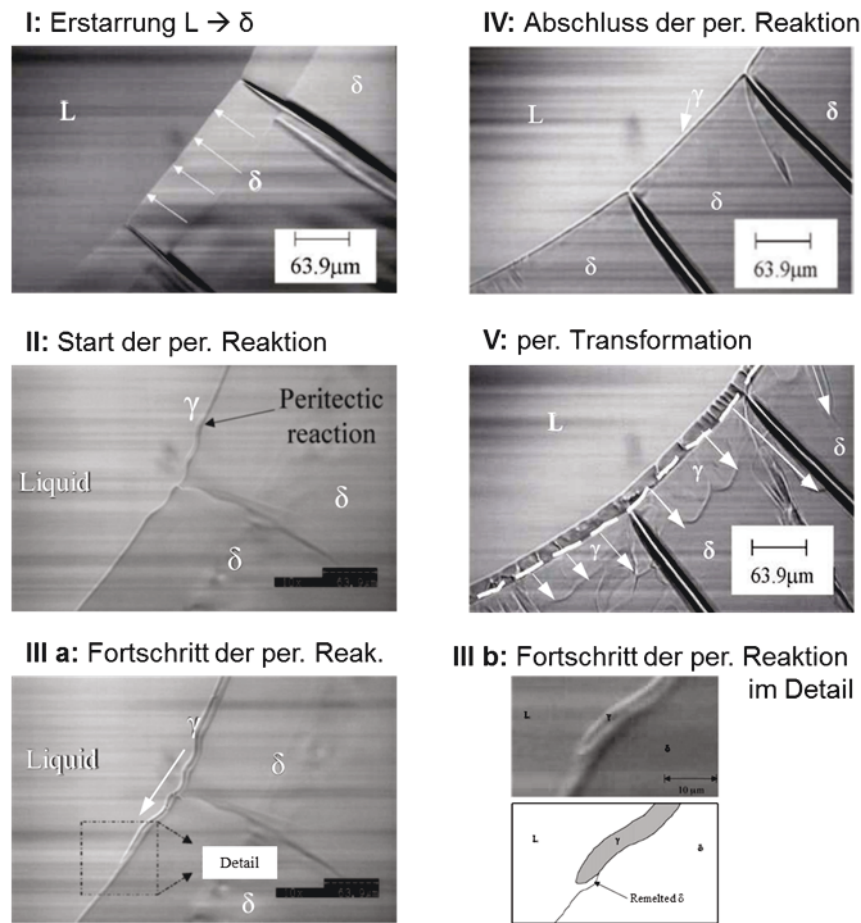


**Abbildung 2-17:** Literarisiertes Fe-C Diagramm mit den entsprechenden Phasenanteilen [54].

Dies führt zum Wiederaufschmelzen des  $\delta$ -Ferrites vor der wachsenden Austenitphase, so die Theorie. Bestimmt ist dieser Schritt durch die Diffusion des Kohlenstoffs in der Schmelze, welche die Kinetik der peritektischen Reaktion kontrolliert.

Diese modellhafte Beschreibung des Reaktionsmechanismus von Hillert, M. [48] aus dem Jahre 1977 konnte jedoch - aufgrund der fehlenden experimentellen Möglichkeiten - bei Fe-C Systemen nicht direkt beobachtet und überprüft werden. So basieren die ursprünglichen Arbeiten von Kerr, H. W. *et al.* [46], Fredriksson, H. [47] und Hillert, M. [48] alle ausschließlich auf Abschreckexperimente von niedrigschmelzenden Nichteisenlegierungen, wie z.B. die in **Abbildung 2-3** dargestellten Cu-Sn Legierungen.

Erst durch die Verwendung von Hochtemperatur-Laser-Konfokal-Mikroskopen (HT-LSCM), deren Technik in **Kapitel 4.2.1** im Detail beschrieben ist, können die Hochtemperaturphasenumwandlungen in Stählen direkt beobachtet werden. Die erste Untersuchung über das Erstarrungsverhalten von Stählen mittels HT-LSCM wurde im Jahre 1996 von Chikama, H. *et al.* [52] publiziert. Im Jahre 2000 folgte die erste Arbeit von Shibata, H. *et al.* [53] über die Kinetik der peritektischen Reaktion und Transformation in Fe-C Legierungen. Die Arbeiten von Phelan, D. *et al.* [54,55] aus dem Jahr 2006 und 2008 zeigten zum ersten Mal bei einer kontrolliert fortschreitenden planaren Erstarrung die einzelnen Teilschritte des Reaktionsmechanismus der peritektischen Phasenumwandlung, dargestellt in **Abbildung 2-18**. Die Beschreibung dieser Teilbilder ist in **Tabelle 2-7** zusammengestellt.



**Abbildung 2-18:** In-Situ Beobachtungen der peritektischen Phasenumwandlung im HT-LSCM mit der konzentrischen Erstarrungsmethode einer Fe-0,18%C Legierung, Kühlrate 20K/min [54,54].

**Tabelle 2-7:** Beschreibung der untersuchten Teilbilder von **Abbildung 2-18** [54,54].

Teilbild	I	Wachstum des $\delta$ -Ferrit in die Schmelze
	II	Die peritektische Temperatur $T_{\text{Perit.}}$ ist erreicht, und die peritektische Reaktion startet an der markierten Stelle. Zum ersten Mal bildet sich stabiler Austenit ( $\gamma$ ) an der Phasengrenzfläche Schmelze (L) / $\delta$ -Ferrit.
	IIIa	Die peritektische Reaktion läuft ab - der neu gebildete Austenit ( $\gamma$ ) wächst als dünne „Nadel“ sehr schnell entlang der Phasengrenzfläche L/ $\delta$ / $\gamma$ .
	IIIb	Die peritektische Reaktion im Detail - vor der Wachstumsfront des Austenits ( $\gamma$ ) wird ein kleiner Teil des bereits erstarrten $\delta$ -Ferrits wieder aufgeschmolzen. (Dieses partielle Wiederaufschmelzen der primären Phase vor der wachsenden sekundären Phase wurde dabei erstmals von Hillert, M. [48] beschrieben und von Fredriksson, H. [47] bei Abschreckexperimenten von Cu-Sn Legierungen untersucht.)
	IV	Die peritektische Reaktion ist abgeschlossen - Schmelze (L) sowie $\delta$ -Ferrit sind durch einen dünnen Austenitfilm ( $\gamma$ ) voneinander getrennt.
III	Die peritektische Transformation läuft ab - fortschreitendes Wachsen des Austenits ( $\gamma$ ) zu Lasten der Restschmelze und des $\delta$ -Ferrits. Anhand der gebildeten Strukturen ist ersichtlich, dass der Austenit ( $\gamma$ ) bei diesen Bedingungen bedeutend schneller in den $\delta$ -Ferrit wächst als in die Schmelze.	

Die in-situ Beobachtungen der peritektischen Phasenumwandlung bei Stählen mittels HT-LSCM ermöglichen - unter kontrollierten Laborbedingungen - die Geschwindigkeit der peritektischen Reaktion und Transformation zu messen. Untersuchungen von Shibata, H. *et al.* [53] (Jahr 2000) an Fe-0,14%C und Fe-0,42%C Legierungen mit 10 und 20 K/min Kühlrate zeigten, dass die Geschwindigkeit der peritektischen Reaktion sehr hoch ist und diese in nur 0,03 bis 0,06s vollständig abläuft. Diese hohe Geschwindigkeit lässt sich laut Shibata, H. *et al.* [53] nicht mit Modellen erklären, welche die Kohlenstoffdiffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt haben. Somit ist das Modell von Hillert, M. [48] hinsichtlich der peritektischen Reaktion kritisch zu hinterfragen. Weiters stellte Shibata, H. *et al.* [53] fest, dass sich die peritektische Transformation von Legierungen rechts von  $c_B$  (Modelllegierung mit Fe-0,42%C) gut mittels der Kohlenstoffdiffusion erklären lässt, hingegen die peritektische Transformation zwischen  $c_A$  und  $c_B$  (Modelllegierung mit Fe-0,14%C) aufgrund der sehr schneller Umwandlung einem anderen Mechanismus folgen muss. Diesbezüglich wurde zum ersten Mal die Möglichkeit einer „massiven Transformation/Umwandlung von  $\delta \rightarrow \gamma$ “ oder einer „direkten Erstarrung von Austenit ( $\gamma$ ) aus der Schmelze“ postuliert.

Dhindaw, B. K. *et al.* [56] (Jahr 2004) erkannte bei seinen Untersuchungen der peritektischen Reaktion ebenfalls einen sehr schnellen Ablauf, der sich anscheinend wie eine „diffusionslose Umwandlung, bei der sich Austenit ( $\gamma$ ) direkt aus  $\delta$ -Ferrit bildete“ verhielt.

Stefanescu, D. M. [51] (Jahr 2006) verwertete die Ergebnisse von Shibata, H. *et al.* [53] und Dhindaw, B. K. *et al.* [56]. Er stellte dabei fest, dass die publizierten Ergebnisse zum Reaktionsmechanismus der peritektischen Reaktion widersprüchlich waren, sich jedoch die Geschwindigkeit der Transformation gut mit dem Modell von Hillert, M. [48], welches auf der Kohlenstoffdiffusion basiert, erklären ließ.

Phelan, D. *et al.* [54] (Jahr 2006) führten systematische Untersuchungen, wie in **Abbildung 2-18** dargestellt, zur Kinetik der peritektischen Transformation durch. Dabei wurden von einer Fe-0,18%C Legierung bei Kühlraten von 10, 50 und 100K/min die Interfacegeschwindigkeiten  $v_{\gamma/L}$  und  $v_{\gamma/\delta}$ , wie in **Abbildung 2-16** dargestellt, mittels in-situ HT-LSCM Untersuchungen gemessen. Die Messergebnisse zeigten, dass bei niedrigen Abkühlgeschwindigkeiten von 10K/min die Interfacegeschwindigkeiten  $v_{\gamma/\delta}$  - wie zu erwarten - deutlich höher waren als die Geschwindigkeit  $v_{\gamma/L}$ . Hingegen war bei einer höheren Kühlrate von 100K/min das Verhalten entgegengesetzt. All diese beobachteten Phänomene werden von Phelan, D. *et al.* [54] mittels eines diffusionskontrollierten Phasenfeldmodells (MICRESS) in Abhängigkeit von der Abkühlrate beschrieben/simuliert.

Weiters untersuchten Phelan, D. *et al.* [55] (Jahr 2008) intensiv die Kinetik der peritektischen Reaktion mit der gleichen Methodik und der gleichen Legierung und erarbeitete ein Modell, welches den schnellen Ablauf, sowie das partielle Wiederaufschmelzen des  $\delta$ -Ferrits durch die freiwerdende Reaktionswärme erklärte. Somit ist laut Phelan, D. *et al.* [55] die Reaktion nicht durch die Kohlenstoffdiffusion in der Schmelze kontrolliert, sondern durch deren Wärmeabfuhr.

Yasuda, H. *et al.* (Jahr 2009 [57] und Jahr 2012 [58]) untersuchten mittels der Methode der in-situ Hochtemperatur-Synchrotron-Röntgen-Bildanalyse, deren Technik in **Kapitel 4.2.2** beschrieben ist, ebenfalls die Hochtemperaturphasenumwandlungen im Fe-C System. Dabei stellte er fest, dass bei höheren Abkühlraten die  $\gamma$ -Bildung stark unterkühlt ( $>100\text{K}$ ) werden kann. Aufgrund dieser Unterkühlung (Keimbildungshemmung) erfolgt dann die anschließende  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung schlagartig als massive Transformation, dargestellt in **Abbildung 4-6**.

Ohno, M. *et al.* [59] (Jahr 2010) verwendeten die publizierten Daten der HT-LSCM Untersuchungen von Shibata, H. *et al.* [53] und Phelan, D. *et al.* [54] für numerische Simulationen mit einem selbst erstellten quantitativen Phasenfeld-Modell. Entgegen den Modellvorstellungen von Shibata, H. *et al.*, Phelan, D. *et al.* und Yasuda, H. *et al.* zeigen die Simulationsergebnisse von Ohno, M. *et al.*, dass die peritektischen Reaktion doch diffusionskontrolliert ist.

Dippenaar, R. [60] (Jahr 2012) zeigte mittels HT-LSCM Untersuchungen, dass selbst bei sehr niedrigen Kühlraten von  $5\text{K/Min}$ , Legierung zwischen  $c_A$  und  $c_B$  eine massive Transformation von  $\delta \rightarrow \gamma$  zeigen, dargestellt in **Abbildung 2-19**. Die Ergebnisse zeigen, dass je höher der Anteil an bereits bestehendem  $\delta$ -Ferrit vor der peritektischen Umwandlung ist (Maximum liegt bei  $c_A$ ), desto niedriger die erforderliche Kühlrate sein muss, damit eine massive Transformation auftritt.



**Abbildung 2-19:** In-Situ Beobachtungen einer „massiven Transformation“ von  $\delta \rightarrow \gamma$  im HT-LSCM mit der konzentrischen Erstarrungsmethode einer Fe-0,08%C-1,55%Mn-0,30%Si-0,025%Al-0,010%Ti Legierung, Kühlrate  $5\text{K/min}$  [60].

Der aktuelle Stand der Literatur kann folgendermaßen zusammengefasst werden: Durch den Einsatz von thermooptischen Hochtemperatur-Messverfahren, wie der Laser-Konfokal-Mikroskopie und der Synchrotron-Röntgen-Bildanalyse, ist es möglich die peritektische Phasenumwandlung und deren Teilschritte (Reaktion und Transformation) in-situ zu beobachten und deren Kinetik zu quantifizieren. Derzeit sind jedoch die bis jetzt publizierten experimentellen Untersuchungen hinsichtlich der Legierungslagen, Abkühlgeschwindigkeiten und Randbedingungen nur schwer vergleichbar.

In den letzten Jahren wurden diverse Modellvorstellungen zu den Reaktionsmechanismen und zu deren geschwindigkeitsbestimmenden Schritten publiziert, wobei in der relevanten Fachliteratur derzeit noch keine einheitlich akzeptierte Meinung herrscht. So kommen für die peritektische Reaktion, welche sehr schnell abläuft, sowohl ein diffusionskontrollierter Mechanismus, als auch eine diffusionslose Umwandlung, bzw. eine massive Transformation, aber auch ein Mechanismus, der durch die Wärmeabfuhr der Reaktionswärme in der Schmelze kontrolliert ist, in Frage. Für die peritektische Transformation hingegen besteht die Möglichkeit eines klassischen diffusionskontrollierten Mechanismus, wie zuerst von Hillert, M. [48] publiziert, oder einer massiven Transformation.

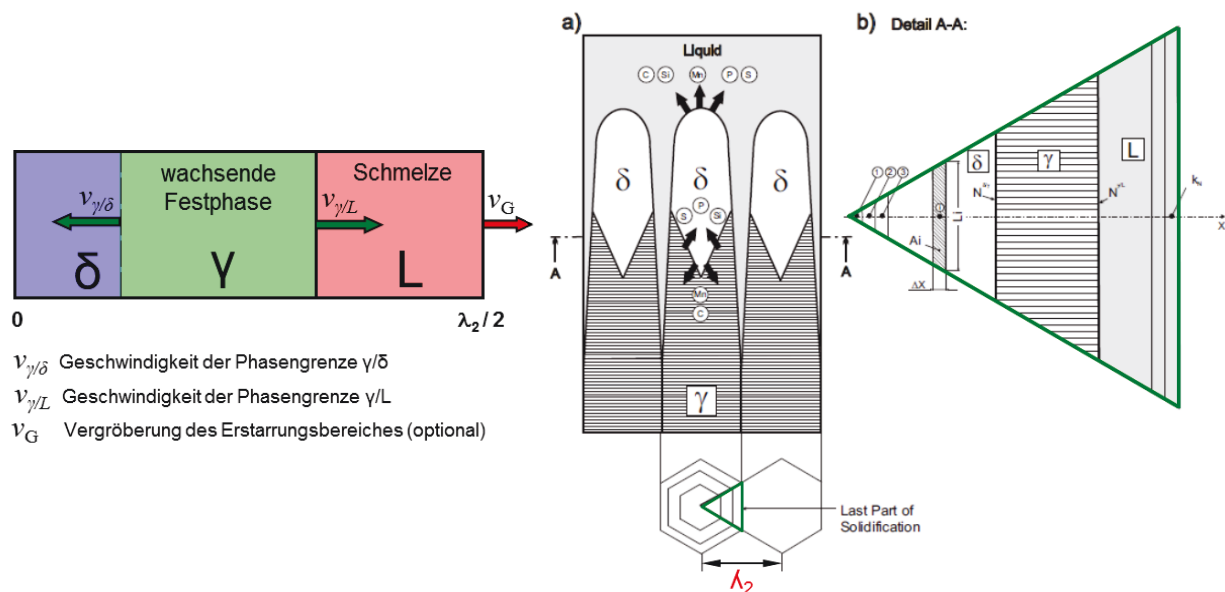
Weitere Arbeiten zu diesem Forschungsgebiet sind in den nächsten Jahren zu erwarten. Diesbezüglich ist besonders die Forschungsgruppe von Prof. Dippenaar, R. [54,55,60], auf der Fakultät für Engineering der Universität Wollongong in Australien, zu erwähnen. Zu dieser Gruppe gehörte auch Phelan, D. [54,55] und Griesser, S., [61,81] der über dieses Thema seine Dissertation [61] (Jahr 2013) schrieb.

Vertiefende experimentelle Untersuchungen über den Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit/Gradienten, der Legierungselemente und der Erstarrungsbedingungen (planar / dendritisch, Keimbildungshemmung, Unterkühlung,...) sind von Relevanz, um die Kinetik der peritektischen Phasenumwandlung und deren Teilschritte umfassend zu verstehen. So kann es auch durchaus möglich sein, dass, jeweils von den Randbedingungen abhängig, unterschiedliche Mechanismen in Frage kommen.

### 2.3.2 Beschreibung der Kinetik der peritektischen Transformation mittels des klassischen diffusionskontrollierten Mechanismus

Alle in diesem Kapitel getroffenen Betrachtungen gelten ausschließlich für den Fall, dass die peritektische Transformation einem diffusionskontrollierten Mechanismus folgt. Unter der Annahme einer kontrollierten gerichteten Erstarrung mit dendritischer Struktur, bei der die peritektische Transformation ausschließlich durch die Diffusion des Kohlenstoffes und der weiteren Legierungselemente bestimmt wird, kann man zur Beschreibung der Kinetik erweiterte Mikroseigerungsmodelle verwenden, welche auch die Diffusion im Festen und somit auch die  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung berechnen.

Diese Modelle erlauben es, abhängig von den Abkühlbedingungen, die Ungleichgewichtstemperaturen und -Phasenanteile, die Interfacegeschwindigkeiten  $v_{\gamma/L}$  und  $v_{\gamma/\delta}$  und somit auch den Ablauf der peritektischen Transformation zu berechnen. Dabei wird für die Berechnung ein kleines „Kontrollvolumen“ in Form einer Platte oder eines Dreiecks verwendet, welches entsprechend den geometrischen Beziehungen bei einer dendritischen Erstarrung, wie in **Abbildung 2-15** dargestellt, dem halben Sekundärdendritenarmabstand  $\lambda_2$  entspricht. Das in **Abbildung 2-20(I)** dargestellte Plattenmodell ist dabei gleich aufgebaut, wie der rechte Teil von **Abbildung 2-16**, welcher die peritektische Transformation beschreibt. **Abbildung 2-21(r)** zeigt die geometrischen Annahmen des Mikroseigerungsmodells von Ueshima, Y. *et al.* [62], wobei ausschließlich ein eindimensionaler Schnitt durch einen idealisierten Sekundärdendriten mit einem hexagonalen Querschnitt betrachtet wird.



**Abbildung 2-20(I):** Plattenmodell zur Mikroseigerungsberechnung.

**Abbildung 2-21(r):** Mikroseigerungsmodells von Ueshima *et al.* [62].



Als Eingangsparameter benötigen Mikroseigerungsmodelle die Daten von Gleichgewichts-Phasendiagrammen (Steigung der Liquiduslinie  $m$ , sowie den Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten  $k$  - jeweils für die  $\delta$ - und  $\gamma$ -Phase), die temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten, sowie den Sekundärdendritenarmabstand  $\lambda_2$ , welcher über empirisch bestimmte Formeln von der lokalen Erstarrungszeit  $t_f$  abhängt [63,64,65].

In den letzten Jahrzehnten wurden diverse - einfache bis hochkomplexe - Mikroseigerungsmodelle publiziert. Namhafte analytischen Modelle sind von Brody, H. D. und M.C. Flemings [66], Clyne, T. W. und W. Kurz [67], Ohnaka, I. [68], Kobayashi, S. [69] sowie Won, Y. M. und B. G. Thomas [70]. Diese analytischen Modelle berechnen zwar den Übergang von der  $\delta$ - zur  $\gamma$ -Erstarrung beim Erreichen der peritektischen Temperatur, jedoch nicht die  $\delta \rightarrow \gamma$  Phasenumwandlung und deren Kinetik im Festen. Dies können nur numerische Modelle. Eine umfassende Zusammenstellung diverser Mikroseigerungsmodellen und deren Ansätze ist aufgelistet von Kraft, T. und Y. A. Chang [71].

Das Modell von Ueshima, Y. *et al.* [62] basiert auf der Finiten-Differenzen-Methode und ist nur numerisch zu lösen. Dabei werden die Konzentrationsänderungen beim Phasenübergang flüssig/fest, sowie die Anreicherungen der gelösten Elemente vor der Phasengrenze betrachtet. Weiters wird die MnS-Bildung mitbetrachtet, um die Abbindung des stark seigernden Schwefels zu berücksichtigen. Die peritektische Transformation wird durch die wachsende  $\gamma$ -Phase zwischen dem primären  $\delta$ -Ferrit und der Restschmelze (L) beschrieben. An den Grenzflächen (L/ $\gamma$  und  $\delta$ / $\gamma$ ) verteilen sich die gelösten Elemente jeweils im Gleichgewicht. Betrachtet werden die Diffusionskoeffizienten der unterschiedlichen Elemente in der Fe-Matrix in Abhängigkeit der Temperatur jeweils für die  $\delta$ - und  $\gamma$ -Phase. Die Kinetik der peritektischen Transformation wird durch das Fortschreiten der Diffusion über die Phasengrenzen kontrolliert, es wird also ein lokalisiertes Diffusionsproblem numerisch gelöst. Wobei ein langsamer, temperaturabhängiger Diffusionsausgleich im Festen und vollständiger Konzentrationsausgleich im Flüssigen angenommen wird.

**Abbildung 2-22** visualisiert die Auswirkung der Mikroseigerungsberechnung mittels Ueshima, Y. *et al.* [62] auf das pseudo-binäre Fe-C System einer Legierung mit Fe - C - 0,3%Si - 1,5%Mn - 0,005%P - 0,005%S. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass beim Vorhandensein weiterer Legierungselemente und im Ungleichgewicht das Peritektikum sich in seiner Lage ändert, stark öffnet und somit einen deutlichen L+ $\delta$ + $\gamma$ -Dreiphasenraum ausbildet. Der Einfluss der Ungleichgewichtsbetrachtung auf  $c_B^*$  ist dabei am stärksten, wie in **Abbildung 2-22** dargestellt.

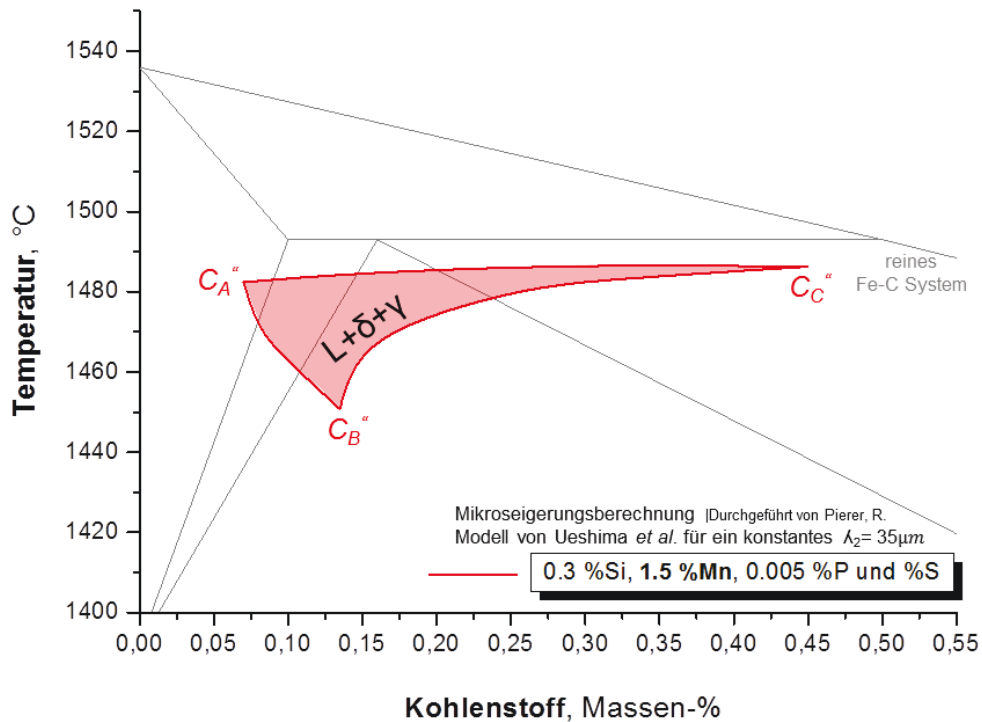


Abbildung 2-22: Auswirkung der Mikrosegierung auf das pseudo-binäre Fe-C System.

Neben den zuvor aufgelisteten analytischen und numerischen Mikrosegierungsmodellen können kinetische Berechnungen der peritektischen Transformation auch durch folgende kommerzielle Softwareprogramme durchgeführt werden:

**IDS** – InterDendritic Solidification [72,73]

**DICTRA** – Diffusion Controlled Transformations [74,75]

**MICRESS** – Microstructure Evolution Simulation Software [76,77]

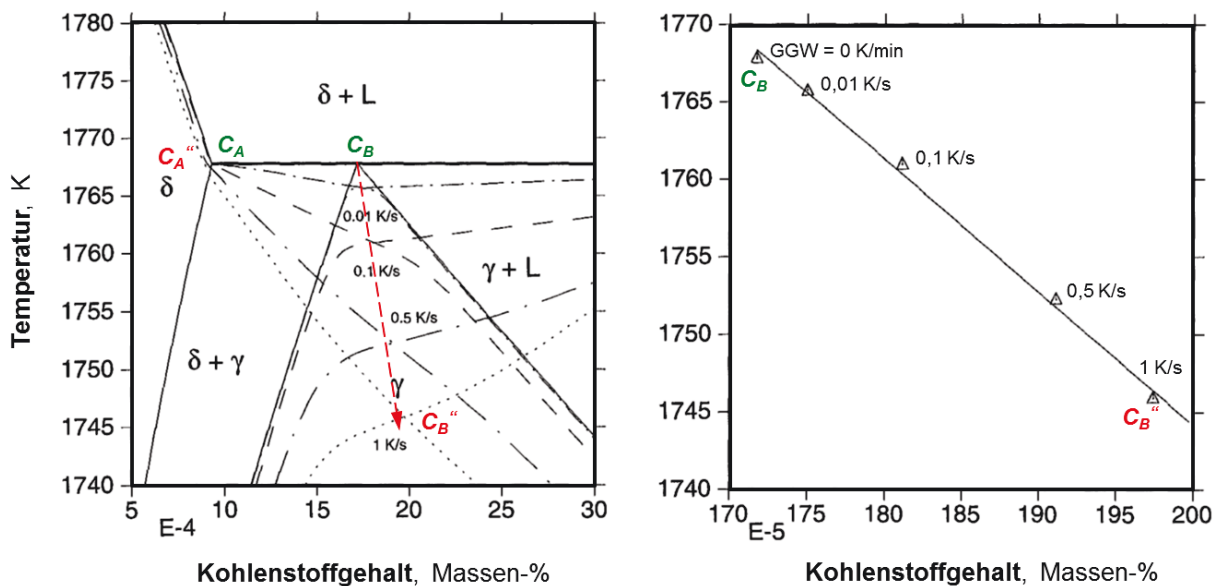
IDS ist ein thermodynamisch-kinetisch-empirisches Werkzeug, welches neben der interdendritischen Mikrosegierungsberechnung auch in Abhängigkeit der Abkühlrate zahlreiche thermo-physikalischen Daten, wie z.B. Dichte, Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität, Viskosität der Schmelze, Oberflächenspannung usw. sowie die weiteren Phasenbestandteile beim Abkühlen berechnet.

DICTRA ist ein Simulationsprogramm für Diffusionsvorgänge in Multikomponentensystemen und erlaubt mit dem in **Abbildung 2-20(I)** dargestelltem Plattenmodell Mikrosegierungsberechnungen durchzuführen.

MICRESS hingegen ist ein komplexes Phasenfeldmodell, welches ganze Dendritenpakete betrachtet und neben der Mikrosegierungs- und Erstarrungsberechnung auch die weitere Gefügeentwicklung simulieren kann.

All diese vorgestellten kommerziellen Softwareprogramme verwenden die in **Kapitel 5.4** beschriebene CALPHAD-Methode zur Berechnung der notwendigen Gleichgewichtsdaten.

Hillert, M. [78] führte DICTRA Berechnungen zum Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die peritektische Transformation im Fe-C System durch. Verwendet wurde ein Plattenmodell mit einer Länge von 0,5mm und Abkühlraten von 0 bis 1 K/s. Die in **Abbildung 2-23** dargestellten Berechnungsergebnisse zeigen deutlich, wie sich mit steigender Abkühlrate ein größer werdender L+ $\delta$ + $\gamma$ -Dreiphasenraum ausbildet und  $c_B''$  zu tieferen Temperaturen und höheren Kohlenstoffgehalten verschoben wird.



**Abbildung 2-23:** DICTRA Berechnung über den Einfluss der Abkühlrate auf das Fe-C System [78].

Die Berechnungsergebnisse von **Abbildung 2-22** (Ueshima, Y.) und **Abbildung 2-23** (DICTRA) sind somit hinsichtlich des Einflusses der Mikroseigerungsberechnung vergleichbar. Mikroseigerungsmodelle ermöglichen somit das Berechnen der charakteristischen Punkte  $c_A''$ ,  $c_B''$  und  $c_C''$  in Abhängigkeit der Legierungslage und der Abkühlgeschwindigkeit, wobei sich letzteres am stärksten auf  $c_B''$  auswirkt.

**Abbildung 2-24** visualisiert mittels Plattenmodells die Phasenabfolge für die Grenzfälle  $c_A''$  und  $c_B''$ . Dabei ist deutlich zu erkennen, dass unmittelbar vor der Durcherstarrung des L+ $\delta$ + $\gamma$ -Dreiphasenraums beim Punkt  $c_A''$  fast ausschließlich  $\delta$ -Ferrit vorliegt, hingegen bei  $c_B''$  fast ausschließlich Austenit( $\gamma$ ) existiert.

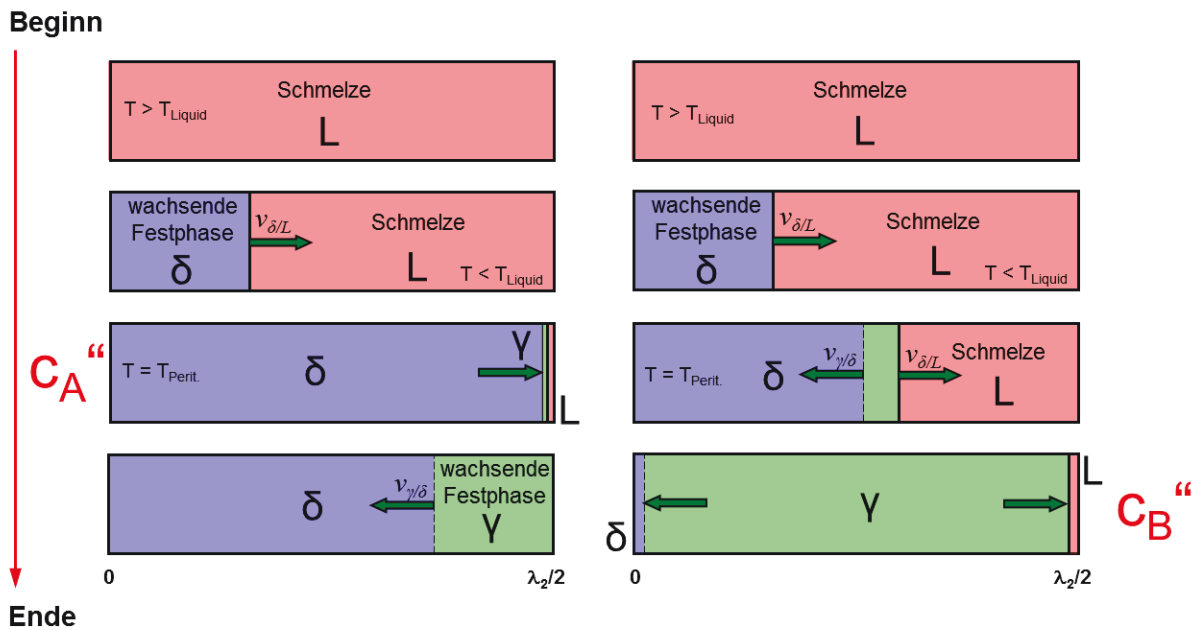


Abbildung 2-24: Plattenmodell für die charakteristischen Punkte  $c_A$  und  $c_B$ .

Mikroseigerungsberechnungen werden primär zum Bestimmen des Festkörperanteils über die Temperatur und der Ungleichgewicht-Solidustemperatur verwendet und sind somit Ausgangsbasis für die Erstarrungsberechnung. Jedoch ist es schwierig, die Ergebnisse von Mikroseigerungsmodellen direkt experimentell zu überprüfen. So werden üblicherweise Mikroseigerungsmodelle validiert durch die Null-Zähigkeits-Temperatur, welche experimentell mittels des Heißzugversuchs bestimmt werden [79], oder über indirekte Beobachtungen bei einfachen Erstarrungsexperimenten [62,69,80]. Jedoch erlauben es diese experimentellen Methoden nicht, die Interfacegeschwindigkeiten  $v_{\gamma/L}$  und  $v_{\gamma/\delta}$  und somit auch den Ablauf der peritektischen Transformation zu bestimmen.

Wie in **Kapitel 2.3.1** beschrieben, steht durch die Hochtemperatur-Laser-Konfokal-Mikroskopie (HT-LSCM) erstmals eine Methode zur Verfügung, um die Kinetik der peritektischen Transformation in-situ beobachten und die Interfacegeschwindigkeiten der Phasengrenzflächen messen zu können. Griesser, S. *et al.* [81] (Jahr 2012) zeigten mittels HT-LSCM Untersuchungen, dass damit Mikroseigerungsmodelle direkt validiert werden können und die Messergebnisse von Fe-0,18%C, Fe-0,13%C-0,5%Si und Fe-4,2%Ni Legierungen sehr gut mit DICTRA Simulationen übereinstimmen.

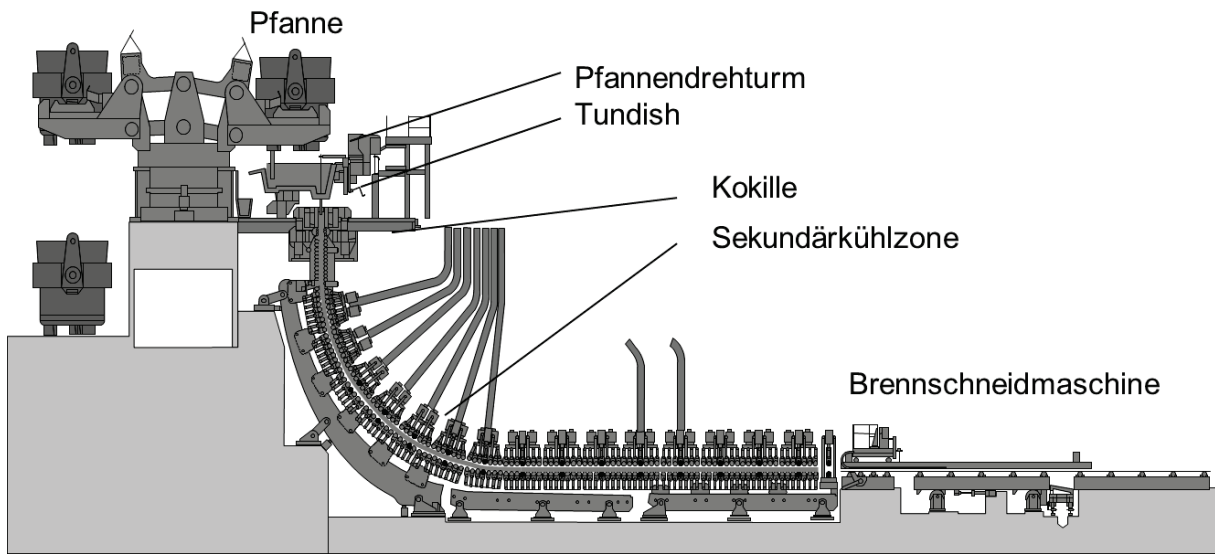
### 3 Verhalten von peritektischen Stählen im Stranggießprozess

Stahl ist aufgrund seiner vielseitigen Eigenschaften und seiner Recyclingmöglichkeiten der Basiswerkstoff für eine nachhaltige Entwicklung jeder Zivilisationsform. Er hat größte Einsatzbreite in fast allen wichtigen Industriesektoren, wobei die Höhe der Stahlerzeugung und der Stahlverwendung eines Landes bzw. einer Region vom Bevölkerungswachstum sowie vom technischen und wirtschaftlichen Entwicklungsstand abhängig ist. Derzeit werde mehr als 95% der Weltstahlproduktion kontinuierlich im Stranggießverfahren (CC) vergossen [82]. Davon werden ca. 60% als Flachprodukte und 40% als Langprodukte hergestellt.

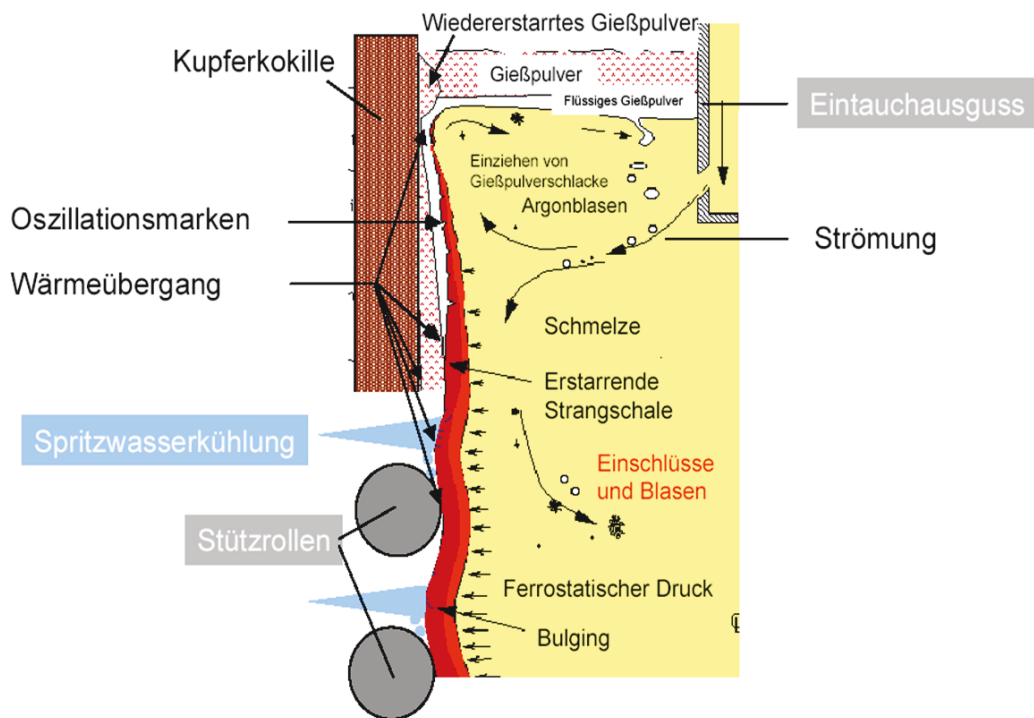
Rund 5-10% der im Brammenstrangguss vergossenen Stahlsorten der voestalpine Stahl Linz sind so genannte „peritektische Stähle“ [83]. Beim Stranggießen nimmt diese Gruppe eine Sonderstellung ein, da peritektische Stähle, die zwischen  $c_A$  und  $c_B$  liegen, während des Stranggießprozesses besonders anfällig für diverse „negative Prozessphänomene“ sind, die sich in weiterer Folge in einer schlechten Produktqualität oder sogar in Durchbrüchen der Strangschale manifestieren.

Die Anfangserstarrung der Stahlschmelze in der wasser-gekühlten und oszillierenden Kupferkokille ist dabei einer der komplexesten Prozessschritte beim Stranggießen. Um die Produktqualität und Produktivität einer Anlage hoch zu halten, sowie kostspielige Stillstände und Reparaturen auf Grund von Ausbrüchen zu minimieren, ist die sichere Erkennung von peritektischen Stählen im Produktionsprogramm von hoher Bedeutung.

**Abbildung 3-1** zeigt den schematischen Aufbau einer Brammenstranggießanlage und **Abbildung 3-2** den Querschnitt durch die Kokille. Die folgenden Betrachtungen in **Kapitel 3.1** und **3.2** beziehen sich auf diesen Anlagentyp, deren typische Gießgeschwindigkeit bei  $\sim 1,2$  m/min liegt, wobei besonders die Vorgänge während der Anfangserstarrung in der Kokille prozess- und produktrelevant sind.



**Abbildung 3-1:** Schematischer Aufbau einer (Ein-Strang)-Brammenstranggießanlage [84].

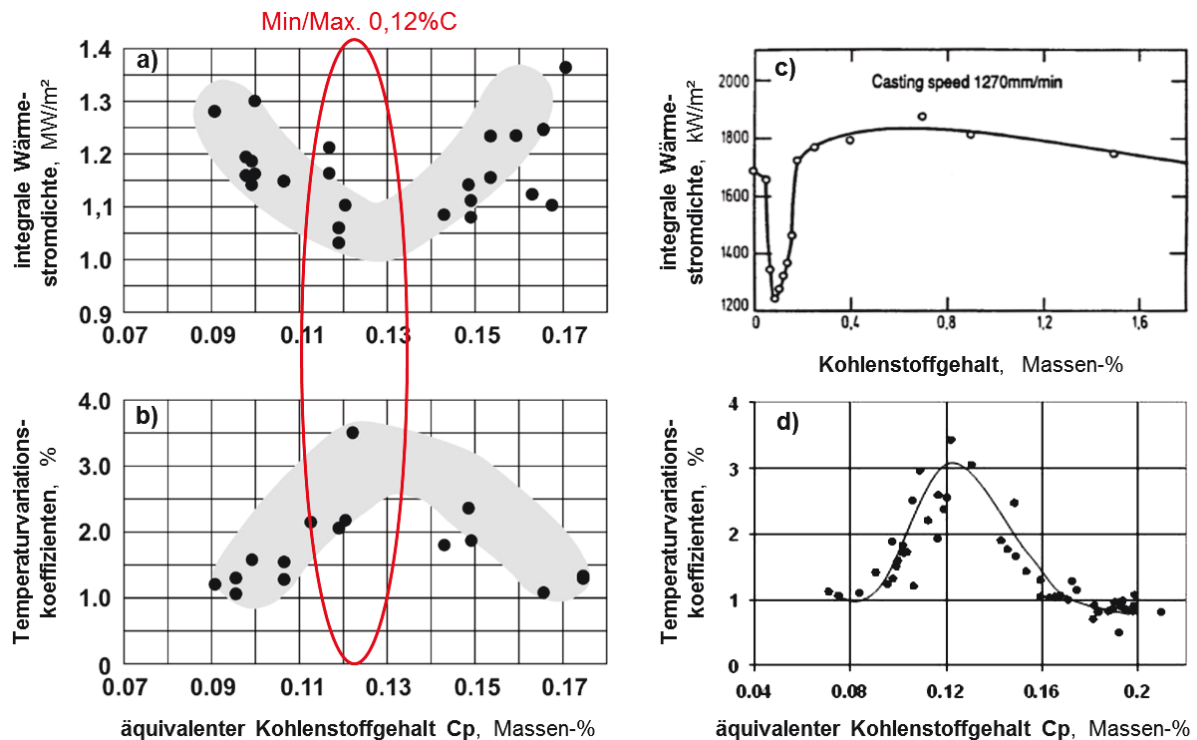


**Abbildung 3-2:** Schematischer Querschnitt durch eine Brammenkokille [85].

### 3.1 Besondere Prozessphänomene beim Stranggießen von peritektischen Stählen

Grundlegende Arbeiten über das Verhalten von peritektischen Stählen beim Stranggießprozess sind die Habilitationsschriften von Wolf, M. [86] und Xia, G. [87]. Folgende Prozessphänomene treten beim Stranggießen peritektischer Stähle in der Kokille besonders auf:

- Erhöhte Temperaturschwankungen und erniedrigte Wärmeabfuhr in der Kokille,
- in Folge dessen ein ungleichmäßiges Schalenwachstum, sowie
- Gießspiegelschwankungen und eine erhöhte Durchbruchgefahr.

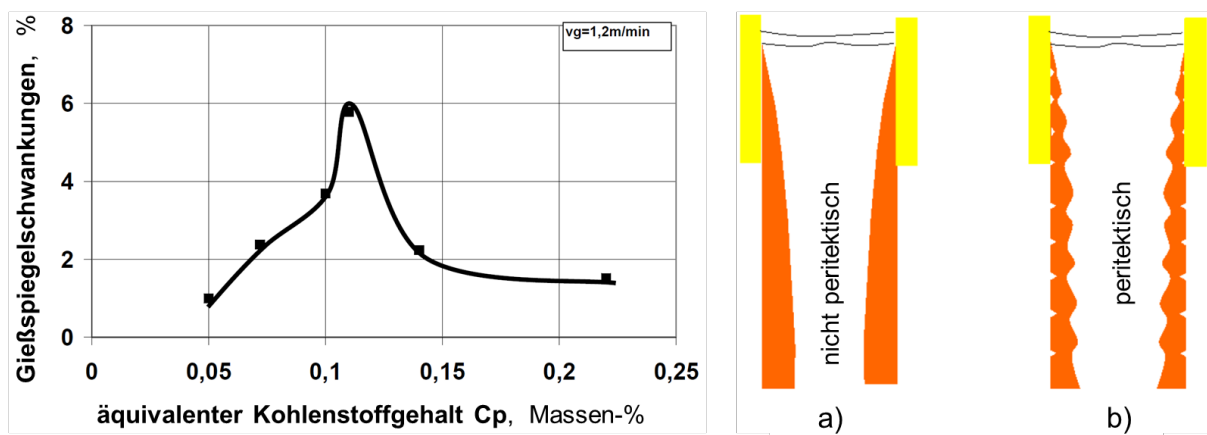


**Abbildung 3-3 (a,b):** Einfluss von  $C_p$  auf die integrale Wärmestromdichte und den TVK [88].  
**(c):** Einfluss des Kohlenstoffgehaltes auf die integrale Wärmestromdichte [89].  
**(d):** Einfluss von  $C_p$  auf den TVK [90].

Wie in **Abbildung 3-3 (a,b,c,d)** dargestellt, liegen von den beobachteten Phänomene die Extremwerte (Min/Max) jeweils bei einem Kohlenstoffgehalt von  $\sim 0,12\%$  (= in der Mitte zwischen  $c_A$  und  $c_B$ ), wobei der Verlauf einer Glockenkurve entspricht. In den Arbeiten von Xia, G. *et al.* [88,90] wird der „äquivalente Kohlenstoffgehalt  $C_p$ “ verwendet, welcher den Einfluss von weiteren Legierungselementen auf das pseudobinäre Fe-C System beschreibt.

Weitere Informationen zum Cp-Wert sind in **Kapitel 5.1** zusammengestellt. Der Temperaturvariationskoeffizient (TVK) ist eine dimensionslose Kenngröße, welche das Ausmaß der Temperaturschwankungen während der Anfangserstarrung in der wassergekühlten Kupferkokille wiedergibt. Die integrale Wärmestromdichte verhält sich entgegengesetzt zum TVK und beschreibt die gemittelte Wärmeabfuhr in der Kokille. Beide Kennwerte, die online während des CC-Prozesses aufgezeichnet werden, zeigen charakteristische Minima-/Maxima bei peritektischen Stählen, die auf eine sehr ungleichmäßige Anfangserstarrung hinweisen. Durch Abhebungen der Strangschale von der Kokille und in Folge dessen durch eine Erniedrigung der Wärmeabfuhr in der Kokille, kommt es zu einer Erhöhung des TVKs und einer Erniedrigung der integralen Wärmestromdichte. Die gleichen Zusammenhänge werden auch in der Dissertation von Sowka, E. [91] beschrieben.

Ein weiteres typisches Prozessphänomen beim Stranggießen peritektischer Stähle sind stärkere Gießspiegelschwankungen, dargestellt links in **Abbildung 3-4**. Das ungleichmäßige Schalenwachstum, insbesondere die Änderungen der Innenquerschnittsfläche, dargestellt rechts in **Abbildung 3-4 (b)**, sind ein wesentlicher Faktor für dieses Phänomen [87,90,92].



**Abbildung 3-4:** Einfluss von Cp auf die Gießspiegelschwankungen und den Innenquerschnitt [87].

Diese charakteristischen Prozessphänomene während der Anfangserstarrung in der Kokille führen in weiterer Folge im Produkt zu [86,87,90,93]:

- tiefen Oszillationsmarken und der Bildung von Grobkorn,
- ungleichem Schalenwachstum und einer ungleichmäßigen Strangoberfläche,
- einer erhöhten Anfälligkeit für sämtliche Arten von Rissen (diverse Oberflächenrisse, sowie Heißrisse und Heißrisseigerungen).



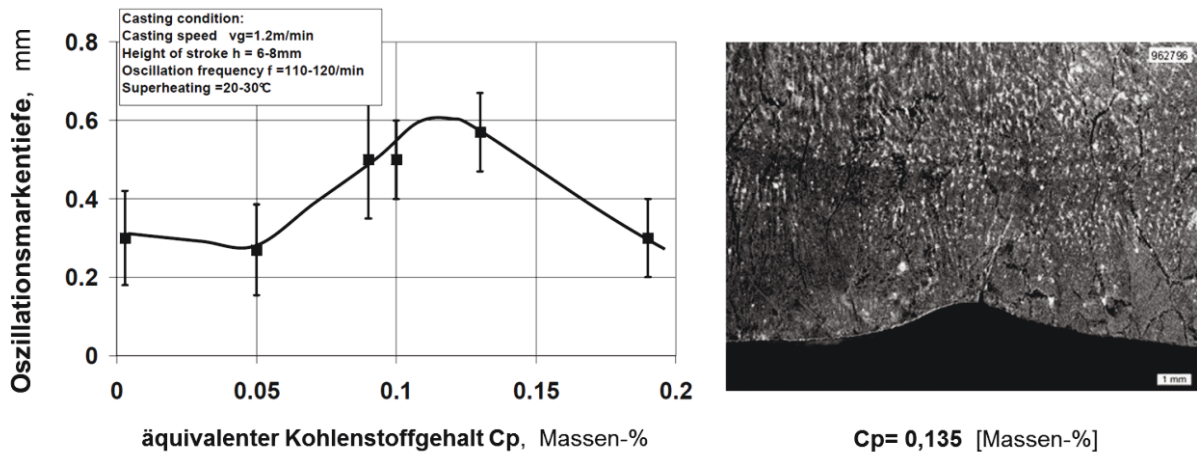


Abbildung 3-5: Einfluss von  $C_p$  auf die Oszillationsmarkentiefe [90].

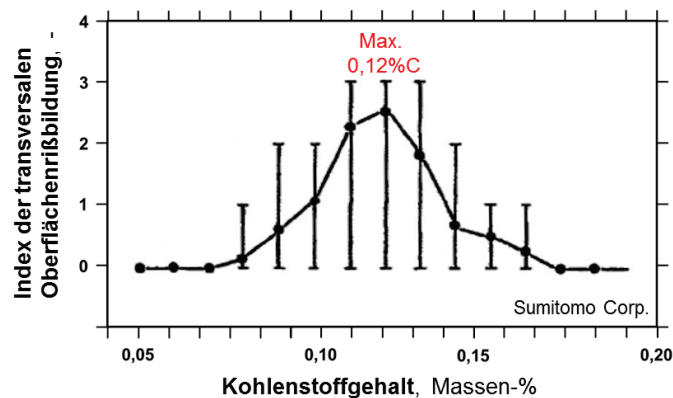


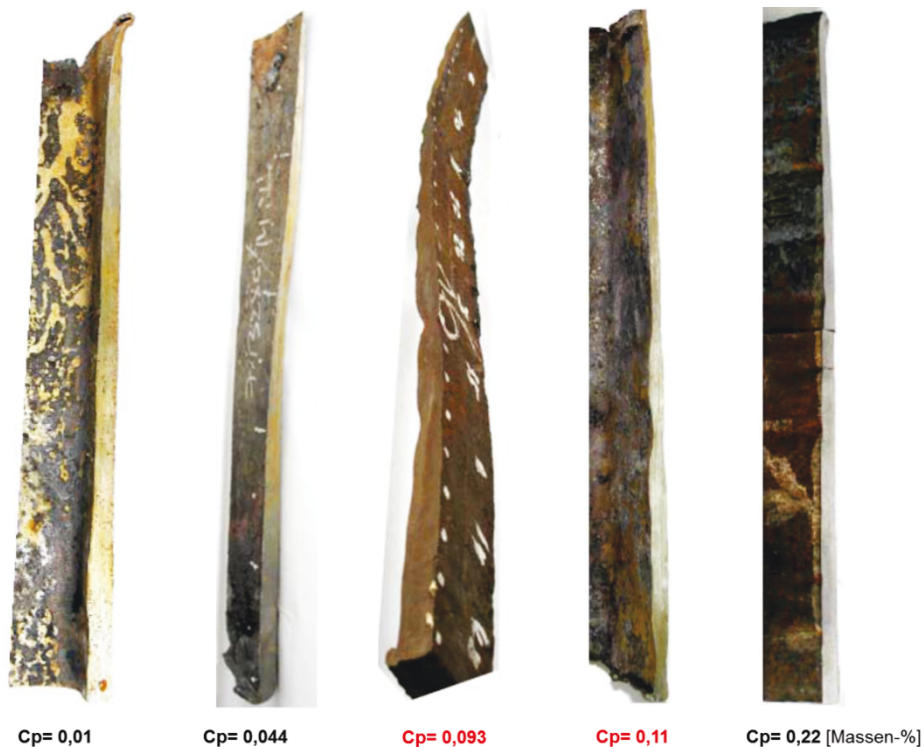
Abbildung 3-6: Einfluss des Kohlenstoffgehaltes auf die Oberflächenrissbildung [83].

**Abbildung 3-5** zeigt deutlich die besonders starke Ausbildung von Oszillationsmarken bei peritektischen Stählen. Detailliertere Arbeiten zur Oszillationsmarkenbildung sind zu finden in [87,92,94,95]. Besonders zu erwähnen ist die Dissertation von Weisgerber, B. [96].

Die überlagernde Wirkung von tieferen Oszillationsmarken und starker ungleichmäßigen Schrumpfung während der Anfangserstarrung, führen zu einer Erhöhung des Risikos der Rissbildung. **Abbildung 3-6** zeigt deutlich, dass das Maximum der Oberflächenrissbildung bei  $\sim 0,12\%C$  liegt und der Verlauf ebenfalls einer Glockenkurve entspricht. Vertiefende Arbeiten mit Betriebsdaten der ThyssenKrupp Steel AG zur Oberflächenqualität peritektisch erstarrender Stähle finden sich in der Dissertation von Wans, J. [97].

Betrachtungen der erstarrenden Strangschale in der Kokille während des kontinuierlichen CC-Prozesses sind nicht möglich. Es können jedoch mit Hilfe von Durchbruch-Strangschalen Rückschlüsse auf die Anfangserstarrung in der Kokille getroffen werden. Durchbrüche können durch eine unzureichende Wärmeabfuhr, starke Badspiegelschwankung oder z.B. Fremdkörper in der Strangschale hervorgerufen werden und sind

äußerst negative Ereignisse beim Stranggießens. Bei einem Durchbruch wird die Strangschale außerhalb der Kokille lokal durchgebrochen, und die flüssige Stahlschmelze fließt aus. **Abbildung 3-7** zeigt solche Durchbruchs-Strangschalen, die ein Evaluieren des Schalenwachstums in der Kokille erlauben. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die beiden peritektischen Stahlsorten mit  $C_p = 0,093$  und  $0,11$  einen sehr ungleichmäßigen Erstarrungsverlauf aufweisen, vergleichbar mit der Skizze in **Abbildung 3-4 (r)**.

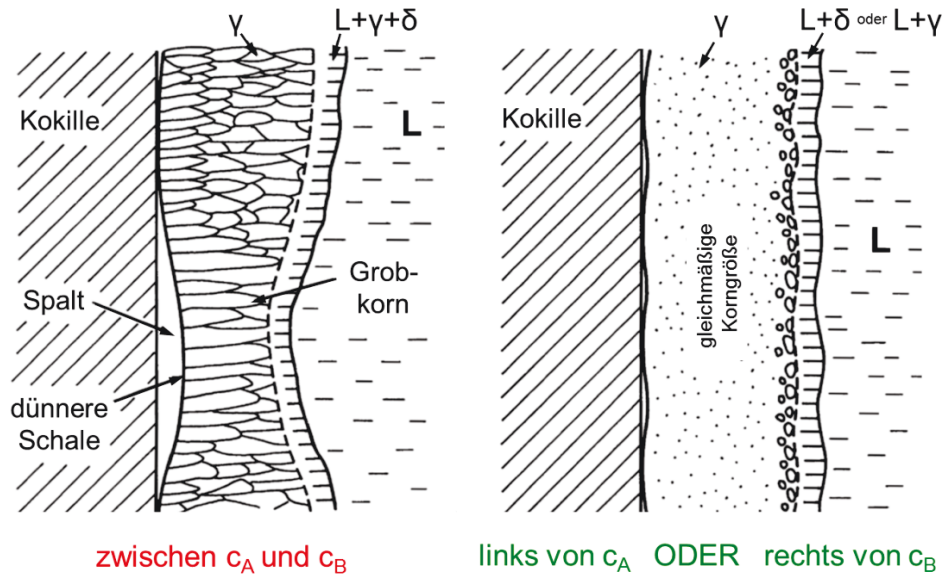


**Abbildung 3-7:** Makroaufnahmen von Durchbruchs-Strangschalen [87].

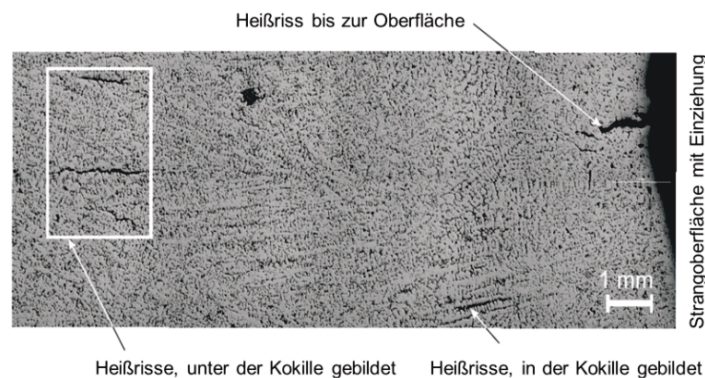
**Abbildung 3-8** zeigt modellhaft die Strangschalenausbildung in der Kokille, welche mit den tatsächlichen Durchbruchs-Strangschalen in **Abbildung 3-7** vergleichbar ist. Das in **Abbildung 3-8** dargestellte ungleichmäßige Schalenwachstum bei peritektischen Stählen (Legierungslage zwischen  $c_A$  und  $c_B$ ) lässt sich dadurch erklären, dass in diesem Temperaturbereich die Schale noch sehr weich ist und auf Grund der Schrumpfung (Erstarrung und  $\delta \rightarrow \gamma$ -Umwandlung) abhebt. Dies führt zu einer geringeren Wärmeabfuhr, zu einer dünneren Schale am Kokillenaustritt und somit zur Bildung von Grobkorn, welches einer deutlichen Materialschwächung entspricht. Nicht-peritektische Stähle (links von  $c_A$  oder rechts von  $c_B$ ) zeigen hingegen eine gleichmäßige Anfangserstarrung in der Kokille, einen guten Kontakt zwischen Strangschale und Kokille und somit auch eine höhere integrale Wärmestromdichte und einen niedrigeren TVK, wie in **Abbildung 3-3 (a,b,c,d)** dargestellt ist [98,99].

Alle diese Vorgänge während der Anfangserstarrung von peritektischen Stählen führen auch zur vermehrten Bildung von Heißrissen- u. Heißrissseigerungen. **Abbildung 3-9** zeigt

Heißrisse in verschiedenen Positionen unter einer Einziehung, die – je nach Produkthanforderung – einen erheblichen Verlust der Qualität darstellen. Zur Bildung von Heißrissen unterhalb der Einziehung, die einen geschwächten Bereich der Strangschale darstellt, kommt es besonders durch die Zunahme von Spannungen und Dehnungen im Zweiphasengebiet Fest-Flüssig. Weitere Details zur Heißrissbildung sind in [100,100,101,102] beschrieben.



**Abbildung 3-8:** Modell der Strangschalenausbildung in der Kokille [98].

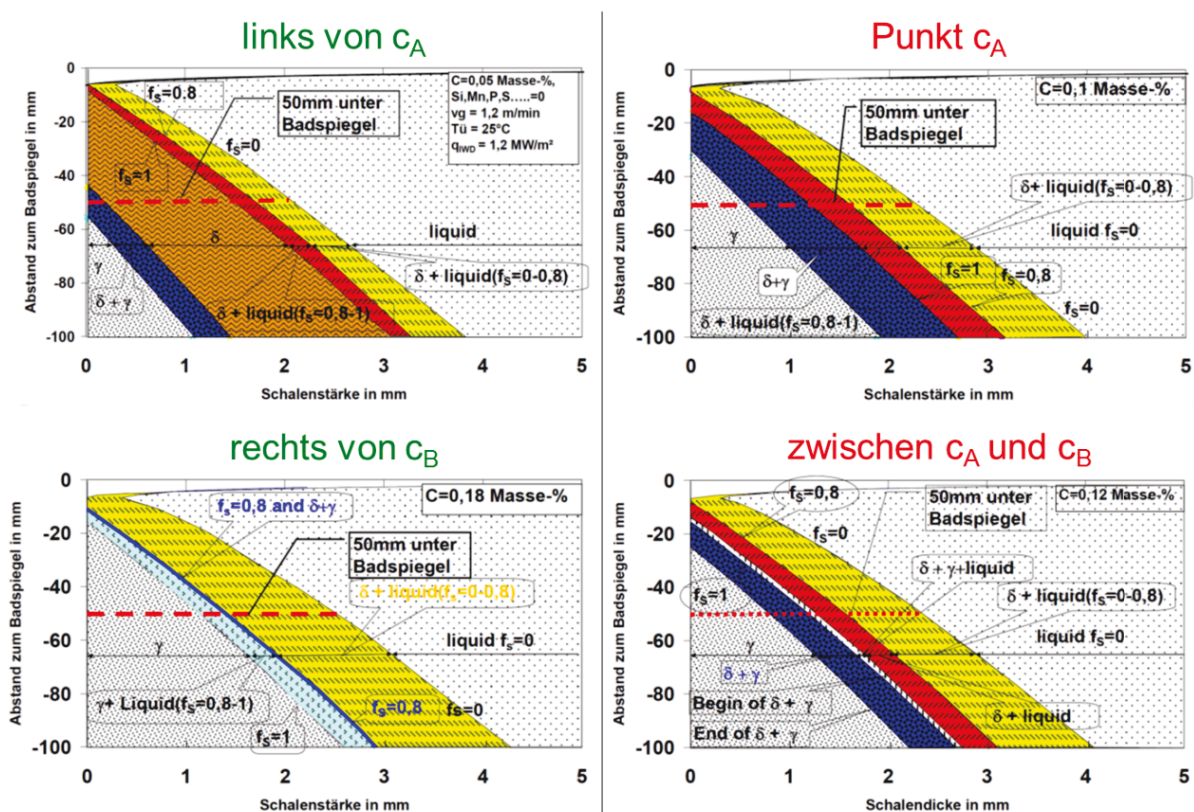


**Abbildung 3-9:** Rissbildung unter einer Längseinziehung beim Rundstrangguss [102].

Durch die Besonderheiten bei der peritektischen Erstarrung, wie das starke Schrumpfungsverhalten, die geringere Wärmeabfuhr in der Kokille, das grobe Kornwachstum und die verminderte Duktilität, neigen diese Stähle zu Oberflächenqualitätsproblemen und erhöhter Rissanfälligkeit. Der Einfluss der Umwandlung von  $\delta$ -Ferrit zu Austenit( $\gamma$ ) im Gleichgewicht ist in **Kapitel 2.2.1** beschrieben und die daraus folgende thermische Kontraktion im Fe-C System ist in **Abbildung 2-11** visualisiert.

Um die Phänomene während der Anfangserstarrung besser zu verstehen, führte Xia, G. [87] Erstarrungssimulationen bis zu 100mm unterhalb des Badspiegels durch. Mittels des

Erstarrungsmodells wurden die Dicke der Strangschale, die Breite der einzelnen Phasengebiete, sowie die Lage der Festkörperanteile ( $f_s = 0 / 0,8 / 1$ ) für reine Fe-C-Legierungen berechnet. Stahl kann ab einem Festkörperanteil von  $f_s > 0,8$  Kraft übertragen, er besitzt jedoch bei einem Festkörperanteil von  $f_s < 1$  noch keine Zähigkeit. Daher wird der Festkörperanteil  $f_s = 0,8$  als Nullfestigkeitstemperatur und  $f_s = 1$  als Nullzähigkeitstemperatur bezeichnet. Der Bereich zwischen  $f_s = 0,8$  und  $f_s = 1$  wird als Sprödzone bezeichnet. Für die Simulation wurden eine Gießgeschwindigkeit von 1,2 m/min, eine Überhitzung von 25° C und eine integrale Wärmestromdichte von 1,2 MW/m<sup>2</sup> gewählt. **Abbildung 3-10** zeigt die Simulationsergebnisse, wobei auf der Y-Achse der Abstand zum Badspiegel und auf der X-Achse die Schalendicke aufgetragen ist.



**Abbildung 3-10:** Erstarrungssimulation des Meniskusbereiches für unterschiedliche C-Gehalte [87].

Für den Stahl mit  $C = 0,05$  Masse-% liegt die Sprödzone ( $f_s = 0,8-1$ ) im  $L+\delta$  Gebiet. Die  $\delta \rightarrow \gamma$  Phasenumwandlung liegt im Bereich hoher Duktilität und beginnt 44 mm unter dem Badspiegel bei einer Schalendicke von 1,6 mm (für  $f_s = 0,8$ ).

Für den Stahl mit  $C = 0,10$  Masse-% (= hier als Lage von  $c_A$  angenommen) liegt die Sprödzone ebenfalls im  $L+\delta$  Gebiet. Die  $\delta \rightarrow \gamma$  Phasenumwandlung erfolgt im Festen, im unmittelbaren Anschluss an die Sprödzone, und beginnt 15mm unter dem Badspiegel bei einer Schalendicke von 0,3 mm (für  $f_s = 0,8$ ).

Für den Stahl mit C= 0,12 Masse-% liegt die Sprödzone teils im Zweiphasengebiet L+ $\delta$  und teils im Dreiphasengebiet L+ $\delta$ + $\gamma$ . Die  $\delta \rightarrow \gamma$  Phasenumwandlung erfolgt teilweise in der Sprödzone und beginnt 14mm unter dem Badspiegel bei einer Schalendicke von 0,22 mm (für  $f_s = 0,8$ ). D.h. die  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung findet bei einer sehr dünnen Schalendicke sehr früh und auch sehr nahe am Badspiegel statt, sodass noch kein ferrostatischer Druck wirken kann, der die sich kontrahierende Strangschale wieder an die Kokille anpresst.

Für den Stahl mit C= 0,18 Masse-% liegt die Sprödzone im L+ $\gamma$  Gebiet. Die  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung erfolgt beim Beginn der Sprödzone und startet 11mm unter dem Badspiegel bei einer Schalendicke von 0,0 mm. Jedoch ist der Bereich der  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung nur eine sehr schmale Zone (siehe blaue Linie), und die Umwandlung erfolgt somit vollständig im Zweiphasengebiet fest-flüssig (bei  $f_s = 0,8$ ), in dem die Strangschale noch keine Festigkeit hat.

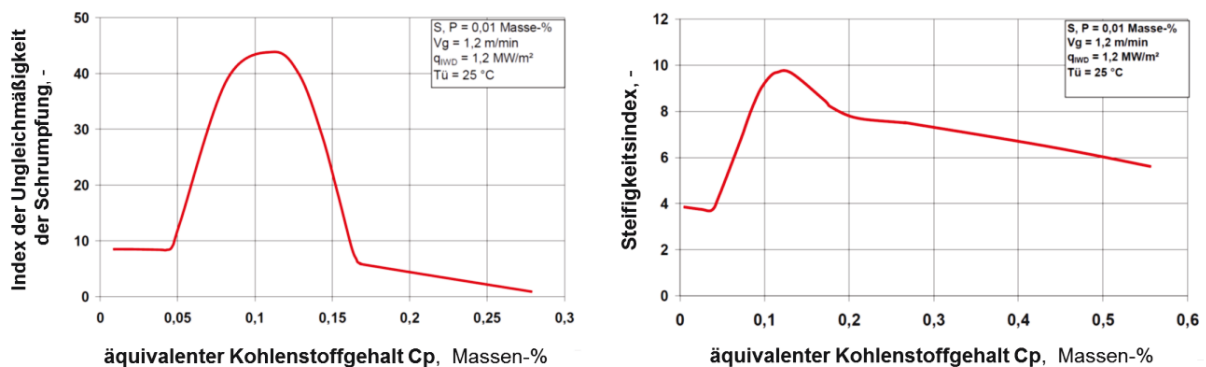
Die Ergebnisse, der in **Abbildung 3-10** dargestellten Simulationen lassen sich, wie folgt, zusammenfassen:

- Die  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung erfolgt bei Stählen links von  $c_A$  in einem komplett erstarrtem Bereich mit günstiger Duktilität.
- Mit steigendem C-Gehalt wandert der Bereich der  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung näher zum Badspiegel, also in Richtung einer dünneren Strangschale.
- Mit weiter steigendem C-Gehalt beginnt die  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung noch früher, wobei bis  $c_A$  die  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung im Festen abläuft und zwischen  $c_A$  und  $c_B$  diese Umwandlung teilweise in der Sprödzone ( $f_s = 0,8-1$ ) stattfindet. Bei einem C-Gehalt größer als  $c_B$  findet die  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung nur mehr in einem sehr schmalen Bereich der Sprödzone, bzw. vor dem Erreichen der Sprödzone statt.
- In einem Anstand von 50 mm zum Badspiegel weist die Breite der Sprödzone bei 0,12%C ein Maximum auf.

Ergänzend zu diesen Ergebnissen sei erwähnt, dass eine spätere  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung bei höherem ferrostatischen Druck erfolgt, welcher die weiche Strangschale wieder an die Kokille presst und somit für eine gute, gleichmäßige Wärmeabfuhr sorgt. Bei Stählen rechts von  $c_B$  (wie z.B. bei der Modellberechnung für C= 0,18%), findet die  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung bei einem Festkörperanteil  $f_s \leq 0,8$  statt. Hier hat die teilflüssige Strangschale noch keine Festigkeit und kann auftretenden Schrumpfungen durch das Ansaugen von Restschmelze ausgleichen, ohne dass es zu einem lokalen Abheben der Strangschale kommt. Diese Simulationsergebnisse stehen folglich im guten Einklang mit den vereinfachten Gleichgewichtsbetrachtungen von **Kapitel 2.2.1** und **Abbildung 2-6**.

Weiters verwendete Xia, G. [87] die Simulationsergebnisse, um einen sogenannten „Index der Ungleichmäßigkeit der Schrumpfung“ und einen „Steifigkeitsindex“ zu berechnen, dargestellt in **Abbildung 3-10** und beschrieben im Detail in [87,90]. Die verwendeten Materialkennwerte diesbezüglich stammen von Mizukami, H. *et al.* [103]. Die Steifigkeit der Strangschale beschreibt den Widerstand gegen die Verformung. Sie wird durch die Festigkeit des Stahls und die auf die Nullfestigkeitstemperatur ( $f_s = 0,8$ ) bezogene Schalendicke bestimmt. Die Festigkeit der Schale hängt dabei von der Temperatur und vom Gefüge ab, wobei die  $\delta$ -Phase eine niedrigere Festigkeit als die  $\gamma$ -Phase aufweist. Die berechnete Steifigkeit setzt sich aus der Summe der Schichtdicken und der Zugfestigkeiten der jeweiligen Phasen bei 50mm unterhalb des Badspiegels zusammen.

In **Abbildung 3-10** ist deutlich zu erkennen, dass die Strangschale mit  $C_p = 0,12$  Masse-% eine maximale ungleichmäßige Schrumpfung erlebt und dabei eine maximale Steifigkeit hat. Bei dieser Kombination von hoher Steifigkeit und ungleichmäßige Schrumpfung wird die dadurch verursachte Einziehung der Strangschale nicht mehr durch den ferrostatischen Druck an die Kokillenwand gedrückt. Diese überlagernde Wirkung von Schrumpfung, Steifigkeit und Wirkung des ferrostatischen Druckes führt laut Xia, G. [87] zu einem sehr ungleichmäßigen Wachstum der Strangschale.



**Abbildung 3-11:** Einfluss von  $C_p$  auf die berechnete ungleichmäßige Schrumpfung u. Steifigkeit [87].

Die durchgeführten Simulationen, welche auf Mikroseigerungsrechnungen (beschrieben in **Kapitel 2.3.2**) nach dem Modell von Ohnaka, I. [68] basieren, zeigen auch auf, dass sich bei den charakteristischen Punkten  $c_A$  und  $c_B$  das Verhalten nicht schlagartig, sondern kontinuierlich mit steigendem C-Gehalt ändert. Dies steht auch im Einklang mit den in **Abbildung 3-3** bis **Abbildung 3-6** aufgezeigten Prozess- und Produktphänomenen, die jeweils dem Verlauf einer Glockenkurve, mit den Extremwerten (Min/Max) des Auftretens negativer Ereignisse bei  $\sim 0,12$  Massen-%C (= zwischen  $c_A$  und  $c_B$ ) folgen.

Bei hohen Gießgeschwindigkeiten kann es aufgrund induzierter Schwachstellen in der Strangschale während der frühen Erstarrung zu einer Verstärkung dieser negativen Prozessphänomene und Qualitätsverlusten im Produkt kommen. Besonders die Vorgänge während der Anfangserstarrung, also die Bildung des ersten Festkörperanteils in der Meniskusregion, welcher dann der Produktoberfläche entspricht, haben entscheidenden Einfluss auf den Gießprozess und die Qualität des Produktes. Tatsächlich handelt es sich dabei um einen hochdynamischen und komplexen Prozess, der abhängig ist vom [87]: Gießformat, Breit-/Schmalseite und Konizität, Kupferplattendicke, Plattenbeschichtung, Kokillenszillation, Gießgeschwindigkeit, Überhitzung, Gießrohrgeometrie und -eintauchtiefe, Strömungsverhältnisse, Anlagenzustand (Abnutzung der Kokille), Stahlanalyse und Gießpulver.

Die bisher dargestellten vereinfachten Modellbetrachtungen und Simulationen beruhen alle auf dem Ansatz, dass die peritektische Transformation ausschließlich durch die Diffusion des Kohlenstoffes und der weiteren Legierungselemente bestimmt wird, wie in **Kapitel 2.3.2** beschrieben. Da sich jedoch die Phänomene während der Anfangserstarrung im CC-Prozess unmöglich direkt beobachten lassen und auch der Mechanismus der peritektischen Transformation noch nicht eindeutig geklärt ist, siehe **Kapitel 2.3.1**, ist auch die Möglichkeit einer massiven  $\delta \rightarrow \gamma$  Transformation in Betracht zu ziehen. So zeigte Dippenaar, R. [60] (Jahr 2012) mittels HT-LSCM Untersuchungen, dass selbst bei sehr niedrigen Kühlraten von 5K/min, Legierungen zwischen  $c_A$  und  $c_B$  eine massive Transformation von  $\delta \rightarrow \gamma$  zeigen, dargestellt in **Abbildung 2-19**. Dieses massive Umwandlungsverhalten, welches schlagartig einsetzt und mit hohen Kontraktionen einhergeht, kann laut Dippenaar, R. auch Ursache, für die stark unregelmäßigen Vorgänge beim Stranggießen von peritektischen Stählen sein.

Unabhängig vom tatsächlichen Mechanismus zeigen weltweit alle praktischen Untersuchungen an Stranggießanlagen sehr deutlich, dass, über viele Phänomene hinweg, ein starker systematischer Zusammenhang zwischen der chemischen Stahlzusammensetzung, dem Erstarrungs- und Prozessverhalten und der Produktqualität herrscht. Um peritektische Stähle als solche zu erkennen, ist ausschließlich die Kenntnis der Legierungslage bezüglich der kritischen Punkte  $c_A$  und  $c_B$  essentiell. Mit dieser Information können die Gießbedingungen dementsprechend angepasst werden, um, wie in **Kapitel 3.2** beschreiben, eine hohe Prozessstabilität und Produktqualität zu erreichen.

Gerade diese noch vorhandenen Unstimmigkeiten beim Reaktionsmechanismus und der Kinetik der peritektischen Transformation sind vielleicht das „*Missing link*“ beim Verständnis des besonders unregelmäßigen Verhaltens von peritektischen Stählen während der Anfangserstarrung in der Kokille.

### 3.2 Betriebliche Maßnahmen zum Vergießen von peritektischen Stähle

Werden peritektische Stähle im Produktionsprogramm als solche erkannt, können diese durch eine gezielte Auswahl der Gießbedingungen ohne die sonst auftretenden Prozessprobleme und Qualitätsverluste hergestellt werden. Als Zielgrößen für die Optimierung sind dabei eine möglichst dünne/weiche Schale im Meniskusbereich und dafür eine möglichst dicke/feste Schale am Kokillenaustritt erwünscht. Der Wunsch nach einer dünnen/weichen Schale, die im guten Kontakt mit der Kokille steht, ist dabei limitiert durch eine erforderliche Mindestfestigkeit der tragenden Strangschale (Durchbruchgefahr und Bulging) beim Kokillenaustritt. Die folgende Betrachtungen gelten für Brammenstranggießanlagen, dargestellt in **Abbildung 3-1** und **Abbildung 3-2**. Für Dünnbrammen- und Dünnbandanlagen können hingegen andere Rahmenbedingungen gelten. Betriebliche Maßnahmen zum Vergießen von peritektischen Stählen sind [83]:

- **Vermeiden von Stählen mit einer peritektischen Zusammensetzung**

Dies ist die beste und einfachste Methode, um einen sicheren Gießbetrieb zu gewährleisten. So war laut Xia, G. [83] der Anteil an peritektischen Stählen bei der voestalpine Stahl Linz früher bei 20-30% und beträgt im Jahr 2013 nur noch rund 5-10% am Produktionsprogramm. Strategische Überlegungen der Werkstoffentwicklung gehen in die Richtung, den peritektische Legierungsbereich gezielt zu vermeiden. Für diese Zielsetzung müsste jedoch von neuen Legierungssystemen die genaue Lage von  $c_A$  u.  $c_B$  bekannt sein, was derzeit noch nicht der Fall ist.

- **Verringerung der Wärmeabfuhr in der Kokille, besonders im Meniskusbereich**

Die Wärmeabfuhr kann kontrolliert werden durch die Wahl des Gießpulvers, der Beschichtung und Oberflächenstruktur sowie dem Aufbau der wassergekühlten Kupferkokille. Während die Kokilleneigenschaften meist nicht flexibel für jede einzelne Schmelze angepasst werden können, ist die individuelle Anpassung des Gießpulvers an die zu vergießende Stahlschmelze die Methode der Wahl.

Das Gießpulver (GP) schmilzt im Kontakt mit dem Stahlbad auf und wird durch die Oszillation der Kokille zwischen der Kokillenoberfläche und der Strangschale



eingefördert. Dort wirkt es als Schmierstoff, kontrolliert auch die Wärmeabfuhr und schützt den Stahl vor  $O_2$  und  $N_2$ -Aufnahme aus der Atmosphäre. Es kann jedoch auch zu möglichen Problemen führen, z.B. durch den Gießpulvereinzug am Meniskus durch starke Strömungen, oder durch Reaktionen zwischen Stahl und Gießpulver, z.B. der Aufkohlung von low C-Stählen oder der Reaktion von stark sauerstoffaffinen Elementen im Stahl (Al u. Ti) mit den Oxiden des Gießpulvers. Bei peritektischen Stählen werden die besten Ergebnisse mit Gießpulvern, die folgende Eigenschaften aufweisen, erzielt: Basizität ( $CaO/SiO_2 = 1,2-1,4$ ), Fließtemperatur ( $T_f > 1.200^\circ C$ ), Viskosität ( $0,6-1 Pa \cdot s$  bei  $1.300^\circ C$ ), effektive Wärmeleitfähigkeit ( $< 1 W/mK$ ). Weiterführende Informationen zu Gießpulvern sind in [104,105,106,107] zu finden.

Ni-Cr, Ni-Co sowie komplexe Beschichtungen der Kupferkokille oder strukturierte Kokillenoberflächen mit 0,3-0,4mm Längsschlitz in der Kupferplatte sind Möglichkeiten zur Reduzierung der Wärmeabfuhr [108,109]. Eine weitere Optimierung geht in die Entwicklung einer im Meniskusbereich isolierten Kokille (= einer sogenannten „Hot-Top“ Kokille), die somit ein meniskusfreies Gießen, ohne Oszillationsmarkenbildung erlaubt [86,110]. Derzeit stehen jedoch noch keine ausreichend stabilen Feuerfestmaterialien zur Verfügung, um diese Technologie im Produktionsalltag für das Brammenstranggießen zu verwenden.

- **Anpassung der Gießgeschwindigkeit**

Bei peritektischen Stählen sind sowohl die thermischen, wie auch die mechanischen Belastungen auf die Strangschale zu reduzieren, daher wird die Gießgeschwindigkeit um bis zu -20% verringert. Diese Maßnahme senkt jedoch die Produktivität eines integrierten Stahlwerks und kann zu sogenannten „Flaschenhalssituationen“ führen. Emi, T und H. Fredriksson [111] zeigten daher Maßnahmen zur Beibehaltung und Erhöhung der Gießgeschwindigkeit auf.

- **Optimierung der Kokillenkonzilität**

Dies erfolgt anhand der Anpassung der Kokillengeometrie an das jeweilige Schrumpfungsverhalten des zu vergießenden Stahles mittels einer im Betrieb verstellbaren Kokille. Durch z.B. eine mechanisch verstellbare parabolische Kokille kann die Parabolizität optimal an den jeweiligen Betriebszustand angepasst werden [112].

- **Optimierung der Kokillenoszillation**

Um die Oszillationsmarkentiefe als Schwachstelle in der Strangschale so gering wie möglich zu halten, soll die negative Stripzeit bei der Kokillenoszillation (unter Berücksichtigung des notwendigen Gießpulververbrauches) kurz gehalten werden [83].

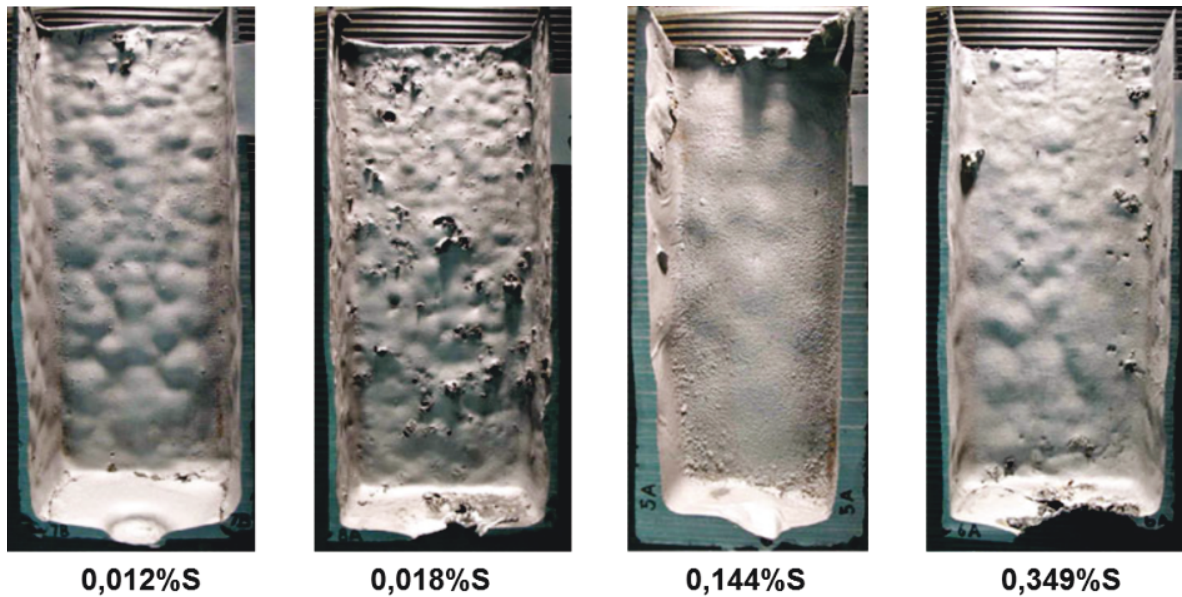
- **Weitere Anlagen- und Prozessoptimierung**

Sämtliche zusätzlichen negativen Einflüsse auf die Anfangserstarrung in der Kokille sind zu minimieren. Dies gilt besonders für die automatische Gießspiegelregelung zur Verringerung von Badspiegelschwankungen, sowie für den Eintauchausguss und die Strömungsverhältnisse in der Kokille. Da die Oberfläche von peritektischen Stählen meist mehr oder weniger starke Vorschädigungen erfahren hat, ist die Sekundärkühlung der Stranggießanlage so zu optimieren, dass der Temperaturbereich des zweiten Duktilitätsminimums beim Rückbiegen/Richten unbedingt vermieden wird.

Niedrig- und mittellegierte peritektische Stähle können durch die Wahl der optimalen Gießparameter und des entsprechenden Gießpulvers problemlos hergestellt werden. Bei höherlegierten (+Al), mikrolegierten (+Ti), und Cu-legierten Stahlsorten, bei denen es zu weiteren Interaktionen mit dem Gießpulver sowie zu Ausscheidungen kommen kann, ist das Verhalten in der Kokille oft komplexer und bedarf jeweils einer gesonderten Analyse und Optimierung.

Einen ganz anderen Ansatz zeigte Blazek K. E. *et al.* [113] auf, der über die „positive Wirkung“ einer starken Erhöhung des Schwefelgehaltes berichtet. Dessen Untersuchungen zeigen, dass durch eine Schwefelzugabe (von bis zu 0,3%) zu einem niedrig legierten Baustahl mit Fe – 0,1%C – 0,3%Si – 0,9%Mn die negativen Effekte einer peritektischen Erstarrung nicht mehr beobachtet werden, dargestellt durch Modellversuche in **Abbildung 3-12**.

Erklärt wird dieses Phänomen durch das „Auffangen und Verringern“ der Kontraktionen und Spannungen mit einem signifikanten Anteil an niedrig schmelzender (schwefelreicher) flüssiger Phase, welche während der peritektische Phasenumwandlung und der folgenden  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung bis zu Temperaturen von 1340°C präsent ist. Den Untersuchungen zufolge, findet bei dieser Stahlzusammensetzung bereits das „Verschwinden des peritektischen Effektes“ bei einem Schwefelgehalt von 0,1 bis 0,15% statt. Dieser Schwefelgehalt reicht aus, um genügend niedrigschmelzenden Phasenanteil zu bilden.



**Abbildung 3-12:** Innenansicht der erstarrten und ausgeschütteten Modellblöcke [113].

Da gerade ein erhöhter Schwefelgehalt in vielen Fällen nicht erwünscht oder erlaubt ist (Bildung von MnS, Schwefel Seigerungen, Erhöhung der Rissanfälligkeit) und die Legierung und deren Eigenschaften grundsätzlich verändert, ist dieser Ansatz nur beschränkt anwendbar und nicht zu favorisieren.

## 4 Methoden zur Charakterisierung peritektischer Stähle im Laborversuch

Die sichere Erkennung von peritektischen Stählen im Produktionsprogramm einer Stranggießanlage ist, wie in **Kapitel 3** beschrieben, von hoher Bedeutung. Wenn das Umwandlungsverhalten der zu vergießenden Legierung bekannt ist und peritektische Stähle als solche erkannt werden, können diese mit den in **Kapitel 3.2** beschriebenen Maßnahmen sicher hergestellt werden. Gerade aber bei neuen Stahlsorten (z.B. DP-, TRIP- und TWIP-Stähle) ist das Umwandlungsverhalten oft nicht ausreichend bekannt. Angesichts der negativen Prozessphänomene beim Vergießen peritektischer Stähle, besteht ein großes Interesse an verlässlichen Labormethoden, um peritektische Legierungen sicher zu identifizieren.

Entsprechend aufwändige Laborversuche sind rechtzUFertigen, um die sehr hohen Kosten von Anlagenstillständen, erhöhtem Ausschuss und Nachbearbeitung meiden zu können. Diese negativen Ereignisse können durch eine entsprechende Prozesskontrolle vermieden, bzw. signifikant vermindert werden. Daher sind zum Verbessern der Produktqualität und Produktivität des Stranggießprozesses neben betrieblichen Optimierungen auch grundlegende wissenschaftliche Untersuchungen der zu vergießenden Stähle notwendig.

Jedoch gibt es nach dem derzeitigen Stand der Forschung keine „weltweit anerkannte, standardisierte Labormethode“, um peritektische Stähle sicher zu identifizieren. Ziel dieses Kapitels ist, alle bisher in der Literatur beschriebenen Methoden vorzustellen und deren Potentiale sowie Einschränkungen und Nachteile zu beschreiben. Dieses Kapitel, vor allem die Zusammenfassung und Gewichtung der Versuchsverfahren in **Kapitel 4.5**, bildet somit den Ausgangspunkt für den experimentellen Teil dieser Arbeit.

## 4.1 Auswahl und Einteilung der unterschiedlichen Labormethoden

Die größte Herausforderung bei der Untersuchung der peritektische Phasenumwandlung in Stählen ist der sehr hohe Temperaturbereich von bis zu  $1.550^{\circ}\text{C}$  ( $> T_{\text{Liquid}}$ ). Bei diesem Temperaturniveau muss die Laboranlage auch gewährleisten, dass die zu untersuchende Probe/Schmelze chemisch stabil bleibt, und keine unerwünschte Oxidation und/oder Entkohlung stattfindet. Eine Besonderheit von niedrig bis mittel legierten Stählen ist auch die Tatsache, dass es unmöglich ist mittels Abschrecken die peritektische Phasenumwandlung „einzufrieren“ ohne dass weitere Umwandlungen stattfinden. Wie ausführlich in **Kapitel 2.2** beschrieben, sind die Gründe dafür die  $\gamma \rightarrow \alpha$  Umwandlung, die sehr hohen Diffusion des Kohlenstoffs und die Ausbildung eines martensitischen Härtegefüges bei einer schnellen Abkühlung. Einfache anzuwendende Methoden, wie in **Kapitel 2.1** für niedrigschmelzenden Nichteisenlegierungen beschrieben, können für Stähle nicht verwendet werden.

Eine mögliche Begründung, warum es keine weltweit anerkannte, standardisierte Labormethode gibt, liegt einerseits in den zuvor aufgezeigten technischen Schwierigkeiten, andererseits in den unterschiedlichen Fragestellungen und Herangehensweisen bei der Untersuchung von peritektischen Stählen im Labor. Gerade diese unterschiedlichen Herangehensweisen werden auch für die folgende Einteilung der verschiedenen Labormethoden verwendet. Die im Zusammenhang mit der Untersuchung von peritektischen Stählen publizierten Labormethoden, sind in dieser Arbeit in **Tabelle 4-1** zusammengestellt und werden in den folgenden **Kapiteln 4.2 bis 4.4** im Detail beschrieben.

**Tabelle 4-1:** Einteilung der Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung peritektischer Stähle.

<b>Direkte Methoden:</b> <b>Kapitel 4.2</b>	Um die peritektische Phasenumwandlung und deren Kinetik visuell in-situ während der Erstarrung zu untersuchen. ⇒ HT-LSCM und HT-Syncotron
<b>Indirekte Methoden:</b> <b>Kapitel 4.3</b>	Um mittels thermoanalytischen Methoden die Lage im pseudo-binären Fe-C System im Gleichgewicht zu bestimmen. ⇒ TA, DTA, DSC, DIL, XRD, TOA u. kombinierte Verfahren
<b>Eintauch- und Abguss-Erstarrungsexperimente:</b> <b>Kapitel 4.4</b>	Um die charakteristischen Vorgänge während der Anfangs-erstarrung in der Kokille im Labormaßstab nachzustellen. ⇒ Dipping-Tests, SSCC-Versuche u. diverse Sonderverfahren

## 4.2 Direkte Labormethoden

Diese Methoden ermöglichen die direkte, visuelle Untersuchung der peritektische Phasenumwandlung und deren Kinetik während der Erstarrung. Dazu sind hochauflösende bildgebende Verfahren, die sowohl die entsprechende optischen Vergrößerung, wie auch eine schnelle Bildaufnahme anbieten, notwendig. Weiters müssen die zu untersuchenden Proben aufgeschmolzen und dann die Erstarrungsparameter (Abkühlgeschwindigkeit und -Gradient) gezielt kontrollieren werden können. Erst seit wenigen Jahren gibt es leistungsfähige Labormethoden, die den Anforderungen an die Steuerung und an die Bildqualität gerecht werden. Die Methoden sind die:

- Hochtemperatur-Laser-Konfokal-Mikroskopie (Veröffentlichungen ab 1996), und die
- Hochtemperatur-Synchrotron-Röntgen-Bildanalyse (Veröffentlichungen ab 2009),

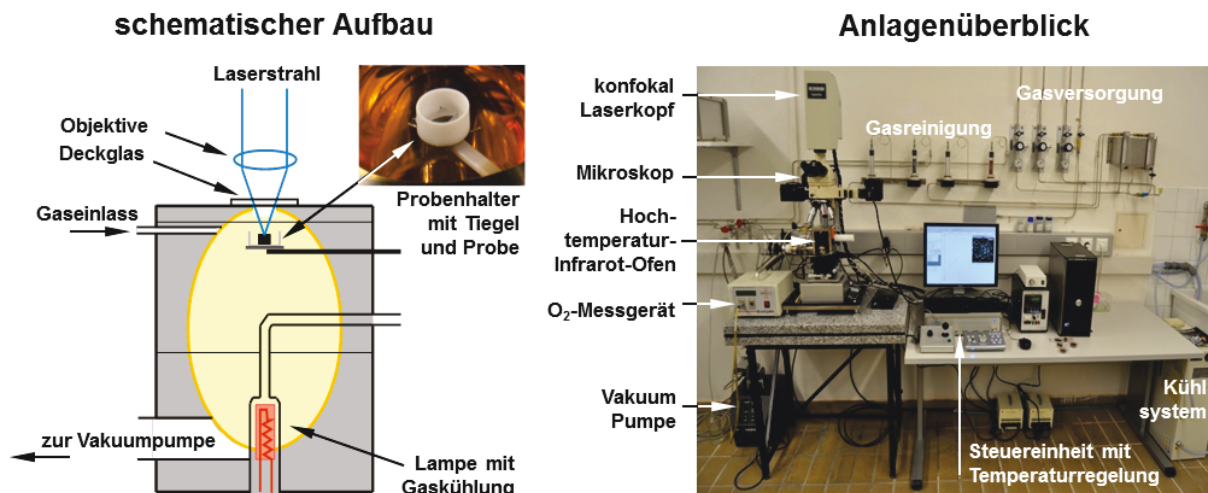
die in den folgenden Unterkapiteln kurz vorgestellt werden. Das eigentliche Potential dieser Methoden ist nicht nur das Erstellen von „schönen“ hochauflösenden Bildern, sondern das gezielte Durchführen von kinetischen Untersuchungen unter Erstarrungsbedingungen. So wurden alle in **Kapitel 2.3** neu beschriebenen Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus und der Kinetik der peritektischen Phasenumwandlung, die sich aus der Reaktion und Transformation zusammensetzen, mit diesen direkten Untersuchungsmethoden gewonnen.

### 4.2.1 Hochtemperatur-Laser-Konfokal-Mikroskopie (HT-LSCM)

Die Hochtemperatur-Laser-Konfokal-Mikroskopie (HT-LSCM) ist eine besondere Art der Thermo-Optischen-Analyse (TOA), die auch in **Kapitel 4.3.6** beschrieben ist. Mittels HT-LSCM sind in-situ Beobachtungen der Oberflächenphänomene von flüssigen und festen Proben bis zu Temperaturen über 1.700°C möglich. Bei der klassischen Thermo-Optischen-Analyse, bzw. der Thermomikroskopie, wo die Veränderung der Probe mit einem regulären Mikroskop beobachtet wird, beeinflusst die Eigenstrahlung der Stahlprobe bei hohen Temperaturen die Beobachtung stark, bzw. macht diese unmöglich. Daher wird bei der HT-LSCM zur Bilderstellung ein blauer Laser verwendet, dessen Wellenlänge von 405 nm nicht im Spektrum der Eigenstrahlung der glühenden Stahlprobe liegt.

Folglich sind Aufnahmen von qualitativ hochwertigen Bildern der Mikrostruktur mit einer Auflösung von unter 1  $\mu\text{m}$  möglich. Das entspricht ca. einer 400x fachen Vergrößerung. Die Proben, bzw. der gewählte Bildausschnitt, wird dabei sehr schnell mit einem blauen Laserstrahl abgerastert und daraus ein Graufarbenbild aufgebaut. Diese Bilderstellung kann, je nach Auflösung, mit einer Abfolge von bis zu 60 Bildern pro Sekunde erfolgen, sodass in einem flüssigen Video auch schnelle kinetische Vorgänge gut beobachtet werden können. Durch unterschiedliche optische Objektive können die Vergrößerungen je nach Anforderung gewählt werden. Die eigentliche Konfokal-Funktion des HT-LSCM, welche bei statischen Bildern eine Oberflächenanalyse in 3D ermöglicht, wird für die Untersuchung der peritektischen Phasenumwandlung von Stählen nicht verwendet.

**Abbildung 4-1** zeigt den prinzipiellen Aufbau eines HT-LSCM, wobei im linken Teilbild schematisch der Hochtemperatur-Infrarot-Ofen und der Probenhalter dargestellt ist. Dieser Infrarot-Ofen besteht aus einer wassergekühlten goldbeschichteten Kammer und hat die Form einer symmetrischen Ellipse. Der Ofen mit der Probe kann mit unterschiedlichen Atmosphären (Schutzgas, Luft, Vakuum) betrieben werden. Die Heizung erfolgt mittels einer luftgekühlter Halogenlampe (1.500W), die im unteren Brennpunkt der Ellipse positioniert ist und deren Licht im Parabolspiegel so stark gebündelt wird, dass die Probe im oberen Brennpunkt erhitzt wird. Damit können sehr schnelle Aufheizraten von über 1.000 K/min, sowie eine gute Temperaturkontrolle, die vor allem für Erstarrungsexperimente wichtig ist, erreicht werden.

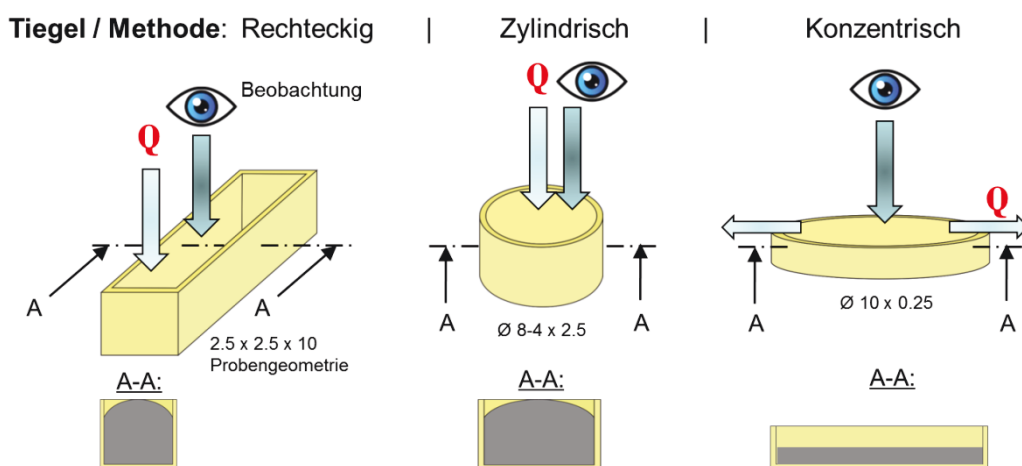


**Abbildung 4-1:** Aufbau eines HT-LSCM und dessen Hochtemperatur-Infrarot-Ofens.

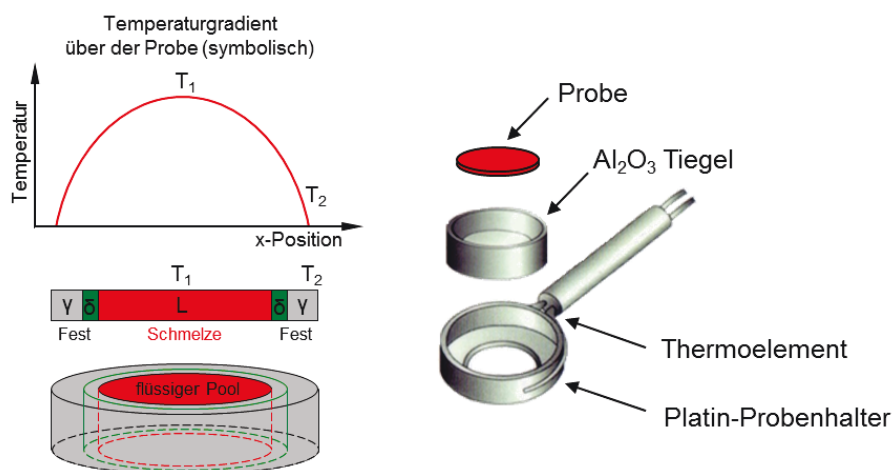
Das HT-LSCM ist eine bereits etablierte Methode, die gut in der Fachliteratur [52,53,54,55,56,57,58,59,60,61,114,115,116,117] beschrieben ist. Derzeit arbeiten weltweit verschiedenen Forschergruppen mit dieser Methode an Stählen, sodass weitere Publikationen in den nächsten Jahren zu erwarten sind.

Mit der HT-LSCM Methode kann eine Vielzahl von unterschiedlichen Untersuchungen durchgeführt werden. Die Auflistung „Potential der HT-LSCM Methode“ am Kapitelende gibt diesbezüglich einen Überblick. Für die unterschiedlichen Versuchsmöglichkeiten gibt es drei Arten von Tiegelgeometrien, dargestellt in **Abbildung 4-2**.

Die in **Kapitel 2.3** beschriebenen und in **Abbildung 2-18** dargestellten HT-LSCM Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus der peritektischen Phasenumwandlung wurden mit der „Konzentrischen-Erstarrungs-Methode“ erstellt. Eine Besonderheit dieser Methode, die erstmals von Reid, M. *et al.* [116] beschrieben wurde, ist der äußere Festkörperring und die planare, meniskusfreie Schmelze in dessen Zentrum, siehe **Abbildung 4-3**. Nur mit dieser Methode und dem bewussten partiellen Aufschmelzen der Probe (Festkörperring bleibt stehen) ist es möglich, den fest-flüssig Phasenübergang zu beobachten und dessen Kinetik zu bestimmen. Jedoch ist diese Methode nur anwendbar, wenn der Infrarot-Ofen einen starken Temperaturgradienten erzeugt, wie links in **Abbildung 4-3** visualisiert.



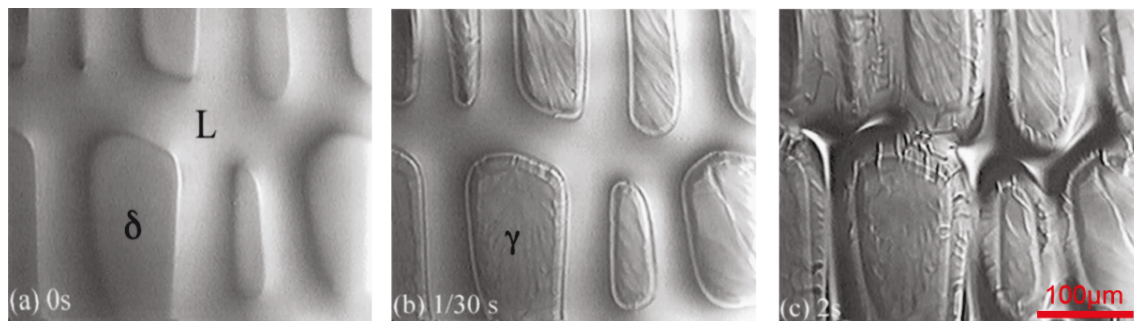
**Abbildung 4-2:** Unterschiedliche Tiegeln für das HT-LSCM.



**Abbildung 4-3:** Konzentrische-Erstarrungs-Methode [116].



**Abbildung 4-4** zeigt die peritektische Phasenumwandlung bei einer dendritischen Erstarrung in einem rechteckigen Tiegel. Bei dieser Versuchsanordnung sind die Dendriten, die entgegengesetzt der Wärmeabfuhrichtung wachsen, deutlich zu erkennen. Aufgrund der Wärmeabfuhr in Beobachtungsrichtung ist es bei rechteckigen und zylindrischen Tiegel nicht möglich, die „Konzentrische-Erstarrungs-Methode“ durchzuführen.



**Abbildung 4-4:** In-Situ Beobachtungen der peritektischen Phasenumwandlung einer Fe-0,14%C Legierung bei 1.495°C im HT-LSCM in einem rechteckigen Tiegel ( $G= 4,3 \text{ K/mm}$ ,  $CR= 20 \text{ K/min}$ ) [53].

Alle HT-LSCM Aufnahmen stellen ausschließlich die Oberfläche der Probe, bzw. der Schmelze dar. Dippenaar, R. J. und D. J. Phelan [117] zeigten, dass das Umwandlungsverhalten auf der Probenoberfläche jenen des Probeninneren entspricht. Dementsprechend sind oberflächliche HT-LSCM Untersuchungen zulässig, um das Umwandlungsverhalten der jeweiligen Probe zu beschreiben.

Das große Potential der HT-LSCM Methode besteht in der erstmaligen Möglichkeit zur direkten in-situ Untersuchung der peritektischen Phasenumwandlung in Stählen und somit auch des Reaktionsmechanismus sowie der Kinetik, wie in **Kapitel 2.3** theoretisch beschrieben. Weiters lassen sich mit dem HT-LSCM untersuchen:

- Erstarrung und Erstarrungsmorphologie,
- sämtliche Phasenumwandlungen, sowie die Geschwindigkeiten der Phasengrenzflächen in Abhängigkeit des vorgegebenen Zeit-Temperatur-Programmes,
- Kornwachstum und Vergrößerung,
- Stahl  $\leftrightarrow$  Schlacke  $\leftrightarrow$  Feuerfest - Reaktionen
- sowie die Bildung, Agglomeration und Auflösung von nichtmetallischen Einschlüssen.

Schwerpunkt der HT-LSCM Methode sind vor allem kinetische Untersuchungen, wobei auch Gleichgewichtsuntersuchungen durchgeführt werden können. Solche Versuche sind im **Kapitel 6.5** und in den daraus entstandenen Publikationen [118,119] beschrieben.

Einschränkungen und Nachteile der HT-LSCM Methode sind:

- Es wird ausschließlich ein lokaler, mikroskopischer Ausschnitt untersucht – in diesem kann das zu untersuchende Phänomen beobachtet werden, muss aber nicht. Es kann somit keine Aussage über das gesamte Verhalten der Probe getroffen werden, auch wenn bei homogenen Proben davon auszugehen ist, dass das lokale Verhalten dem globalen entspricht. Diese reine lokale Untersuchung kann aber auch wiederum ein Vorteil sein, z.B. für Detailbetrachtungen wie bei der Untersuchung in **Abbildung 2-18**.
- Eine erhöhte Abweichung / Ungenauigkeit bei der Temperaturbestimmung, welche außerdem abhängig vom Temperaturniveau und den Probeneigenschaften ist (Adsorptionsfaktor des jeweiligen Materials).
- Schwierige Temperaturkalibrierung im Vergleich zu den Methoden DIL und DTA/DSC, da die optische Schmelzpunktbestimmung (von Au, Ni, Co, Pd...) mit einer erhöhten Ungenauigkeit einhergeht.
- Die beobachtete Gefügebestandteile / Phasen (Austenit, Ferrit) lassen sich rein optisch oft nur schwer voneinander unterscheiden.
- Systematische Untersuchungen über dem Legierungseinfluss auf die peritektische Phasenumwandlung und die Lage von  $c_A$ ,  $c_B$  und  $c_C$  im legierten pseudo-binären Fe-C System sind außerhalb dieser Arbeit noch nicht durchgeführt/publiziert worden.

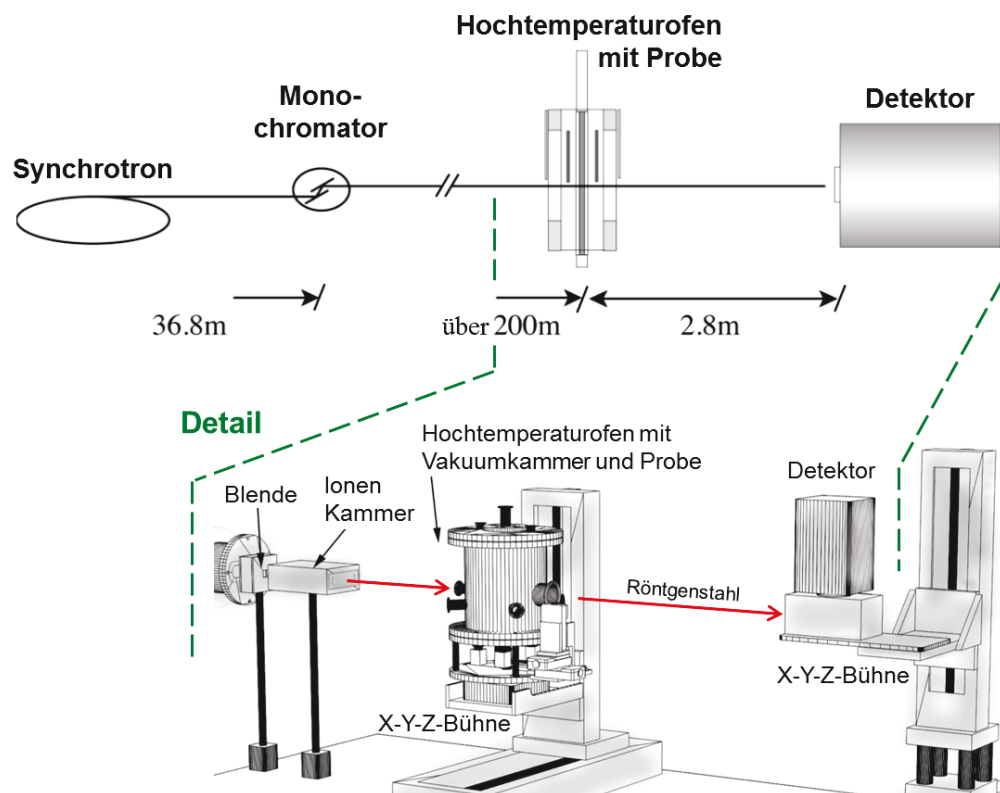
#### **4.2.2 Hochtemperatur-Synchrotron-Röntgen-Bildanalyse (HT-Synchrotron)**

Die Hochtemperatur-Synchrotron-Röntgen-Bildanalyse (HT-Synchrotron) ermöglicht erstmals die Erstarrung und Phasenumwandlung von Stählen in-situ zu visualisieren. Weiters kann mit den entsprechenden Sensoren auch eine Strukturanalyse durchgeführt werden, um die Phasen Austenit und Ferrit voneinander zu unterscheiden. Im Gegensatz zum HT-LSCM wird nicht die Oberfläche der Probe analysiert, sondern die ganze Probe. Daher ist es notwendig dünne Proben zu verwenden, die für die Aufnahme von Transmissionsbildern gut von der Röntgenstrahlung durchdrungen werden können.

HT-Synchrotron Untersuchungen der Erstarrung und der peritektischen Phasenumwandlung sind aufgrund der hohen Geräteanforderungen und des Bedarfs eines großen Teilchenbeschleunigers (Synchrotron) sehr selten. In den letzten Jahren wurden mit dieser Methode erste Untersuchungen von folgenden Nichteisensystemen publiziert: Cu-Sn von Rappaz, M.

et al. [120] (2010), Sn-Bi und Sn-Pb von Wang, T. et al. [121] (2010), Al-Si von Kazuhiro, H. et al. [122] (2013) sowie Sn-Bn, Au-Cu und Fe-Si-Al von Yasuda, H. et al. [123,124] (2009).

Die einzige Forschungsgruppe, die derzeit an Stählen arbeitet, wird von Yasuda, H. [58,125] geleitet, der in seinen Publikationen den besten Überblick über diese Methode, die Entwicklungen der letzten Jahre und alle bisherigen Untersuchungen gibt. **Abbildung 4-5** zeigt den Anlagenaufbau eines HT-Synchrotrons. Für die zeitaufgelöste Bildgebung ist eine mono-chromatische, kohärente und harte Röntgenstrahlung (10-100 keV) notwendig, die nur mit einer entsprechenden Synchrotronstrahlungsquellen erzeugt werden kann.

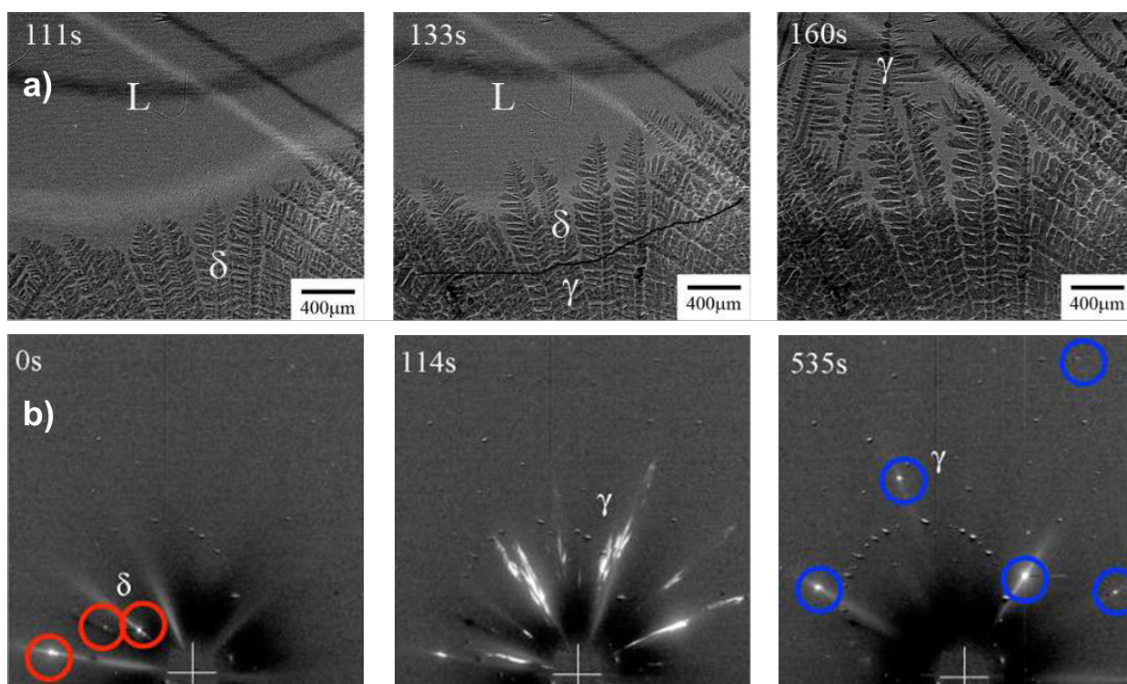


**Abbildung 4-5:** Aufbau eines HT-Synchrotrons [125].

Die Strahlungsintensität des Röntgenstrahls aus dem Synchrotron wird direkt vor dem Versuchsofen mit einer Ionen-Kammer gemessen. Die dünne Stahlprobe (7 x 7 x 0,1mm) befindet sich zwischen zwei 0,15mm dicken  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Platten in einem vakuumdichten Hochtemperaturofen. Nach der Probe folgt in einem Abstand von 2-3m der Röntgendetektor. Damit können Bilder mit einer Auflösung von 1024 x 1024 Pixel und einer Bildabfolge von bis zu 4 Bildern pro Sekunde aufgenommen werden, wobei ein Pixel einer Größe von 5 x 5  $\mu\text{m}$  entspricht. Statt dem Detektor zur Bilderstellung kann alternativ auch ein Detektor für Beugungsmessungen (Diffraktometrie) eingesetzt werden. Während der Röntgenstrahl zur Bildgebung eine Größe von 3 x 3mm hat, beträgt der für das Diffraktogramm nur 50 x 50  $\mu\text{m}$ .

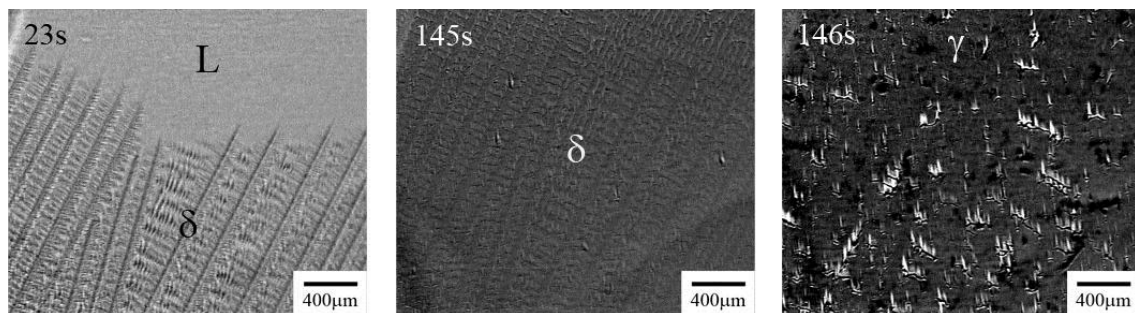
Die **Abbildung 4-6** zeigt die Ergebnisse der in-situ Untersuchungsergebnisse einer Fe - 0,45%C Legierung mit 0,6%Mn und 0,3%Si (= Bereich III, zwischen  $c_B$  und  $c_C$ ) bei einer Abkühlrate von 10K/min mit zwei verschiedenen Detektoren. Die Transmissionsbilder in **Abbildung 4-6 a)** zeigen im Teilbild bei 111 Sekunden das Wachsen der  $\delta$ -Dendriten in die Schmelze. Bei 133s bildet sich zum ersten Mal die  $\gamma$ -Phase, worauf sich die Dendriten von der Wurzel bis zu deren Spitze in  $\gamma$ -Fe umwandeln. Nachdem die peritektische Phasenumwandlung abgeschlossen ist, wächst die Erstarrungsfront, bestehend aus reinen  $\gamma$ -Dendriten weiter, dargestellt im Teilbild 160s. Deutlich zu erkennen im Teilbild 160s ist die Änderung der Wachstumsrichtung der  $\gamma$ -Dendriten, nach dem Abschluss der peritektische Phasenumwandlung. Yasuda, H. *et al.* [58] erklärt diese Beobachtung durch die geänderte, bevorzugte  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung der  $\gamma$ -Dendriten.

Das zeitaufgelöste Laue-Beugungsmuster ist in **Abbildung 4-6 b)** dargestellt. Die Beugungspunkte in Teilbild 0s (rote Kreise) zeigen das Wachsen der  $\delta$ -Phase in die Schmelze. Während der peritektische Phasenumwandlung kommt es zur starken Ausbildung von  $\gamma$ -Phase Spots, während die Spots der  $\delta$ -Phase verschwinden, dargestellt in Teilbild 114s. Das letzte Teilbild 535s zeigt die  $\gamma$ -Kornvergrößerung und den Spannungsabbau im Kristallgitter. Das Prinzip dieser Strukturmethode ist die Unterscheidung der  $\delta$ -Phase und der  $\gamma$ -Phase, anhand deren unterschiedlichen kristallographischen Orientierung.



**Abbildung 4-6:** In-Situ Beobachtungen der peritektischen Phasenumwandlung einer Fe-0,45%C Legierung im HT-Synchrotron bei einer Abkühlrate von 10K/min  
a) Transmissionsbild b) Laue-Beugungsmuster [58].

**Abbildung 4-7** zeigt die Transmissionsbilder der in-situ Untersuchungsergebnisse bei einer Abkühlrate von 50K/min der gleichen Fe - 0,45%C Legierung. Im Gegensatz zur Untersuchung mit 10K/min, dargestellt in **Abbildung 4-6**, kann bei der höheren Abkühlrate der Ablauf der peritektische Phasenumwandlung nicht beobachtet werden. Yasuda, H. *et al.* [58] beschreibt diese Art der Umwandlung als „massiv“, da zuerst alles im  $\delta$ -Ferrit erstarrt, und erst nach einer Unterkühlung größer als  $>100\text{K}$  schlagartig, binnen einer Sekunde ( $145 \rightarrow 146\text{s}$ ), die vollständige  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung stattfindet. Die Theorie der „massive Transformation“ ist auch beschrieben in **Kapitel 2.3.1**. Die weißen Erscheinungen in Teilbild 146s stellen Volumensschrumpfungen (Furchen) dar, hingegen die dunklen Regionen Bereiche mit besonderen Spannungen und Kompressionen aufzeigen.



**Abbildung 4-7:** In-Situ Beobachtungen (Transmissionsbild) der peritektischen Phasenumwandlung einer Fe-0,45%C Legierung im HT-Synchrotron bei einer Abkühlrate von 50K/min [58].

Das große Potential der Hochtemperatur-Synchrotron-Röntgen-Bildanalyse besteht in der kombinierten direkten Untersuchung der peritektischen Phasenumwandlung mittels Transmissionsbilder, sowie einfachen Strukturanalysen der vorliegenden Phasen. Schwerpunkt der HT-Synchrotron Methode ist die in-situ Untersuchung der Erstarrung und Phasenumwandlung von Stählen, wobei in den nächsten Jahren weitere Ergebnisse von der Forschungsgruppe von Yasuda, H. zu erwarten sind. Dabei ist besonders auf neue Erkenntnisse zum Reaktionsmechanismus und der Kinetik der peritektischen Phasenumwandlung von Fe-C Legierungen zwischen  $c_A$  u.  $c_B$  (= Bereich II) zu hoffen.

Einschränkungen und Nachteile der HT-Synchrotron Methode sind die sehr hohen Geräteanforderungen, die geringere Auflösung (sowohl die Vergrößerung, wie auch die Geschwindigkeit der Bildabfolge) im Vergleich zur HT-LSCM, keinerlei Angaben zur Temperaturmessung und Kontrolle, sowie das noch mangelnde Know-How über diese Methode (derzeit arbeitet weltweit nur eine Forschergruppe an Stählen). Untersuchungen über die Erkennung der Lage von  $c_A$ ,  $c_B$  und  $c_C$  sind noch nicht durchgeführt oder publiziert worden. Alle bisherigen Veröffentlichungen beschreiben nur Legierungen zwischen  $c_B$  u.  $c_C$  (= Bereich III).

### 4.3 Indirekte Labormethoden

Indirekte Methoden ermöglichen das Erstellen von Gleichgewichtsphasendiagrammen mittels thermoanalytischen Methoden, um so peritektische Stähle zwischen  $c_A$  und  $c_B$  zu erkennen. Mit dem Begriff „thermoanalytische Methoden“ bezeichnet man eine Gruppe von Methoden, welche die Änderung einer Probeneigenschaft messen, wobei diese Änderung mit einer aufgezwungenen Temperaturänderung verknüpft ist. Der Anspruch liegt dabei auf der Bestimmung aller Hochtemperaturphasenumwandlungen, des Umwandlungsverhaltens (Bereich I bis IV, laut **Tabelle 2-4**) und somit auch der charakteristischen Punkte  $c_A$ ,  $c_B$  und  $c_C$ . Labormethoden, die diesen Ansprüchen gerecht werden, ermöglichen auch die Untersuchung des Einflusses von Legierungselementen auf das Fe-C System. **Tabelle 4-2** gibt einen Überblick über die in den folgenden Unterkapiteln beschriebenen Methoden [126,127].

**Tabelle 4-2:** Zusammenstellung von ausgewählten thermoanalytische Methoden für die Erstellung von Phasendiagrammen [126,127].

Methoden	Prinzip der Methode
Thermoanalyse, bzw. Thermometrie <b>= TA</b>	Messung der Proben temperaturänderung, während die Probe einer Temperaturänderung durch Heizen oder Kühlen unterworfen ist.
Differenzthermometrie <b>= DTA</b>	Messung der Änderung der Temperaturdifferenz zwischen der Probe und der Vergleichsprobe, während diese einer Temperaturänderung unterworfen sind.
dynamische Differenzkalorimetrie <b>= DSC</b>	Messung der Änderung der Wärmestromdifferenz zwischen der Probe und der Vergleichsprobe, während diese einer Temperaturänderung unterworfen sind.
Thermodilatometrie <b>= DIL</b>	Messung der Änderung der geometrischen Abmessungen der Probe bei einer vernachlässigbaren Krafteinwirkung auf die Probe, während diese einer Temperaturänderung unterworfen ist.
Thermo-Optische-Analyse (Thermomikroskopie) <b>=TOA</b>	Beobachtung der Probe und deren Gefügebestandteile mit einem Mikroskop, während die Probe einer Temperaturänderung unterworfen ist.
Thermo-Kristallstrukturanalyse (Röntgendiffraktometrie) <b>= XRD</b>	Messung einer Struktureigenschaft der Probe mittels hochenergetischer Strahlung (Röntgen-, Elektronen-, Neutronenstrahlung), während die Probe einer Temperaturänderung unterworfen ist.
Sonderverfahren & kombinierte Verfahren	Sonderverfahren z.B. ohmsches Pulsheizen kombinierte Verfahren z.B. DSC + TOA oder DSC + XRD

Indirekte Labormethoden eignen sich generell nicht, um den Reaktionsmechanismus und die Kinetik der peritektischen Phasenumwandlung zu untersuchen. Thermoanalytische Methoden führen in der Regel immer eine makroskopische Untersuchung der gesamten Probe durch und nicht eine mikroskopische in-situ Betrachtung des eigentlichen Reaktionsortes. Ein Grenzfall stellt dabei die Thermo-Optische-Analyse mit dem HT-LSCM dar, welche sich sowohl für Gleichgewichtsuntersuchungen (indirekt, beschrieben in **Kapitel 4.3.6**) wie auch für kinetische Untersuchungen (direkt, beschrieben in **Kapitel 4.2.1**) eignet.

Alle thermoanalytischen Methoden von **Tabelle 4-2** werden als Gleichgewichtsuntersuchungen zur Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen durchgeführt. Die Versuchsdurchführung erfolgt bei all diesen Verfahren in der Regel mit möglichst kleinen Proben (mg bis wenige g) und langsamen Heizraten von typischerweise 10 K/min (Spannweite von 1 bis 20 K/min), um gleichgewichtsnah die Phasenumwandlungen zu bestimmen (eine Sonderstellung/Ausnahme dabei nimmt das ohmsche Pulsheizen ein). Weiters werden zur Untersuchung von Stählen bei allen Methoden üblicherweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel, sowie eine hochreine Argon-Atmosphäre verwendet. **Tabelle 4-3** gibt einen Überblick über die messbaren temperaturabhängigen Änderungen der Materialeigenschaft und der dafür entsprechenden thermoanalytischen Methoden.

**Tabelle 4-3:** Zusammenhang zwischen Materialeigenschaften und Messmethoden.

Materialeigenschaft	Mögliche Methoden
Enthalpie / $c_p$	⇒ <b>TA, DTA, DSC</b>
Dichte / Volumen	⇒ <b>DIL</b>
Phasenzusammensetzung / Kristallstruktur / Gefüge	⇒ <b>TOA, XRD</b>
elektrischen Eigenschaften	⇒ <b>Thermoelektrometrie</b> (ohmsches Pulsheizen)

### 4.3.1 Klassifizierung der peritektischen Phasenumwandlungen

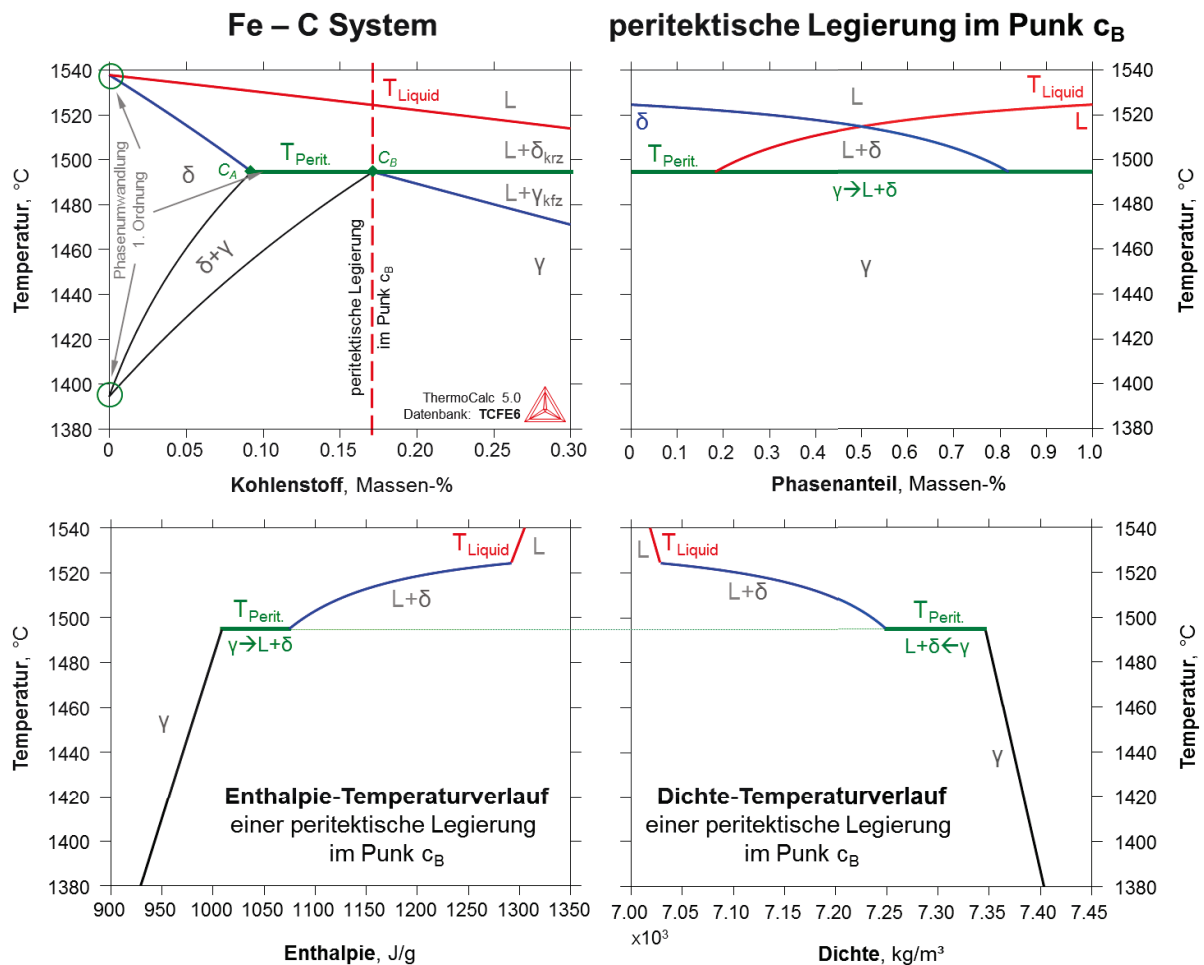
Phasenumwandlungen sind immer mit einer Änderung der thermodynamischen Zustandsgrößen (Gibbs-Energie, Enthalpie, Entropie, chemisches Potential, Dichte...) verbunden. Die Phasenumwandlungen im Fe-C System können nach der Ehrenfestklassifikation (nach Paul Ehrenfest) in unterschiedliche Ordnungen eingeteilt werden, die sich, wie in **Abbildung 4-8** dargestellt, in druck- bzw. temperaturinduzierten Umwandlungen unterscheiden. Von besonderer Bedeutung ist die Unterscheidung in Phasenübergänge 1. Ordnung und solche höherer Ordnung (kontinuierliche Phasenübergänge).





Phasenumwandlungen 2. und solche höherer Ordnung (kontinuierliche Phasenübergänge) zeichnen sich durch einen Knick im Enthalpie-, Entropie- und Dichteverlauf bei der Umwandlungstemperatur aus.  $c_p$  ändert sich zwar unstetig, aber nicht singulär. Alle Legierungen mit einem ausgeprägten Zweiphasengebiet (Festkörperumwandlungen, oder Fest-Flüssig) sind kontinuierliche Phasenübergänge [126,128,129].

Bei Phasenumwandlungen 1. Ordnung bleibt während der Wärmezufuhr/-abfuhr die Umwandlungstemperatur so lange konstant (isotherm), bis die gesamte Phasenmenge umgesetzt ist. Dieses Verhalten zeigt sich auch bei Legierungen im peritektischen Punkt, wie bereits in **Kapitel 2.1** beschrieben und in **Abbildung 2-2** allgemein dargestellt ist. **Abbildung 4-9** visualisiert die Zusammenhänge im Fe-C System bei einer peritektischen Legierung im Punkt  $c_B$ . Das Phasendiagramm zeigt deutlich, dass die peritektische Temperatur  $T_{Perit.}$  erst überschritten wird, wenn die gesamte Menge  $\gamma$  (100 Massen-%)  $\rightarrow$  in  $\delta$  (82%) + Schmelze (18%) umgewandelt ist. Wie zuvor beschrieben, geht dieses Umwandlungsverhalten auch mit einem Enthalpie- und Dichtesprung einher, wie in **Abbildung 4-9** dargestellt.



**Abbildung 4-9:** Peritektische Legierung im Punkt  $c_B$ : Phasen-, Enthalpie-, und Dichteverlauf [22].

Legierungen links, oder rechts vom peritektischen Punkt  $c_B$  zeigen das gleiche Verhalten beim Erreichen der peritektischen Temperatur  $T_{\text{Perit.}}$ , jedoch findet zwischen  $c_A$  und  $c_B$  zuerst eine partielle  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung statt und zwischen  $c_B$  und  $c_C$  ein partielles  $\gamma$ -Aufschmelzen. Bei der peritektischen Umwandlung handelt es sich somit um eine „*besonders gut messbare*“ Phasenumwandlung, da diese mit einer deutlichen und un stetigen Änderung der thermodynamischen Zustandsgrößen einhergeht.

Derartige Betrachtungen über die Zusammenhänge im Fe-C System, die Änderung der Phasenanteile und der thermodynamischen Zustandsgrößen, besonders der Enthalpie und der Dichte, sind sehr hilfreich. So können damit theoretische Überlegungen betreffend der Auswahl der jeweiligen thermoanalytische Methoden, sowie Abschätzungen hinsichtlich des zu messenden Effektes gemacht werden. Entsprechend diesen Überlegungen sollte die peritektische Phasenumwandlung besonders gut mit Methoden, welche auf Enthalpie- /  $c_p$ -Änderungen sensitiv sind, analysiert werden können. Da die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) diesbezüglich die höchste Empfindlichkeit aufweist, kommt dieser Methode aufgrund der zuvor angestellten Überlegungen das höchste Potential zu. Vertiefende Zusammenstellungen zum Temperatur-Enthalpieverlauf im Fe-C System und der DSC-Signalentstehung werden in **Kapitel 7.3.1** behandelt.

### 4.3.2 Thermoanalyse (TA)

Die Thermoanalyse (TA), bzw. die Thermometrie, ist eine thermoanalytische Methode, bei der die Änderung der Probentemperatur gemessen wird, während die Probe einer Temperaturänderung durch Heizen oder Kühlen unterworfen ist. Bei dieser Methode wird ausschließlich ein Thermoelement verwendet, welches in unmittelbaren Kontakt mit der Probe steht, wie in **Abbildung 4-10** dargestellt ist. Die eigentliche Temperaturmessung ist eine sehr einfache Methode und bei allen Arten von Laborversuchen zur Charakterisierung von peritektischen Stählen im Einsatz. Verwendet werden für Stähle regulär Typ-S Thermoelemente (= Pt10Rh-Pt), die sich in einem dünnen keramischen Schutzrohr befinden.

Die Thermoanalyse wird als Aufheiz- oder Abkühlkurvenbestimmung durchgeführt, wobei erst nach dem ersten Aufschmelzen der Probe ein ausreichend guter Kontakt zwischen Probe/Schmelze und dem Thermoelement hergestellt ist. Aus diesem Grund werden nach einem schnellen Aufheizen und Aufschmelzen der Probe üblicherweise nur dort Abkühlmessungen durchgeführt, wo das Thermoelement direkt in der Probe erstarrt.

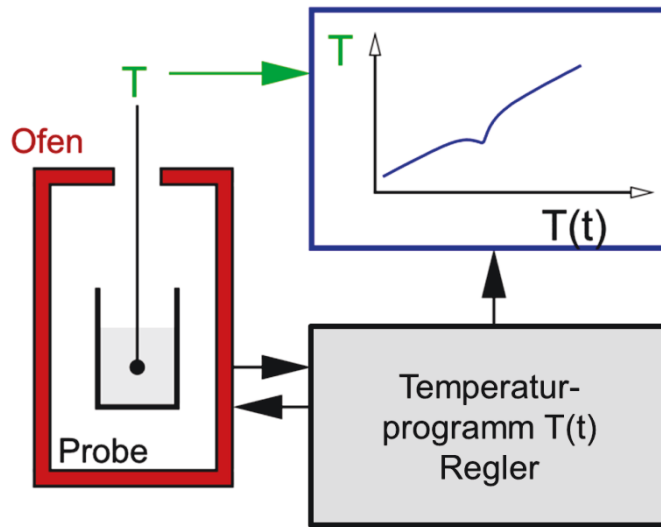


Abbildung 4-10: Prinzipbild der Thermoanalyse [130].

Abbildung 4-11 zeigt die zu erwartenden/idealisierte Abkühlkurven von Stählen links von  $c_A$ , zwischen  $c_A$  und  $c_B$  und zwischen  $c_B$  und  $c_C$ . Dabei ist deutlich zu erkennen, dass es beim Erreichen der peritektischen Temperatur zu einem Haltepunkt im Zeit-Temperaturverlauf kommt. Da es sich bei der peritektischen Umwandlung um eine Phasenumwandlung 1. Ordnung handelt, bleibt die Umwandlungstemperatur  $T_{Perit.}$  so lange konstant, bis die entsprechende Phasenmenge umgesetzt ist. Dieses Verhalten, der Haltepunkt in der Abkühlkurve, ist ein eindeutiges und leicht zu messendes Signal für einen peritektischen Stahl. Die skizzierten Abkühlkurven in **Abbildung 4-11** zeigen aber auch auf, dass es wahrscheinlich schwierig ist, peritektische Stähle unmittelbar links und rechts von  $c_B$  zu unterscheiden.

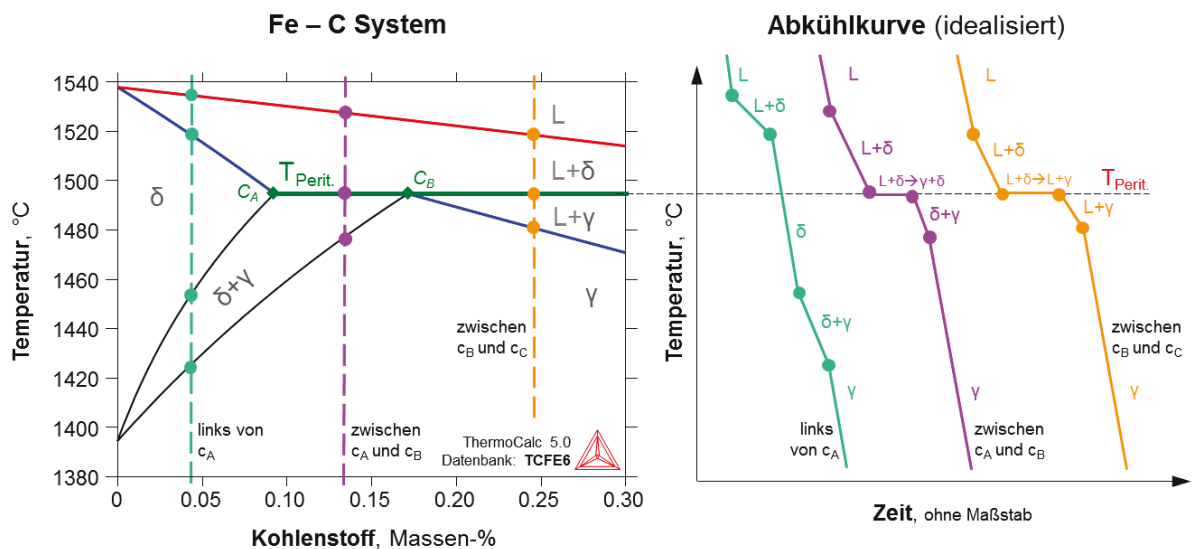
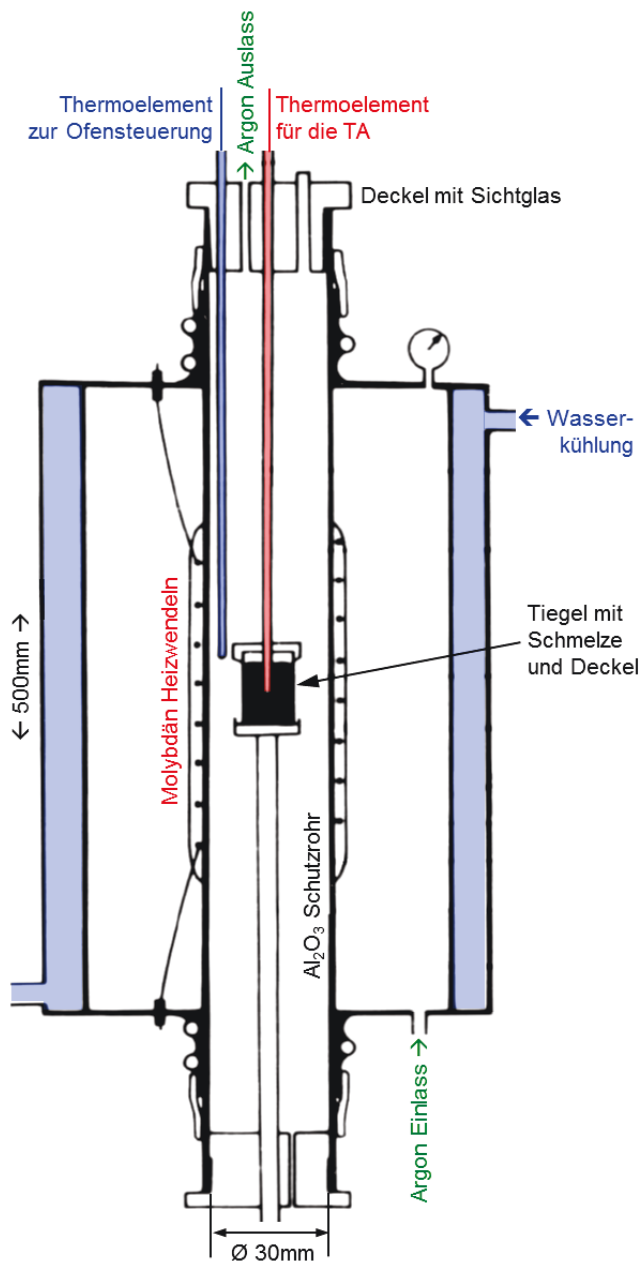
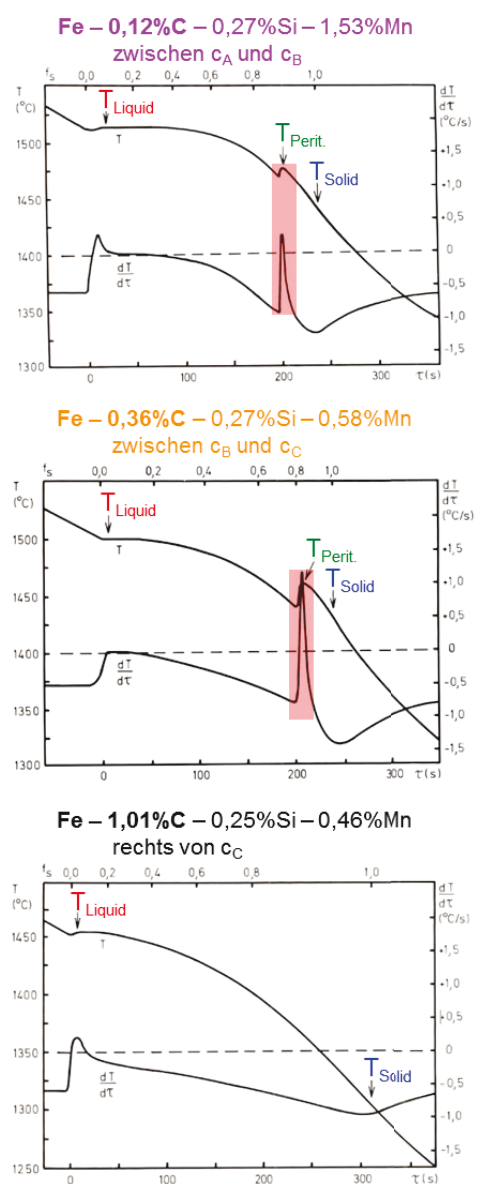


Abbildung 4-11: Abkühlkurven im Fe-C System (Bereich I, II und III).

In der Arbeit von Jernkontoret [131] wurde für die Thermoanalyse ein mit Argon gespülter widerstandsbeheizter Röhrenofen benutzt, wie in **Abbildung 4-12** dargestellt ist. Für die Temperatursteuerung des Ofens wurde ein separates Thermoelement verwendet. Nach einem schnellen Aufschmelzen der 35g schweren Proben, wurden Abkühlmessungen mit einer Kühlrate von  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Min}$  bis ca.  $50\text{-}100\text{ }^{\circ}\text{C}$  unterhalb der Solidustemperatur durchgeführt, und dann die Probe für eine weitere metallographische Untersuchung der Erstarrungsstruktur ( $\lambda_2$ -Bestimmung) abgeschreckt.



**Abkühlmessungen mit  $-30^{\circ}\text{C}/\text{Min}$**



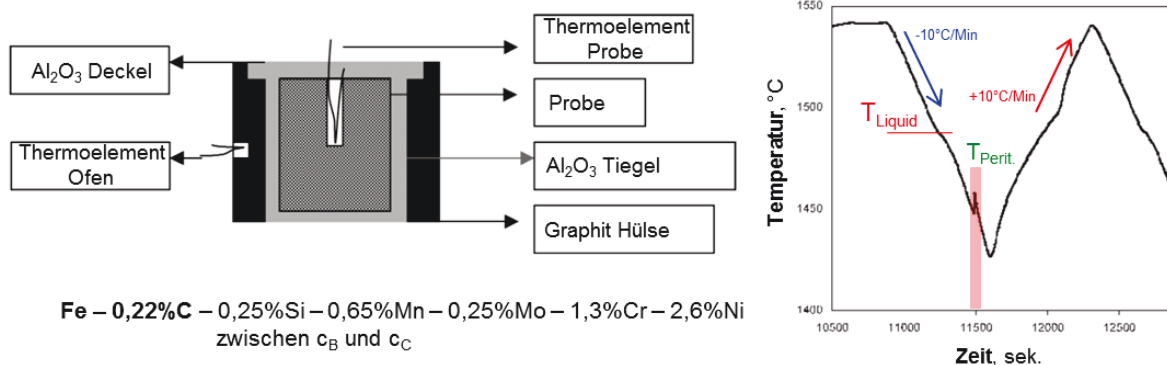
**Abbildung 4-12 (links):** Röhrenofen mit Probe und einer einfachen Thermoanalyse [131].

**Abbildung 4-13 (rechts):** TA-Abkühlmessungen von unterschiedlichen Stählen [131].

Die in **Abbildung 4-13** dargestellten TA-Abkühlmessungen zeigen bei Erreichen der peritektischen Temperatur  $T_{\text{Perit}}$  einen kurzen Wiederanstieg der Temperatur aufgrund der frei werdenden Wärme (Rekaleszenz). Die Ableitung der Abkühlkurve nach der Zeit  $dT/dt$  verdeutlicht die mit den Phasenumwandlungen assoziierten Temperaturänderungen. Der Wiederanstieg der Temperatur während der Abkühlmessung ergibt einen senkrechten Ausschlag in der Ableitung. Die peritektische Phasenumwandlung lässt sich somit mittels einfacher Abkühlmessung eindeutig bestimmen, wie auch die Betrachtungen in **Abbildung 4-11** zeigen. Neben der peritektischen Temperatur  $T_{\text{Perit}}$  lässt sich auch die Liquidustemperatur  $T_{\text{Liquid}}$  als Knick in der Abkühlmessung, bzw. als Ausschlag in der Ableitung, eindeutig bestimmen. Die Solidustemperatur  $T_{\text{Solid}}$  lässt sich hingegen kaum bestimmen, und das Ende der  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung ist überhaupt nicht zu erkennen.

Diese Einschränkungen zeigen deutlich, dass es mittels TA-Messungen nicht möglich ist, die Legierung mit 0,12%C (=  $c_A$  und  $c_B$ ) und mit 0,36%C (=  $c_B$  und  $c_C$ ) eindeutig voneinander zu unterscheiden. Doch gerade die Unterscheidung zwischen links oder rechts von  $c_B$  ist essentiell, um peritektische Stähle eindeutig zu klassifizieren.

Vergleichbare TA-Messungen führte auch Dhindaw, B. K. *et al.* [132] mit 4,6 g schweren Proben durch, wie in **Abbildung 4-14** dargestellt. Die TA-Abkühlmessungen mit  $-10^\circ\text{C}/\text{Min}$  zeigen deutlich beim Erreichen der peritektischen Temperatur einen Wiederanstieg der Temperatur. Wie in der Arbeit von Jernkontoret [131] lassen sich außer der Liquidustemperatur  $T_{\text{Liquid}}$  alle weiteren Umwandlungstemperaturen nur schwer erkennen.



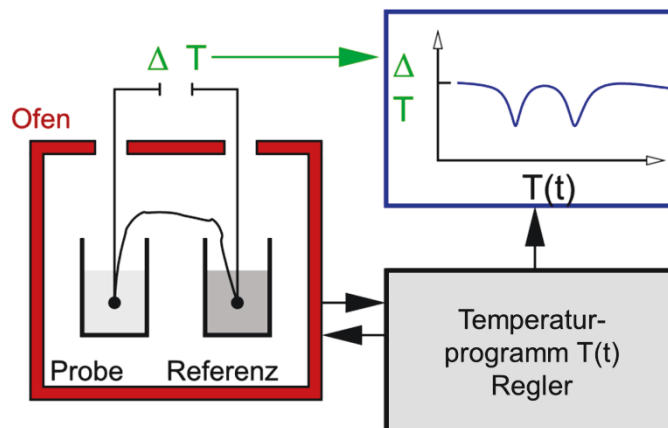
**Abbildung 4-14:** Einfach TA-Abkühlmessungen [132].

Zu den beiden vorgestellten TA-Messungen ist anzumerken, dass es sich dabei jeweils um Abkühlmessungen handelt und die ermittelten Umwandlungstemperaturen abhängig von der Abkühlrate sowie von Unterkühlungserscheinungen sind und somit nicht unbedingt der Gleichgewichtsumwandlungstemperatur entsprechen müssen.

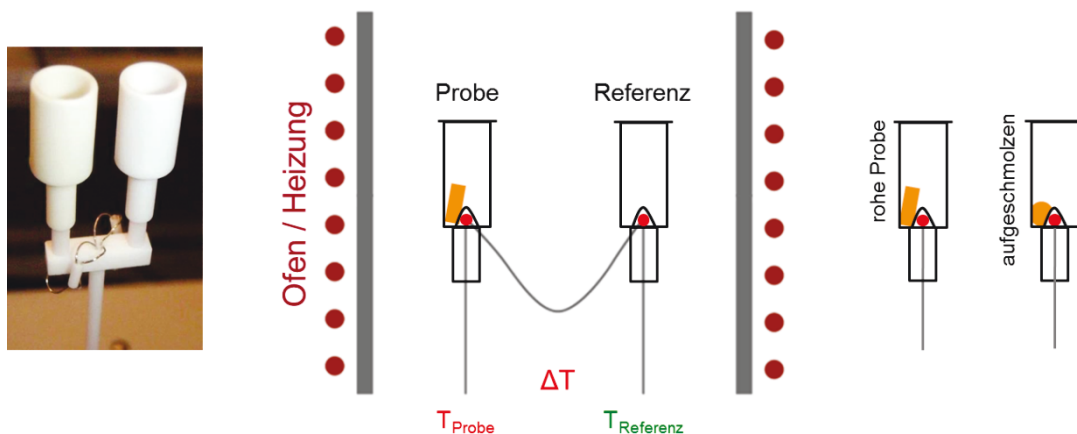
### 4.3.3 Differenz-Thermoanalyse (DTA)

Die Differenz-Thermoanalyse (englisch: Differential thermal analysis, **DTA**) ist eine thermoanalytische Methode, bei der die Änderung der Temperaturdifferenz zwischen der Probe und der inerten Vergleichsprobe gemessen wird, während diese einer Temperaturänderung durch Heizen oder Kühlen unterworfen ist (DIN 51004 [133] und DIN 51007 [134]).

**Abbildung 4-15** zeigt symbolisch den Aufbau einer DTA, wo die Temperaturdifferenz zwischen zwei Thermoelementen gemessen wird. Bei modernen DTA-Anlagen besteht das Bestreben den Anlageneinfluss auf die Messung minimal zu halten. Daher werden die Proben-, Tiegel-, und Systemmasse so klein wie möglich konstruiert. Folglich werden auf einem gemeinsamen Probenträger die Proben- und Referenztiegel (~1 ml) direkt nebeneinander platziert, wie links in **Abbildung 4-16** dargestellt. Das Thermoelement befindet sich dabei in einer Kuppel im Tiegelboden und zwischen der rohen Probe und dem Tiegel besteht zu Beginn nur ein „Punktkontakt“. Erst nach dem ersten Mal Aufschmelzen der Probe herrscht ein guter Kontakt zwischen der Probe und dem Tiegel mit dem Thermoelement.



**Abbildung 4-15:** Prinzipbild der Differenz-Thermoanalyse [130].



**Abbildung 4-16:** Aufbau und Prinzip eines DTA-Probenträgers [146].

Daher ist es wichtig, wie rechts in **Abbildung 4-16** dargestellt, die rohe Probe vor der eigentlichen Messung „vorzuschmelzen“, wobei das Messsignal dabei durch das Zusammensinken der Probe und der Bildung einer Schmelzperle negativ beeinflusst wird und somit nicht als gültige Messung zu verwenden ist. Erst nach diesem „Vorschmelzzyklus“ (Aufschmelze und Erstarren lassen) ist eine gültige Messung durchzuführen.

Der in **Abbildung 4-16** dargestellte DTA-Messsensor der Firma NETZSCH besteht aus einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ständer, auf dem zwei identische  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel aufgesetzt werden. Da ein geringer Abstand zwischen dem Thermoelement und der Probe für die Temperaturmessung wesentlich ist, haben die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel im Tiegelboden eine gezielte Ausnehmung bzw. Kuppel für die Thermoelemente. Die Proben- und Referenz-Tiegel sind Verbrauchsmaterial und werden üblicherweise für jede Messung neu verwendet. Unmittelbar neben dem Proben-Tiegel befindet sich ein identischer Tiegel mit der Referenz. Die Referenz darf im Messbereich keine thermischen Effekte aufweisen. Bei der Messung von Metallen mit hohen Schmelzpunkten haben sich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder MgO als Referenz als sinnvoll erwiesen, da diese Materialien bis zu hohen Temperaturen thermisch stabil sind und keine Umwandlungen aufzeigen. In den meisten Fällen, wo nur kleine DTA Proben verwendet werden, wird mit einem leeren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel als Referenz gearbeitet, wie auch in **Abbildung 4-16** dargestellt. Beide Tiegel (Probe und Referenz) haben typischerweise einen Deckel, um die Anlage von Reaktionsprodukten der Probe zu schützen und um das Temperaturfeld beidseitig gleichmäßig zu beeinflussen.

Die Differenz-Thermoanalyse (DTA) ist eine der ältesten und wichtigsten thermoanalytischen Methoden und stellt eine Weiterentwicklung der in **Kapitel 4.3.2** beschriebenen Thermoanalyse (TA) dar. Die DTA wurde 1899 erstmals von Roberts-Austen, W.C. beschrieben und 1905 maßgebend von Tammann, G. weiterentwickelt. Auf Grundlage der DTA entwickelte Boersma, S. L. im Jahre 1955, die in **Kapitel 4.3.4** beschriebene Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), welche auf dem gleichen Prinzip basiert [126]. Eine umfassende Zusammenstellung über die unterschiedlichen DTA- und DSC-Bauformen, sowie deren technischen Details und Weiterentwicklungen ist im Fachbuch von Hemminger, W. und H. Cammenga [126] ausführlich zusammengestellt.

Da die Entstehung eines Messsignals (Peak) bei der DTA, wie auch bei der DSC gleich ist, wird diese im Folgenden gemeinsam beschrieben. Als Modellbeispiel wird dazu das Aufschmelzen von Kobalt verwendet, welches ein wichtiges Kalibrierungselement im Hochtemperaturbereich ist und beim Aufschmelzen eine Phasenumwandlung 1. Ordnung zeigt. **Abbildung 4-17** stellt den Zusammenhang zwischen dem Temperatur-Enthalpie-Verlauf von Kobalt (ThermoCalc Daten), mit dem Messsignalen der Thermoelemente und dem daraus resultierenden DTA/DSC-Signal idealisiert dar [126, 135, 136, 137].

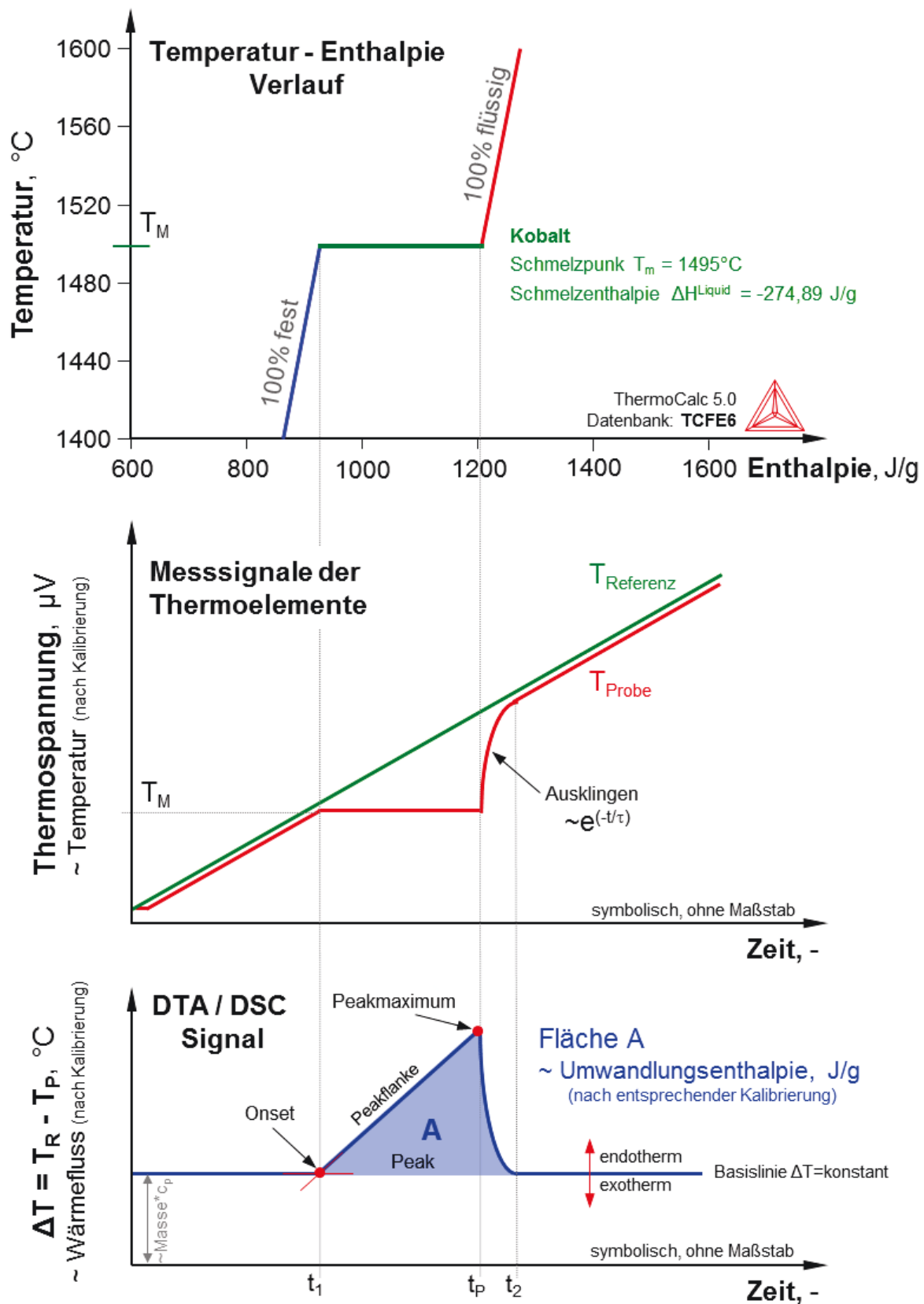


Abbildung 4-17: Entstehung eines DTA/DSC-Messsignals (idealisiert).



Entsprechend den in **Abbildung 4-17** dargestellten Zusammenhängen sind bei einem Aufheiz-Messzyklus einer vorgeschmolzenen Kobaltprobe mit einer konstanten Heizrate, von z.B. 10 K/min, die Vorgänge bei der Entstehung eines Messsignals (Peak) folgendermaßen: Aufgrund der Wärmekapazität  $c_p$  der Probe erwärmt sich beim Aufheizen die Temperatur der Referenzseite in der Regel schneller als die Probenseite, d.h. die Referenztemperatur ( $T_{\text{Referenz}}$ , grün) steigt etwas schneller an als die Proben­temperatur ( $T_{\text{Probe}}$ , rot). Beide Kurven verhalten sich beim Aufheizen mit einer konstanten Heizgeschwindigkeit parallel zueinander, sodass auch deren Temperaturdifferenz  $\Delta T$  so lange konstant bleibt - bis eine Probenreaktion eintritt. Beim Erreichen des Schmelzpunktes  $T_M$  von Kobalt zum Zeitpunkt  $t_1$  bleibt die Proben­temperatur  $T_{\text{Probe}}$  während des Aufschmelzens so lange konstant (isotherme Phasenumwandlung 1. Ordnung), bis die Umwandlung abgeschlossen ist.

Die Temperatur der Referenzseite bleibt davon jedoch unbeeinflusst und steigt weiterhin linear mit der Aufheizrate an. Dadurch kommt es zu einer Änderung der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen  $T_{\text{Probe}}$  und  $T_{\text{Referenz}}$  und zum eigentlichen DTA/DSC-Signal in Form einer linearen ansteigenden Peakflanke. Der Schnittpunkt zwischen der zuvor geraden verlaufenden Basislinie, für die  $\Delta T = \text{konstant}$  gilt, und der Peakflanke wird als Onset bezeichnet. Der Onset, welcher mittels Tangentenkonstruktion bestimmt wird, beschreibt den Schmelzpunkt  $T_M$  von Kobalt. Mit fortschreitender Wärmezufuhr steigt somit  $\Delta T$  linear an, bis die gesamte Schmelzenthalpie  $\Delta H^{\text{Liquid}}$  umgesetzt und das Peakmaximum (Zeitpunkt  $t_p$ ) erreicht ist. Nach Beendigung des Schmelzvorgangs nimmt auch die Proben­temperatur  $T_{\text{Probe}}$  wieder zu, gleicht sie sich der Referenztemperatur an und weist ab dem Zeitpunkt  $t_2$  erneut eine lineare Steigung und somit eine geraden verlaufenden Basislinie ( $\Delta T = \text{konstant}$ ) auf. Das ausklingende Signal wird beschrieben durch eine e-Funktion.

Die Peakbreite, welche durch die Zeitdauer ( $t_2 - t_1$ ) des Messsignals veranschaulicht wird, genauso wie das Peakmaximum, sind stark abhängig von der Heizrate und der Proben­masse, der Anlagengeometrie, der thermischen Leitfähigkeit, der Reaktionsenthalpie und den Wärmeübergangsverhältnissen zwischen Proben­substanz, Tiegel und Thermo­element. Die Darstellung in **Abbildung 4-17** ist somit idealisiert, ohne den Anlagen- und Trägheitseinfluss auf das Messsignal zu berücksichtigen. Bei einer realen Messung entspricht das Peak­maximum in der Regel hingegen nicht dem Umwandlungsende. Nähere Informationen zum Anlageneinfluss auf die DTA/DSC-Messung sind in den **Kapiteln 7.3** und **7.4** beschrieben.

Erst nach der Durchführung einer Temperaturkalibrierung mit definierten Standard­substanzen (metallischen Reinstoffen) ist es möglich, der reinen Messung einer Thermo­spannung [ $\mu\text{V}$ ] eine Temperatur zuzuweisen. Details zur DTA/DSC-Kalibrierung sind in **Kapitel 7.2** praktisch beschrieben.

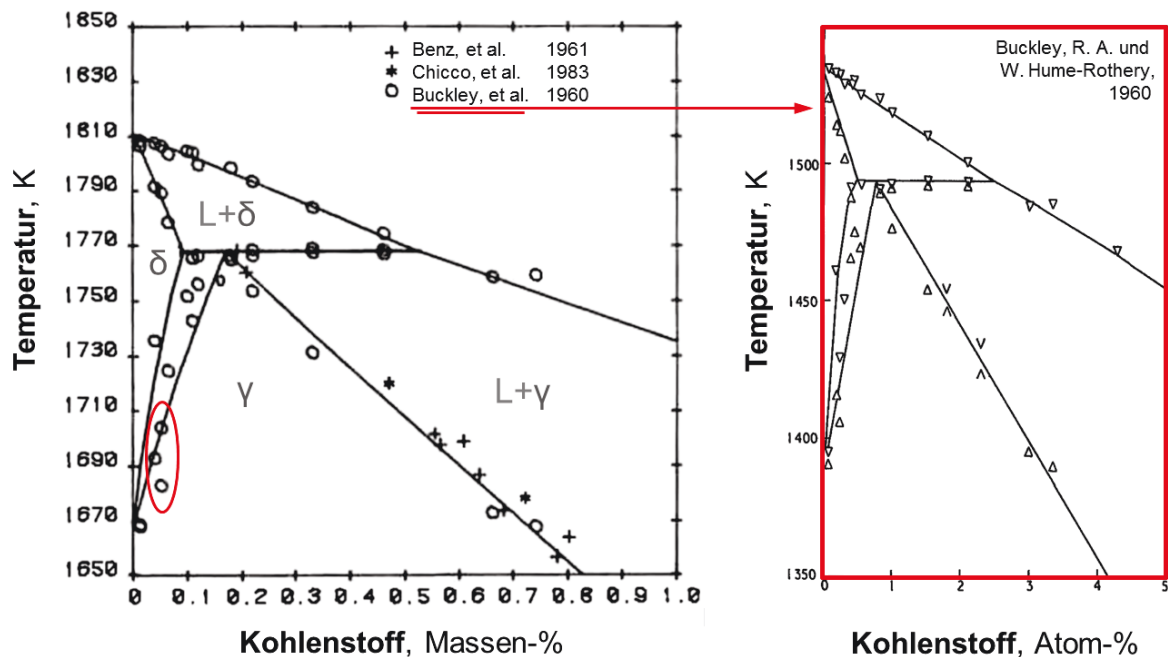
In den Temperaturbereichen, in denen keine Phasenumwandlungen oder chemische Reaktionen stattfinden und der Temperaturanstieg zwischen  $T_{\text{Probe}}$  und  $T_{\text{Referenz}}$  parallel verläuft, bleibt die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  konstant und somit die Basislinie gerade. Jede Abweichung von der geraden verlaufenden Basislinie, wird von einer Enthalpie-, bzw.  $c_p$ -Änderung und somit von einem endothermen (z.B. Aufschmelzen), oder einem exothermen (z.B. Erstarren) Prozess verursacht. Während die europäischen Normen DIN 51007 und ISO 11357-1 empfehlen, endotherme Prozesse mit Ordinatenauschlägen nach oben darzustellen, wie im Beispiel von **Abbildung 4-17**, sind laut den amerikanischen Normen ASTM E793 und E794 endotherme Prozesse nach unten darzustellen. Dementsprechend ist es wichtig in jedem Diagramm eines DTA/DSC-Signales die Richtung für endo- und exotherm anzugeben.

Der Geräteaufbau von modernen DTA-Anlagen ist sehr beeinflusst durch die Weiterentwicklung zur DSC-Methode und zu simultanen Multifunktionsgeräten (TA/DTA/DSC-TG Messsysteme). Die Anlagenbeschreibung einer solchen Simultanen-Thermischen-Analyse ist im praktischen Teil dieser Arbeit in **Kapitel 6.3** und in **Abbildung 6-19** dargestellt. Die Methodik zur praktischen Auswertung von DTA/DSC-Messkurven ist detailliert in **Anhang B, Kapitel 3.3** beschrieben.

Die DTA ist eine sehr wichtige Methode zur Analyse der Gleichgewichtsumwandlungstemperatur von Stählen, wie die Auswahl der folgenden vorgestellten Publikationen zeigt. So wurde die DTA-Methode auch in der Dissertation von Dichtl, H. [138] im Jahre 1967 auf der Montanuniversität angewendet, um Gusseisen und diverse hoch kohlenstoffhaltige Stähle zu untersuchen. Dabei wurde intensiv die eutektische Phasenumwandlung, die ebenfalls wie die peritektische eine Phasenumwandlung 1. Ordnung ist, sowie auch die  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung untersucht. Niedrig kohlenstoffhaltige Stähle mit einer peritektischen Phasenumwandlung, und/oder eine  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung wurde jedoch nicht untersucht. Dichtl, H. führte die DTA Untersuchungen auch in Kombination mit anderen Methoden (DIL, XRD, TOA) durch.

Sämtliche Untersuchungen der Phasenumwandlungen des Fe-C Systems wurden mittels DTA-Messungen durchgeführt. Die Arbeit von Gustafson, P. [30], welche eine umfassende thermodynamische CALPHAD-Beschreibung des Fe-C Systems darstellt, basiert dabei auf einer Zusammenstellung aus einer Vielzahl von DTA Untersuchungen. Während der eutektische Bereich des Fe-C Systems bereits im Jahre 1920 von Ruer, R. und J. Biren untersucht wurde, sind die ersten Hochtemperaturuntersuchungen des peritektischen Bereiches des Fe-C Systems aus dem 1960er Jahren, wie in **Abbildung 4-18** dargestellt. Die Originalarbeit von Buckley, R. A. und W. Hume-Rothery [139] aus dem Jahre 1960 in **Abbildung 4-19** zeigt, dass mittels DTA-Messungen sich alle Phasenumwandlungen des Fe-C Systems bestimmen lassen und sich damit ein vollständiges Phasendiagramm aufbauen lässt.

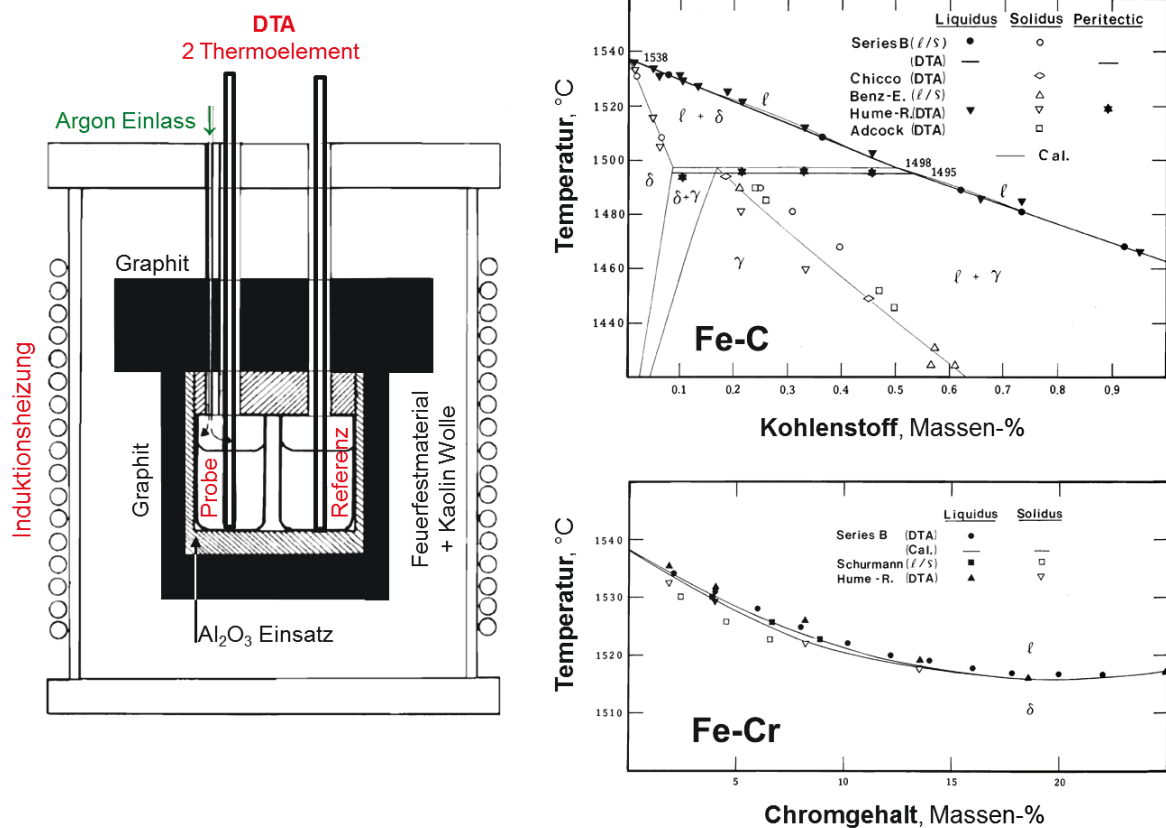
D.h. auch peritektische Stähle zwischen  $c_A$  und  $c_B$  werden eindeutig erkannt. Jedoch zeigt die Arbeit von Buckley, R. A. und W. Hume-Rothery in **Abbildung 4-19** auch auf, dass die Messunsicherheit bei der Bestimmung der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung deutlich erhöht ist und sich das Ende der  $\gamma + \delta \rightarrow \delta$  Umwandlung kaum bestimmen lässt.



**Abbildung 4-18 (links):** Thermodynamische Bewertung des Fe-C Systems [30].

**Abbildung 4-19 (rechts):** Original DTA-Messung des Fe-C Systems [139].

Untersuchungen des Fe-C Systems mittels DTA-Messungen führte auch Kundrat, D. M. *et al.* [140] durch, wie in **Abbildung 4-20** rechts oben als „Series B“ dargestellt, wobei die  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung nicht gemessen wurde. Ziel der Arbeit war die systematische Vermessung und thermodynamische Beschreibung des Fe-C-Cr Systems. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde auch die Liquiduslinie des binären Fe-Cr Systems gemessen, wie in **Abbildung 4-20** rechts unten ersichtlich ist. Die Untersuchungen wurden mit einer Eigenbau-DTA durchgeführt, die sich deutlich von der Konstruktion moderner DTA-Messsensor, wie in **Abbildung 4-16** vorgestellt, unterscheidet. Die Thermoelemente, geschützt in einem dünnen  $Al_2O_3$ -Rohr, tauchen dabei 15-20mm direkt in die zu untersuchende Schmelze ein. Eine Besonderheit dieser Methode ist, dass zuerst Reineisen (20g Probenmasse) aufgeschmolzen wird und dabei auch dessen Schmelzpunkt zur Kalibrierung verwendet wird. Erst dann werden direkt in dem Tiegel mit der Reineisenschmelze die Legierungselemente Kohlenstoff und Chrom zugegeben und nach einem Wiederaufschmelzen die Phasenumwandlungen der soeben erstellten Legierung bestimmt.



**Abbildung 4-20:** Eigenbau-DTA von Kundrat, D. M. *et al.* und Untersuchungsergebnisse der Systeme Fe-C und Fe-Cr [140].

Die einzige publizierte systematische DTA-Untersuchung über die Wirkung von Legierungselementen auf die peritektische Phasenumwandlung und deren Temperatur in Stählen wurde von Yamanda, H. *et al.* [141] durchgeführt. **Abbildung 4-21** zeigt die verwendete „Eigenbau-DTA“, sowie die Untersuchungsergebnisse der Systeme Fe-C, Fe-C-Mn, Fe-C-Ni. Die Eigenbau-DTA befindet sich dabei in einem Röhrenofen, der Argon gespült ist und wie ein Tammannofen mit Strahlungswärme beheizt ist. Für die Messung wurden 50g Proben verwendet, welche zuvor als Laborschmelzen auf einem 3kg Vakuuminduktionsofen hergestellt wurden. Für die Temperaturmessung wurden die Thermoelemente in einem dünnen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schutzrohr direkt in die zu untersuchende Schmelze eingetaucht.

Yamanda, H. *et al.* führte vor den eigentlichen Untersuchungen von legierten Stählen eine umfassende Methodenentwicklung anhand des Fe-C Systems durch. Ziel der Methodenentwicklung war es, den optimalen Zeit-Temperatur-Zyklus (Heiz- und Kühlraten, sowie Haltezeiten) für Gleichgewichtsmessungen zu ermitteln. **Abbildung 4-22** zeigt das Ergebnis dieser Methodenentwicklung, wobei der Vorschmelzzyklus mit einer Haltezeit von 1h bei 1550° und einer ½h bei 1350°C sehr lange gewählt ist.

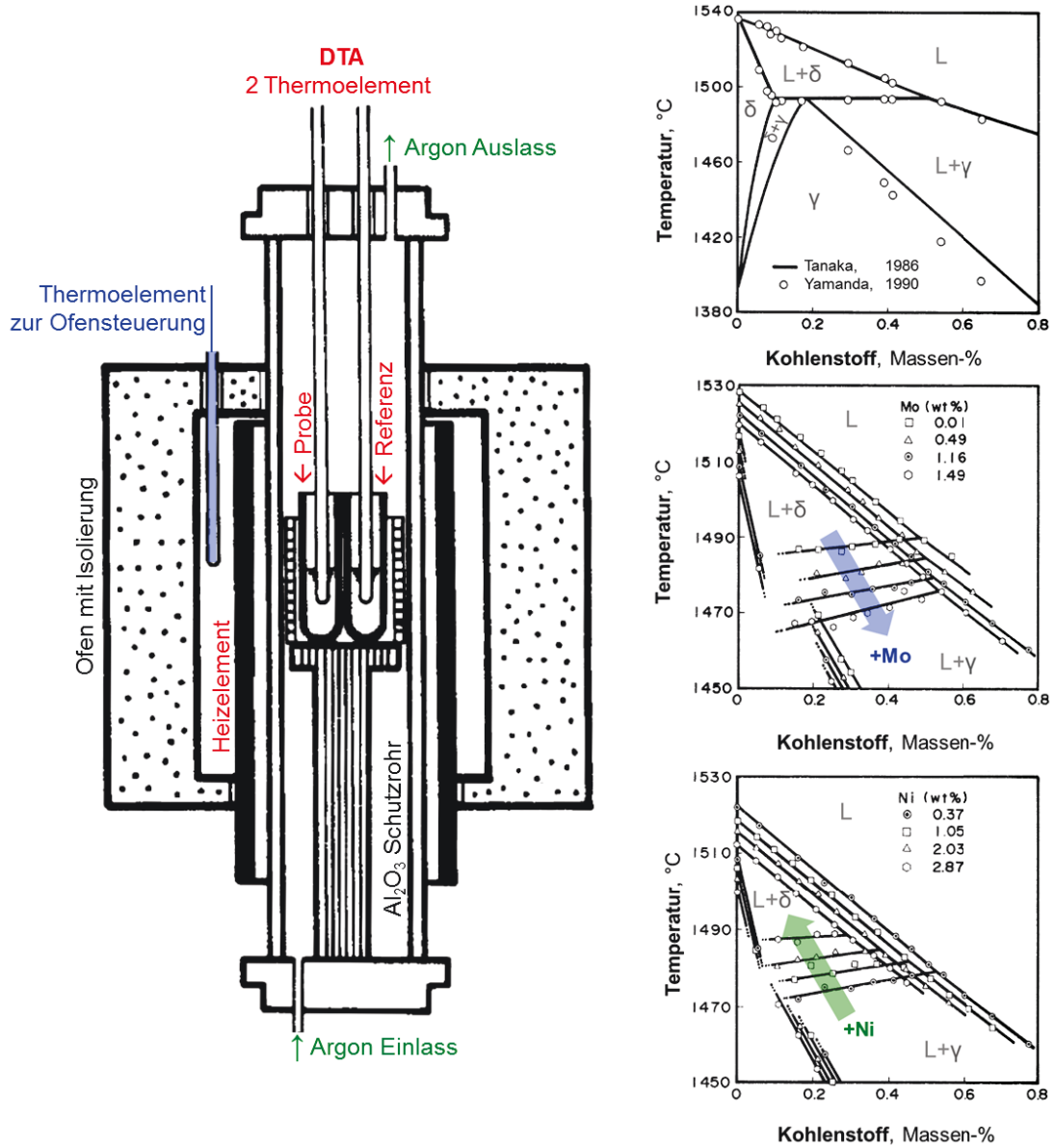


Abbildung 4-21: Eigenbau-DTA von Yamanda, H. T. et al., und Untersuchungsergebnisse der Systeme Fe-C, Fe-C+Mn, Fe-C+Ni [141].

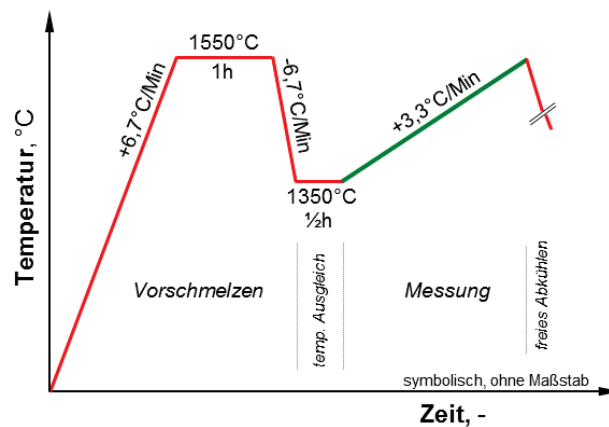
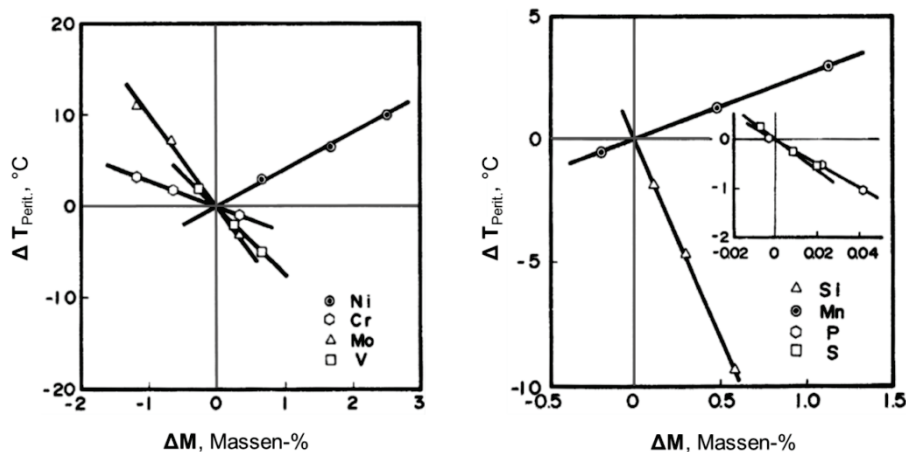


Abbildung 4-22: Zeit-Temperatur-Profil der durchgeführten DTA-Messungen [141].

Der eigentliche Messzyklus ist das zweite Aufheizsegment von 1350°C zu 1550°C mit 3,3°C/Min. Dabei werden die Umwandlungstemperaturen  $T_{\text{Solid}}$ ,  $T_{\text{Perit.}}$  und  $T_{\text{Liquid}}$  gemessen, jedoch nicht die  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung. Die in **Abbildung 4-21** dargestellten Messergebnisse des Fe-C System zeigen für  $T_{\text{Perit.}}$  und  $T_{\text{Liquid}}$  bei jedem Kohlenstoffgehalt eine sehr gute Übereinstimmung. Ab 0,3 Gew.-% Kohlenstoff nimmt jedoch der Unterschied der gemessenen Solidustemperatur im Fe-C System zu, was Yamanda, H. *et al.* durch Seigerungsphänomene und somit niedrigschmelzenden Bereichen bei höherkohligten Proben erklärt.

Die weiteren Untersuchungen dieser Arbeit beziehen sich auf einem 12%Cr-Mo-V Werkzeugstahl, bei dem gezielte Legierungsvariationen auf das pseudo-binäre Fe-C System untersucht wurden. So zeigt eine Erhöhung des Molybdän Gehaltes von 0 auf 1,5% eine deutliche Erniedrigung von  $T_{\text{Solid}}$ ,  $T_{\text{Perit.}}$  und  $T_{\text{Liquid}}$ . Eine Erhöhung des Nickel Gehaltes von 0,4 auf 2,9% führt hingegen zu einer Erhöhung von  $T_{\text{Perit.}}$ , während  $T_{\text{Solid}}$  und  $T_{\text{Liquid}}$  erniedrigt werden, wie in **Abbildung 4-21** rechts unten dargestellt ist. Untersuchungsergebnisse von weiteren Legierungsvariationen sind in **Abbildung 4-23** zusammengestellt. Dabei ist der Zusammenhang zwischen der Molmassendifferenz ( $\Delta M$ ) der einzelnen Legierungselementen und der Temperaturdifferenz  $\Delta T_{\text{Perit.}}$  aufgetragen, wobei der Bezugspunkt (0/0) jeweils der 12%Cr-Mo-V Stahl ist. Die Messungen zeigen, dass die Elemente Si, P, S, Cr, Mo, und V die peritektische Temperatur erniedrigen und nur die Elemente Mn und Ni  $T_{\text{Perit.}}$  erhöhen.



**Abbildung 4-23:** Einfluss von Legierungselementen auf die peritektische Temperatur [141].

Die Veröffentlichung von Yamanda, H. *et al.* [141] ist für diese Arbeit von entscheidender Bedeutung, da sie der Fragestellung „*Untersuchung der Wirkung von Legierungselementen auf die peritektische Phasenumwandlung in Stählen*“ am nächsten kommt. Auch zeigen die Messergebnisse von Yamanda, H. *et al.* deutlich auf, dass peritektische Stähle mittels der DTA-Methode untersucht werden können. Auch wenn dafür eine „Eigenbau-DTA“ verwendet

wurde, so beinhalten die Beschreibungen des experimentellen Versuchsablaufs, der Methodenentwicklung und des Zeit-Temperatur-Programm wichtige Informationen. Besonders die Beschreibung des Vorschmelzens und die Verwendung des zweiten Aufheizsegments als Messzyklus sind für diese Arbeit von Bedeutung. Jedoch beinhaltet die Veröffentlichung von Yamada, H. *et al.* keine Darstellung der DTA-Messsignale und deren Auswertung. Die DTA-Messergebnisse wurden für ein einfaches mathematisches Modell weiterverwendet, welches ähnlich dem in **Kapitel 5.2** beschriebenen Kagawa-Modell aufgebaut ist. Dieses Modell ermöglicht durch die Aufsummierung der Produkte von Elementkonzentration und Wirkfaktoren die Berechnung von  $T_{\text{Solid}}$ ,  $T_{\text{Perit.}}$  und  $T_{\text{Liquid}}$  sowie der Punkte  $c_A$  und  $c_C$ .

Das Potential der Differenz-Thermoanalyse besteht in der Messung der Gleichgewichtsumwandlungstemperatur  $T_{\text{Solid}}$ ,  $T_{\text{Perit.}}$  und  $T_{\text{Liquid}}$ . Mit diesen Messergebnissen können Phasendiagramme konstruiert und somit auch die Punkte  $c_A$ ,  $c_B$  und  $c_C$  bestimmt werden, welche peritektische Legierungen definieren. Die DTA, welche seit über 110 Jahren im Einsatz sehr gut erforscht und vielseitig eingesetzt ist, gehört zu den wichtigsten thermoanalytischen Standardmethoden. Sämtliche Untersuchungen der Phasenumwandlungen des Fe-C Systems, sowie vieler anderer legierten Fe-C Systemen wurden mittels DTA-Messungen durchgeführt. Die eigentliche Messung ist dabei ein langsamer Aufheizversuch, nachdem die Probe zuvor in dem DTA-Tiegel vorgeschmolzen wurde. Legierungen mit einer peritektischen Phasenumwandlung, die mit einem Enthalpiesprung einhergehen, zeigen im DTA-Signal einen charakteristischen Peak, Vergleichbar wie beim Aufschmelzen eines Reinstoffes, dargestellt in **Abbildung 4-17**. DTA-Anlagen werden von verschiedenen Anbietern für Temperaturen bis zu 2.800°C kommerziell angeboten.

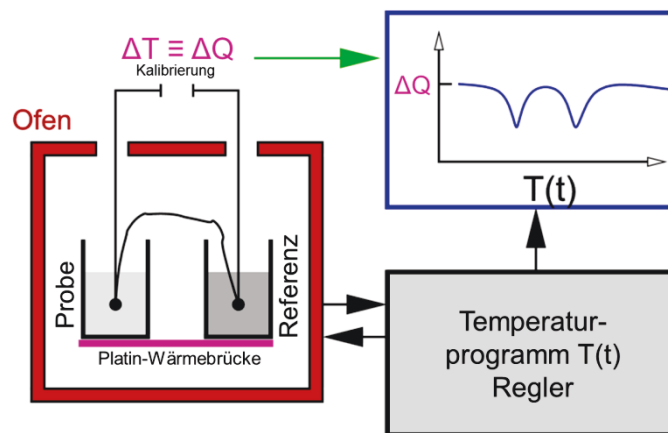
Einschränkungen und Nachteile der DTA-Methode sind die Defizite bei der Bestimmung der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung. So zeigt die Arbeit von Buckley, R. A. und W. Hume-Rothery [139] in **Abbildung 4-19** zwar auf, dass es möglich ist die  $T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$  Temperatur zu messen, jedoch nur mit einer erhöhten Messunsicherheit und ohne dessen Umwandlungsende zu bestimmen. Grund dafür ist die geringe Enthalpieänderung dieser Festkörperumwandlungen, die nur zu einem sehr schwachen DTA-Signal führt. Weiters stellt der notwendige Vorschmelzzyklus für niedrig legierte Stähle ein Entkohlungsrisiko dar. Die Interpretation neuer Messungen wird erschwert durch das Fehlen einer expliziten Abhandlung/Publication über das Aussehen und die Auswertung von DTA/DSC-Messsignalen der vier unterschiedlichen Umwandlungscharakteristika im Fe-C System.

Praktische DTA-Untersuchungen von peritektischen Stählen sind in **Kapitel 6.3** im Rahmen einer Methodenentwicklung beschrieben.

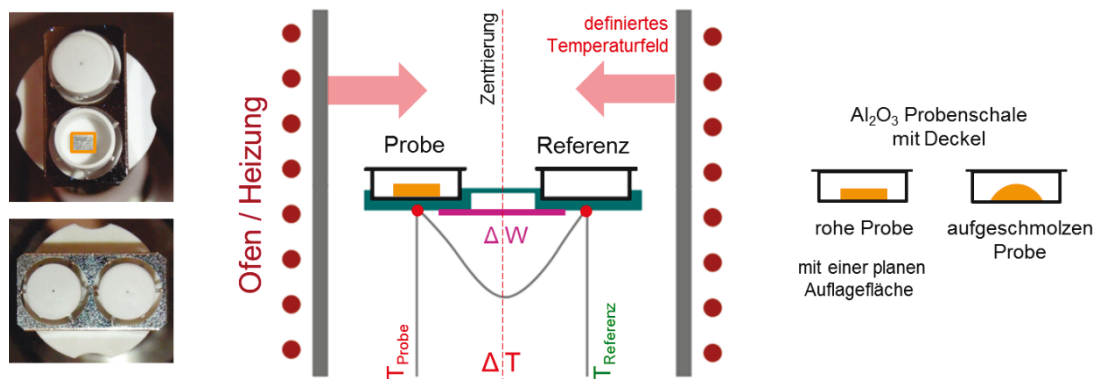
### 4.3.4 Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (DSC)

Die Dynamische-Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (englisch: Differential scanning calorimetry, **DSC**, bzw. **Wärmestrom-** / **heat-flux DSC**) ist eine thermoanalytische Methode, bei der die Änderung der Wärmestromdifferenz zwischen der Probe und der inerten Vergleichsprobe gemessen wird, während diese einer Temperaturänderung durch Heizen oder Kühlen unterworfen ist (DIN 51004 und DIN 51007).

**Abbildung 4-24** zeigt symbolisch den Aufbau einer DSC, wo gleich wie bei der in **Kapitel 4.3.3** beschriebenen DTA, die Temperaturdifferenz zwischen zwei Thermoelementen gemessen wird. Die DSC ist eine direkte Weiterentwicklung der DTA, wobei sich dies primär auf die Konstruktion des in **Abbildung 4-25** dargestellten Messensors bezieht. Im Gegensatz zur DTA wird bei der DSC die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz an einer definierten Wärmeleitstrecke (= Platin-Wärmebrücke am Probenträger) gemessen, und über deren Kalibrierung die Wärmestromdifferenz quantitativ erfasst. Die mit zwei Thermoelementen instrumentierte Platinscheibe, welche eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt und Stellfläche für Probe und Referenz ist, wird als „Messsensor“ bezeichnet.



**Abbildung 4-24:** Prinzipbild der Dynamischen Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie [130].



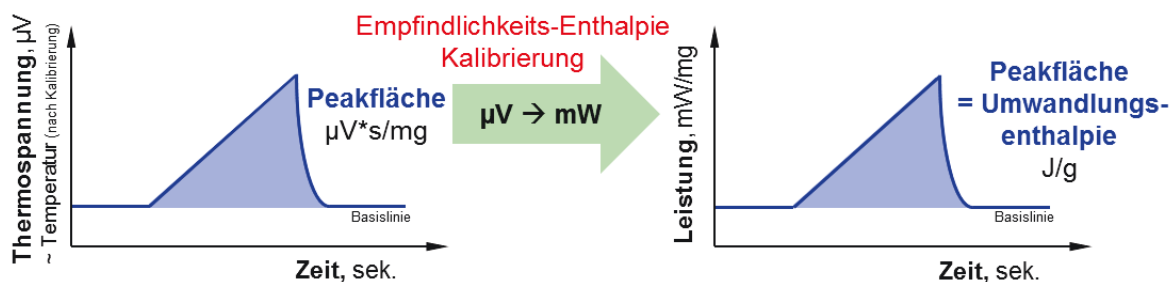
**Abbildung 4-25:** Aufbau und Prinzip eines DSC-Messensors [146].



Eine Besonderheit der DSC-Methode ist die Verwendung von Probenschalen und kleinen kubischen oder zylindrischen Proben, die plangeschliffenen sind und eben aufliegen, wie in **Abbildung 4-25** dargestellt. Dadurch herrscht zwischen dem DSC-Messsensor, der Probenschale und der DSC-Probe ein direkter Flächenkontakt. Somit ist auch von Beginn an der thermische Kontakt zwischen dem Thermoelement im Messsensor und der Probe in der Probenschale sehr gut, sodass im Gegensatz zur TA und DTA kein Vorschmelzzyklus notwendig ist. Das erstmalige Aufheizen der Probe kann daher direkt für die Messung verwendet werden. Auch ist die Empfindlichkeit der DSC signifikant höher als jene der DTA, sodass auch niedrigenergetische Festkörperumwandlungen, wie die  $\alpha \rightarrow \gamma$  und die  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung besser untersucht werden können.

Die Wärmestrom-DSC ist weiters dadurch gekennzeichnet, dass sich Proben- und Referenz in einem einzigen Ofen in symmetrischer Anordnung und mit einem definierten Temperaturfeld befinden. Wird der Ofen erhitzt, so fließt die Wärme durch die Probe/Referenz in die Scheibe und wird dort mittels Thermoelementen gemessen. Ein in der Probe auftretender Wärmeeffekt bestimmt die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz, welche direkt proportional zur Wärmestromdifferenz ist. Sind Probe und Referenz gleich, so fließen gleich große Wärmeströme durch die Scheibe, die Wärmestromdifferenz und somit die Basislinie ist damit null. Die Entstehung eines Messsignals (Peak) bei der DSC ist gleich wie bei der DTA und folgt den in **Abbildung 4-17** dargestellten Zusammenhängen.

Der Hauptunterschied einer DSC zu einer DTA besteht in der Kalibrierbarkeit. Bei einer DSC ist in reproduzierbarer Weise die gemessene Thermospannung [ $\mu\text{V}$ ] zur ausgetauschten Wärmemenge [ $\text{J}$ ] proportional. Dies ist mit der DTA aufgrund der fehlenden thermischen Zentrierung, dem nicht definierten Temperaturfeld und der geringeren Genauigkeit nicht möglich. Die sogenannte „Empfindlichkeits-Enthalpie Kalibrierung“ wird durchgeführt, indem von hochreinen Kalibriermetallen wie z.B. Co, Ni, Ag, Au, Al... (Phasenumwandlungen 1. Ordnung) die gemessene Peakfläche [ $\mu\text{V} \cdot \text{s}/\text{mg}$ ] der bekannten Schmelzenthalpie [ $\text{J}/\text{g}$ ] gegenübergestellt wird, wie in **Abbildung 4-26** dargestellt ist. Nach dieser Kalibrierung lassen sich dann von neuen Materialien auch die Umwandlungsenthalpien bestimmen.



**Abbildung 4-26:** Empfindlichkeits-Enthalpie Kalibrierung einer DSC (idealisiert).

Neben der Messung von Umwandlungstemperaturen und -enthalpien, ist es mit einer DSC auch möglich, die spezifische Wärmekapazität zu messen. Entsprechend der Norm DIN 51007, ist die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  die Wärmemenge, die zur Erhöhung der Temperatur einer Substanz um einen bestimmten Betrag notwendig ist, ohne dass in der Substanz eine Phasenumwandlung erfolgt. **Gleichung (4-1)** beschreibt die Wärmemenge  $Q$  die notwendig ist, um bei konstantem Druck die Temperatur eines Stoffes um  $\Delta T$  zu erhöhen. Die spezifische Wärmekapazität  $c_p$ , definiert in **Gleichung (4-2)**, ist immer positiv und nimmt mit zunehmender Temperatur zu.

$$Q = \Delta H = m * c_p * \Delta T \Big|_{p=konst.} \quad (4-1) \qquad c_p = \frac{dH}{dT} * \frac{1}{m} \quad (4-2)$$

$\Delta H$	Enthalpie	[J/g]
$m$	Masse	[g]
$c_p$	spezifische Wärmekapazität	[J/(g*K)]
$\Delta T$	Temperaturintervall	[K]

Die experimentelle Bestimmung von  $c_p$  mit einer Wärmestrom-DSC, ist beschrieben in **Gleichung (4-3)** und lässt sich aus drei Messungen (Lehrkurve, Saphir-Standard und der eigentlichen Messung der Probe) des jeweils gleichen Zeit-Temperatur-Programmes berechnen. Die einzusetzende Empfindlichkeit nach **Gleichung (4-4)** ergibt sich aus der Messung eines Saphir-Standards. Ein Saphir-Standard ist eine flache Saphirscheibe mit einer definierten Masse und einem bekannten  $c_p^{(T)}$ -Verlauf. Die entsprechenden Normen zur Cp-Messungen sind: DIN 51007, ISO 11357-4 und ASTM E 1269.

**Gleichung (4-5)** beschreibt die direkte  $c_p$  Bestimmung, durch 3 Messungen unter den gleichen Randbedingungen. Durch die Messung der Lehrkurve (= zwei leeren Probenschalen) werden der Geräteeinfluss und Asymmetrien des Messaufbaus berücksichtigt. Daher ist sowohl von der Proben-, als auch von der Saphirmessung jeweils die Lehrkurve abzuziehen.

$$c_p^{Messung} = \frac{\text{Signaldifferenz(Probe – Lehrkurve)}}{\text{Probenmasse} * \text{Heizrate} * \text{Empfindlichkeit}} \quad (4-3)$$

$$\text{Empfindlichkeit} = \frac{\text{Signaldifferenz(Saphir – Lehrkurve)}}{\text{Masse(Saphir)} * \text{Heizrate} * c_p^{Saphir-Literatur}} \left[ \frac{\mu V}{mW} \right] \quad (4-4)$$

$$c_p^{Messung} = \frac{m_{Saphir}}{m_{Probe}} * \frac{DSC_{Probe}^{(T)} - DSC_{Lehrkurve}^{(T)}}{DSC_{Saphir-Standard}^{(T)} - DSC_{Lehrkurve}^{(T)}} * c_p^{Saphir-Literatur} \left[ \frac{J}{g * K} \right] \quad (4-5)$$

$c_p^{Messung}$	spezifische Wärmekapazität der Probe bei der Temperatur T	[J/(g*K)]
$m_{Probe}$	Einwaage der Probe	[mg]
$m_{Saphir}$	Einwaage des Saphir-Standards	[mg]
$DSC_{Probe}^{(T)}$	DSC-Signalwert der Probenmessung bei der Temperatur T	[ $\mu$ V]
$DSC_{Saphir-Standard}^{(T)}$	DSC-Signalwert der Saphir-Standardmessung bei der Temp. T	[ $\mu$ V]
$DSC_{Lehrkurve}^{(T)}$	DSC-Signalwert der Lehrkurve bei der Temperatur T	[ $\mu$ V]
$c_p^{Saphir-Literatur}$	spezifische Wärmekapazität des Saphir-Standards bei der Temperatur T	[J/(g*K)]

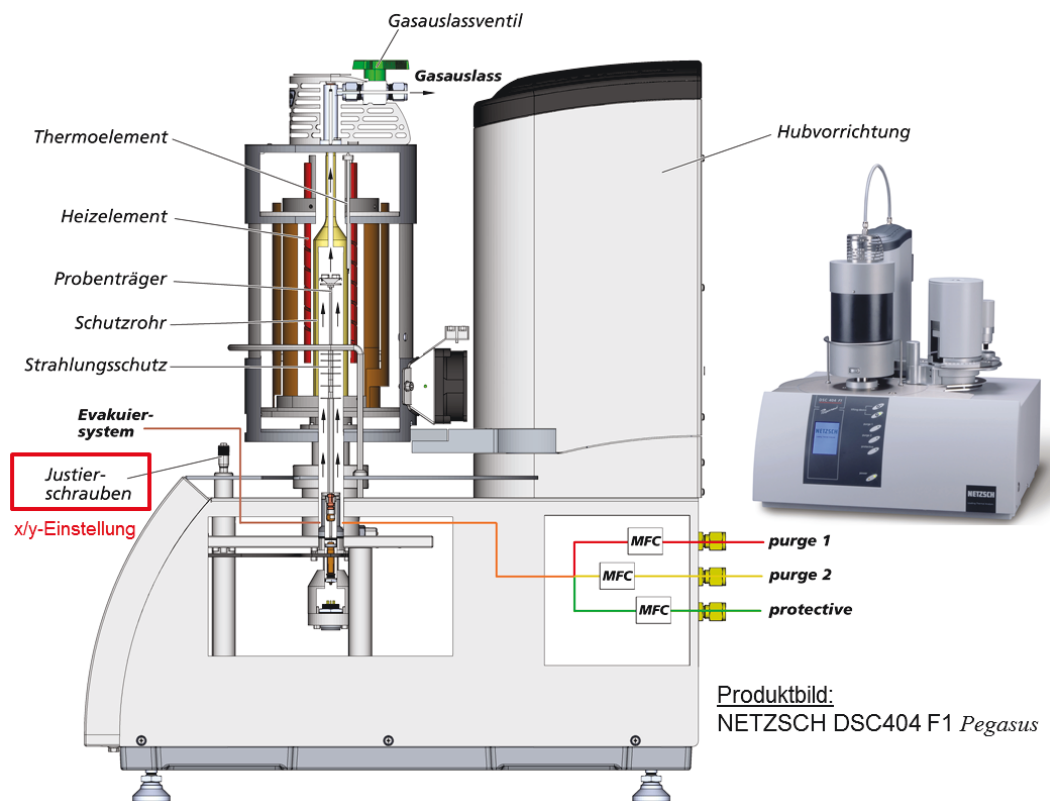
Die soeben beschriebene Dynamische-Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie ist deutlich zu unterscheiden von der Dynamischen-Leistungskompensierten-Differenz-Kalorimetrie (englisch: Differential Power Scanning Calorimeter, bzw. Power-Compensation-DSC), die einen grundsätzlichen anderen apparativen Aufbau hat. Dabei befinden sich die Probe und die Referenz in zwei separaten, thermisch isolierten Öfen. Diese beiden Öfen werden so geregelt, dass auf beiden Seiten stets die gleiche Temperatur herrscht. Die dafür notwendige elektrische Heizleistung wird als Funktion der Temperatur aufgezeichnet. Über die Differenz der beiden Heizleistungen wird dann die zeitliche Änderung des Wärmestroms  $dQ/dt$  ermittelt.

Da ausschließlich die Bestimmung von Umwandlungstemperaturen für diese Arbeit von Relevanz ist, wird nicht auf vertiefende Details der DSC-Methode und der Enthalpie- und  $c_p$ -Messung eingegangen. Weiterführende Informationen sind zu finden in [126,136,137, 142], wobei als spezielle Quelle die Arbeit von Boettinger, W. J. *et al.* [143] anzuführen ist.

Publikationen von DSC-Messungen über die systematischen Charakterisierung von peritektischen Stählen sind bis dato nicht bekannt. Solche Versuche sind in dieser Arbeit in **Kapitel 6.4** und in den daraus entstandenen Publikationen [118,119] beschrieben. Da jedoch die DSC Signalentstehung komplett gleich wie bei der DTA erfolgt, ist es gesichert, dass peritektische Stählen mit der DSC Methode ebenfalls eindeutig bestimmt werden können. Arbeiten über DSC Untersuchungen von peritektischen Nichteisensystemen sind sehr wohl publiziert. So behandelt die Arbeit von Zhai, W. *et al.* [144] das Cu-Sn System und die Arbeit von Chen, S.-W., *et al.* [145] das Aufschmelzen und Erstarrungsverhalten von diversen Lötlegierungen, die auch eine peritektische Phasenumwandlung zeigen.

In der Arbeit von Boettinger, W. J. *et al.* [143] wird theoretisch das DTA/DSC-Signal einer idealisierten hypo- und hyper-peritektischen Nickel-Legierung beschrieben.

**Abbildung 4-27** zeigt den Aufbau einer Hochtemperatur-DSC der Firma NETZSCH. Derartige Anlagen werden von verschiedenen Anbietern für Temperaturen bis regulär 1.500°C, und maximal bis 1.650°C, angeboten. Höhere Temperaturen sind aufgrund der eingeschränkten Temperaturbeständigkeit des DSC-Messensors mit der Platin-Wärmebrücke (Schmelzpunkt von Platin = 1768,3°C) nicht möglich.



**Abbildung 4-27:** Aufbau einer DSC der Firma NETZSCH [146].

Die Hauptteile der Anlage sind ein vertikal ausgerichteter vakuumdichter Rohr-Ofen mit der Steuereinrichtung für das Zeit-Temperatur-Programm, ein Schutzgas- und Evakuier-system und ein austauschbarer DSC-Messsensor mit der entsprechenden Elektronik (A/D-Wandler). Während der Messung wird der Ofen mit Schutzgas gespült, um Reaktionen mit der Umgebung zu vermeiden. Dazu wird zuvor mit dem Evakuier-system die Anlage mehrmals evakuiert und mit Schutzgas gespült, um Reste der Atmosphäre zu entfernen. Die Wärmezufuhr erfolgt ausschließlich durch Wärmestrahlung mittels einer Widerstandsheizung. Anlagentechnisch sind DSC-Öfen hinsichtlich der Stabilität des Temperaturfeldes und der Temperaturkontrolle besonders hochwertig und werden meistens als Metallöfen ausgeführt (z.B. Platin, Rhodium, Edelstahl – jedoch kein SiC oder Kohlenstoff).

Die anlagentechnische Herausforderung hierbei liegt darin, für Probe und Referenz eine konstante Wärmezufuhr zu gewährleisten. Der Verlauf der gemessenen DSC-Kurve wird von der Charakteristik des DSC-Messsensor und der Konstruktion des Ofens maßgeblich beeinflusst. Eine konstruktive Besonderheit einer „echten DSC“ sind die Justierschrauben, die eine x/y-Einstellung [ $\mu\text{m}$ ] des DSC-Messsensor und somit eine thermische Zentrierung im Ofen ermöglichen, wie symbolisch in **Abbildung 4-25** dargestellt. Werden DSC-Messungen simultan mit thermogravimetrischen Messungen kombiniert, ist ein frei beweglicher Messsensor zu Messung der Gewichtsänderung notwendig. Solche Untersuchungen sind aufgrund der mangelnden Zentrierung des Messensors im Ofen keine „echten“ DSC-Messungen, da kein reproduzierbarer Wärmestrom gewährleistet werden kann.

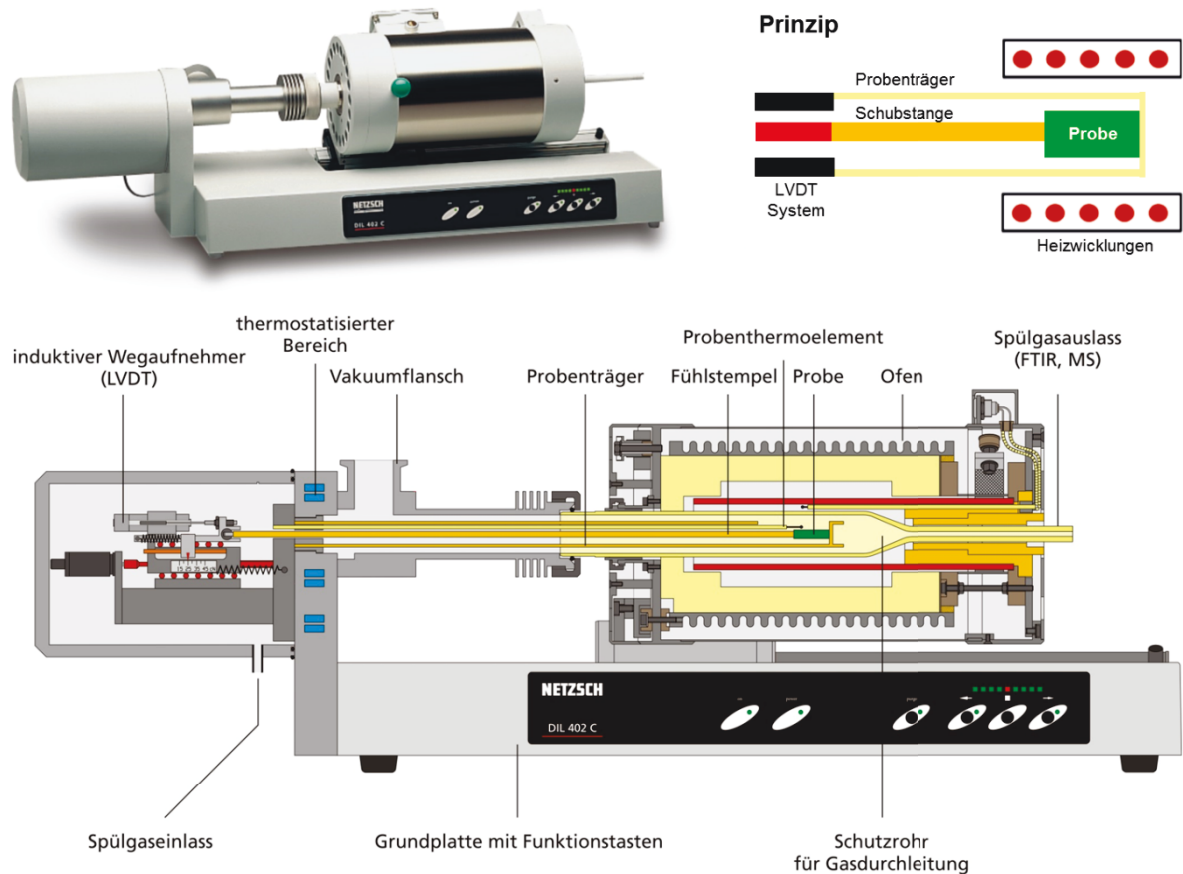
Das Potential der Dynamischen Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie und der Unterschied zur Differenz-Thermoanalyse besteht in der zusätzlichen Möglichkeit zur reproduzierbaren Bestimmung der Umwandlungsenthalpie und der spezifische Wärmekapazität. Anlagentechnisch unterscheidet sich eine DSC von ihrem Vorgänger, der DTA, nur durch die Konstruktion des Messensors (Platin-Wärmebrücke), der Verwendung eines höherwertigen Ofens und der thermische Zentrierung und somit der Fixierung des Messensors im Ofen. Durch den Flächenkontakt zwischen der geschliffenen DSC-Probe, der Probenschale und dem Messsensor ist es möglich, das erstmalig Aufheizen der Probe direkt für die Messung zu verwenden. Das ist ein entscheidender Vorteil für die Analyse von legierten Stählen, deren chemische Zusammensetzung sich beim Wiederaufschmelzen durch Oxidation, Entkohlung und dem Abdampfen von Legierungselementen leicht verändern kann. Weiters weist die DSC Methode durch die Verwendung von deutlich kleineren Proben, sowie kleineren Messsensoren eine geringere thermische Trägheit und somit eine höhere Auflösung und Signalschärfe auf. Dies ist besonders für die Untersuchung von niedrigerenergetischen Festkörperumwandlungen wie die  $\alpha \rightarrow \gamma$  und die  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung von Vorteil.

Einschränkungen und Nachteile der DSC-Methode sind die maximalen Temperaturen für  $c_p$ -Messung bis  $1.500^\circ\text{C}$  und für Umwandlungstemperaturen und -enthalpien bis max.  $1.650^\circ\text{C}$ . Messungen bei höheren Temperaturen bis über  $2.000^\circ\text{C}$  sind nur möglich, indem „robustere“ DTA-Probenräger aus Wolfram verwendet wird. Weiters sind DSC-Anlagen in der Anschaffung und im Betrieb aufgrund der Messsensoren aus Platin und der höherwertigen Öfen teurer. Auch reagieren diese Messsensoren besonders empfindlich auf Verschmutzungen durch Reaktionsprodukte und metallische Dämpfe z.B. von Mn, Co... .

Praktische DSC-Untersuchungen von peritektischen Stählen sind in **Kapitel 6.4** in Rahmen einer Methodenentwicklung beschrieben.

### 4.3.5 Dilatometrie (DIL)

Die Dilatometrie (DIL) ist eine thermoanalytische Methode, bei der die Änderung der geometrischen Abmessungen bei einer vernachlässigbaren Krafteinwirkung auf die Probe gemessen wird, während diese einer Temperaturänderung unterworfen ist (DIN51045-1 [147]). Die Anpresskraft (0,01 bis 1N) der Einrichtung zum Messen der Längenänderung auf den Prüfkörper muss so groß sein, dass eine zuverlässige Ankopplung der Übertragungselemente an den Prüfkörper gesichert ist. Andererseits darf die Anpresskraft nicht so groß sein, dass sie selbst eine messbare Längenänderung verursacht. **Abbildung 4-28** zeigt den Aufbau eines klassischen Schubstangendilatometer der Firma NETZSCH. Derartige Dilatometer werden von verschiedenen Anbietern für Temperaturen bis zu 2.800°C angeboten [146].



**Abbildung 4-28:** Aufbau eines Schubstangendilatometer der Firma NETZSCH [146].

Schubstangendilatometer dieser Bauart, deren Proben zur Durchführung von Gleichgewichtsuntersuchungen mit Strahlungswärme und geringen Heizraten aufgeheizt werden, sind deutlich zu unterscheiden von sogenannten Abschreck- und / oder Umformdilatometer.

Abschreckdilatometer, die induktiv beheizt werden, können sehr hohen Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten (bis zu +4.000 K/s und -2.500K/s) erreichen und werden zur Erstellung von kontinuierlichen oder isothermen ZTU-Schaubildern (Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild) verwendet. Umformdilatometer hingegen führen eine thermo-mechanische Analyse durch, indem die Proben definiert verformt werden, um die entsprechenden Umformparameter zu bestimmen.

**Abbildung 4-28** rechts oben zeigt das Prinzip eines Schubstangendilatometer, bei dem die Längenänderung einer kleinen zylindrischen Probe (typische Abmessungen: Länge bis max. 50mm und Durchmesser bis max. 12mm) während einer Temperaturänderung gemessen wird. Die wahre Längenänderung der Probe kann jedoch erst dann bestimmt werden, wenn das tatsächliche thermische Ausdehnungsverhalten des Dilatometers (Probenträger und Schubstange) ohne Probe bekannt ist. Dieses wird bestimmt durch eine Korrekturmessung mit einem bekannten Standard/Referenzkörper (Saphire, oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Zylinder) unter identischen Messbedingungen (Zeit-Temperatur-Programm). Die Temperaturmessung erfolgt mit einem regulären Thermoelement, welches sich möglichst nahe der Probe befindet, ohne diese zu berühren. Die Messung der Längenänderung erfolgt berührungslos mittels induktiven Wegaufnehmer, mit einem sogenannten LVDT-System (= Linear Variable Differential Transformer), mit dem Auflösungen bis zu 8 nm erreicht werden.

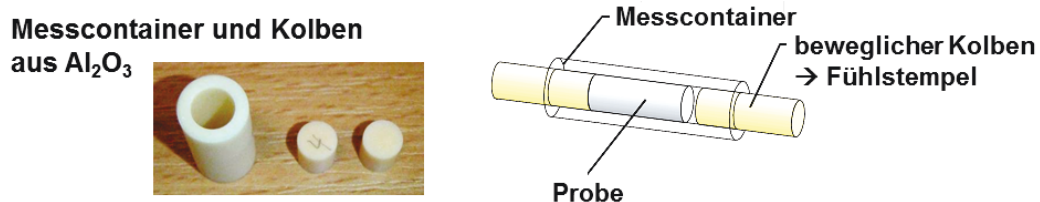
**Gleichung (4-6)** beschreibt die Berechnung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten für ein Temperaturintervall, in dem keine Phasenumwandlungen stattfinden. Die Berechnung der temperaturabhängigen Länge eines Stabes erfolgt nach **Gleichung (4-7)** und der temperaturabhängigen Dichte nach **Gleichung (4-8)** [126].

$$\alpha^{th} = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T} \Big|_{p=konst.} \quad (4-6) \quad L(T) = L_0 \left(1 + \alpha^{th} \Delta T\right) \quad (4-7)$$

$$\rho(T)^{th} = \frac{\rho_0}{\left(1 + \alpha^{th} \Delta T\right)^3} \quad (4-8)$$

$\alpha^{th}$	Ausdehnungskoeffizient	[1/K]
$\rho$	Dichte ( $\rho_0$ = Dichte bei $T_0$ )	[kg/m <sup>3</sup> ]
$L_0$	Prüfkörperlänge bei $T_0$	[mm]
$\Delta L$	Längenänderung im Temperaturintervall $\Delta T$	[mm]
$\Delta T$	Temperaturintervall der Messung (ohne Phasenumwandlung)	[K]

Die Dilatometermessung von Reineisen ist in **Kapitel 2.2.1** zuvor beschrieben und in **Abbildung 2-9** und **Abbildung 2-10** visualisiert. Dabei ist in der schematischen Darstellung die Längenänderung  $\Delta L$  aufgrund der  $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow$  Schmelze-Phasenumwandlungen deutlich zu erkennen. In den Bereichen, wo keine Phasenumwandlungen stattfinden, nimmt die Länge der Probe mit steigender Temperatur zu, da mit steigender Temperatur die Schwingungsweite der Atome um ihre Gleichgewichtsposition zunimmt und somit ebenfalls die geometrischen Abmessungen. Entgegengesetzt zur zunehmenden Längenänderung verhält sich die Dichte, die mit ansteigender Temperatur abnimmt, wie in **Abbildung 2-10** dargestellt [27]. **Abbildung 2-10** zeigt weiters, dass DIL-Messungen auch im flüssigen Bereich durchgeführt werden können. Solche Messungen können jedoch nur vorgenommen werden, wenn sich die Probe in einem speziellen „Container“ (aus Quarz oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) befindet, wie in **Abbildung 4-29** dargestellt, dessen Eigenschaften zuvor mittels einer Lehrmessung bestimmt wurden. Messungen des Aufschmelzverhaltens und im flüssigen Bereich von Metallen wurden durchgeführt und beschrieben von Morrell, R. und P. Queded [148]. Ein wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass DIL-Messungen zwar sowohl im festen, wie auch im flüssigen Zustand möglich sind, jedoch nicht im Zweiphasengebiet fest-flüssig. Sobald die Solidustemperatur erreicht ist, beginnt die zylindrische Probe zu „kollabieren“, geht in die Breite und füllt langsam den Messcontainer auf. Erst wenn die Probe vollständig aufgeschmolzen und der Messcontainer vollständig ausgefüllt ist, kann man die reine flüssige Phase oberhalb der Liquidustemperatur weiter messen.



**Abbildung 4-29:** Messcontainer und Kolben aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Messung von Schmelzen.

DIL-Messungen von Stählen ermöglichen die Bestimmung von:

- Phasenumwandlungen, besonders der Festkörperumwandlungen ( $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ ) und dem
- thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha^{th}$  sowie der temperaturabhängigen Dichte  $\rho^{th}$ .

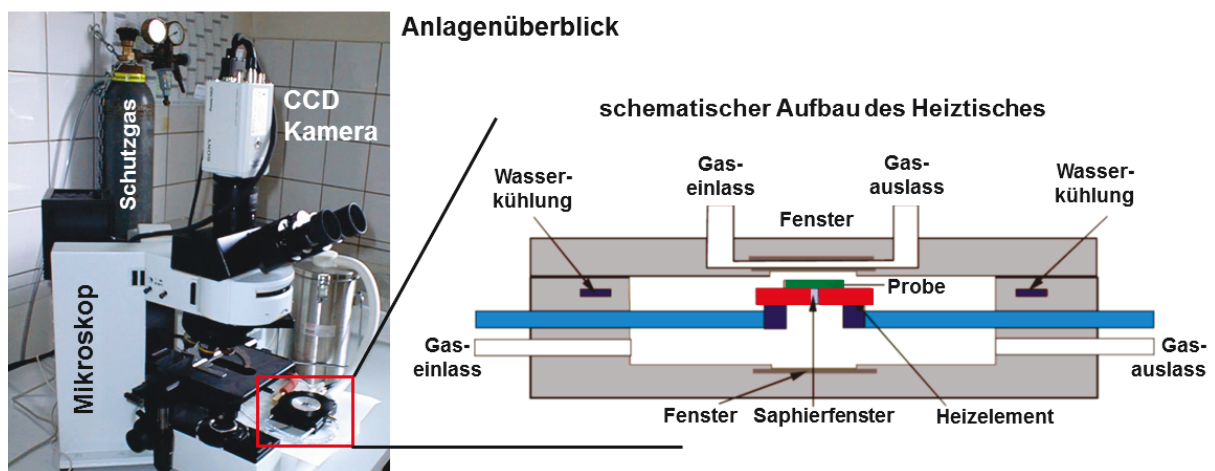
Untersuchungen von peritektischen Legierungen sind nicht bekannt, jedoch können mittels DIL-Messungen Phasendiagramme aufgebaut werden. Somit besteht auch das Potential indirekt den peritektischen Bereich zwischen  $c_A$  und  $c_B$  zu bestimmen. Diese Fragestellung wird in **Kapitel 6.2** praktisch untersucht.



### 4.3.6 Thermo-Optische-Analyse (Thermomikroskopie)

Die Thermomikroskopie ist eine thermoanalytische Methode, bei der eine Probe, welche einem Temperaturprogramm unterworfen ist, mikroskopisch beobachtet wird (DIN 51005 [127]). Man kann sie auch als das wohl wichtigste Teilgebiet der Thermo-Optischen-Analyse (TOA) auffassen. Die TOA ist im weiteren Sinn ein Sammelbegriff für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit optischer Eigenschaften und umfasst somit auch die Methoden Thermolumineszenz, Thermorefraktometrie und die diffusen Reflexionsspektroskopie. Diese Verfahren haben jedoch keine Bedeutung für die Untersuchung von Metallen/Stählen [126].

Die klassische Thermomikroskopie besteht aus einem Mikroskop mit einem entsprechenden Heiztisch, wie in **Abbildung 4-30** dargestellt. Der Temperaturkontrolle sowie der Schutzgasatmosphäre im Heiztisch kommt dabei eine große Bedeutung zu. Weitere Details zu Thermomikroskopen und Heiztischen sind von Hemminger, W. und H. Cammenga [126] zusammengestellt. Ziel dieser Methode ist es, die temperaturabhängige Änderung der Gefügebestandteile aufzunehmen. Eine Sonderform ist die simultane Kombination der Methoden TOA und DSC, welche kurz in **Kapitel 4.3.8** vorgestellt ist.



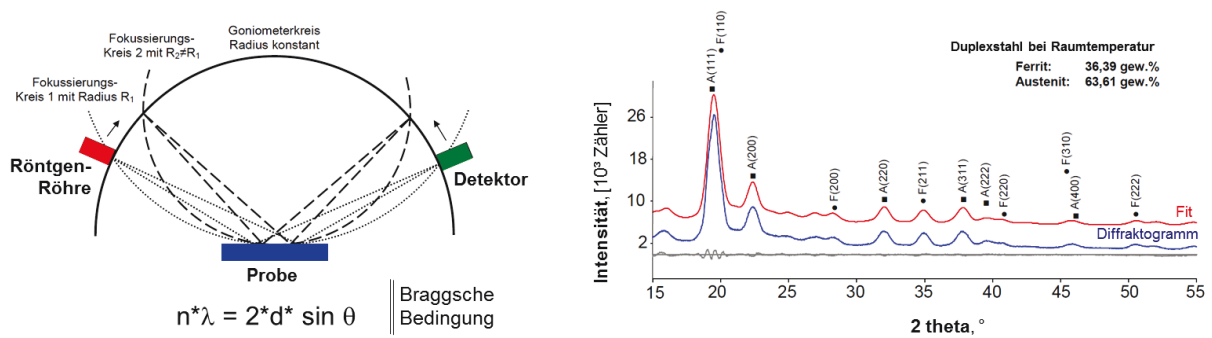
**Abbildung 4-30:** Aufbau eines klassischen Thermomikroskops (bis max. 600°C) [126, 149].

Aufgrund der starken Eigenstrahlung von Stählen bei höheren Temperaturen, ist die TOA mittels der klassischen Thermomikroskopie limitiert. Abhilfe schafft dabei dass in **Kapitel 4.2.1** beschriebene HT-LSCM, welches zu Bilderzeugung einen blauen Laser verwendet, dessen Wellenlänge außerhalb des Spektrums der Eigenstrahlung der Stahlprobe liegt. Somit ist das HT-LSCM die Methode der Wahl für die TOA Hochtemperaturuntersuchungen, die auch als Gleichgewichtsuntersuchungen zur Erstellung von Phasendiagrammen durchgeführt werden können. Entsprechende praktische Arbeiten sind in **Kapitel 6.5** beschrieben.

### 4.3.7 Thermo-Kristallstrukturanalyse (Röntgendiffraktometrie)

Bei der Thermo-Kristallstrukturanalyse erfolgt die Messung einer Struktureigenschaft der Probe mittels hochenergetischer Strahlung (Röntgen-, Elektronen-, Neutronenstrahlung), während die Probe einer Temperaturänderung unterworfen ist. Das in **Kapitel 4.2.2** beschriebenen HT-Synchrotron (= Spezialmethode) ist eine spezielle Form der „Thermo-Kristallstrukturanalyse“ bei der die Bildgebung mit der Strukturanalyse verbunden wird. Aufgrund der verhältnismäßig billigen Herstellung und der großen Eindringtiefe in das Material ist die Standardmethode zur Kristallstrukturanalyse die Röntgendiffraktometrie (XRD).

Bei der Röntgendiffraktometrie (XRD) wird die Probe mit einer (monochromatischen) Röntgenstrahlung bestrahlt und entsprechend der Braggschen-Bedingung die dabei entstehenden Röntgenbeugungspeaks (Diffraktogramm) aufgenommen, wie in **Abbildung 4-31** dargestellt. Die so gemessenen Diffraktogramme dienen als Grundlage für eine Phasenanalyse. Sind Struktur und Phasen bekannt, kann bei ausreichendem Phasenanteil eine qualitative Phasenanalyse durchgeführt werden. Bei der Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie (HT-XRD) werden diese Analysen bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Dabei sind sowohl isotherme Gleichgewichtsanalysen, als auch kinetische Untersuchungen bei unterschiedlichen Haltezeiten, bzw. Heiz- und Kühlraten möglich [150].



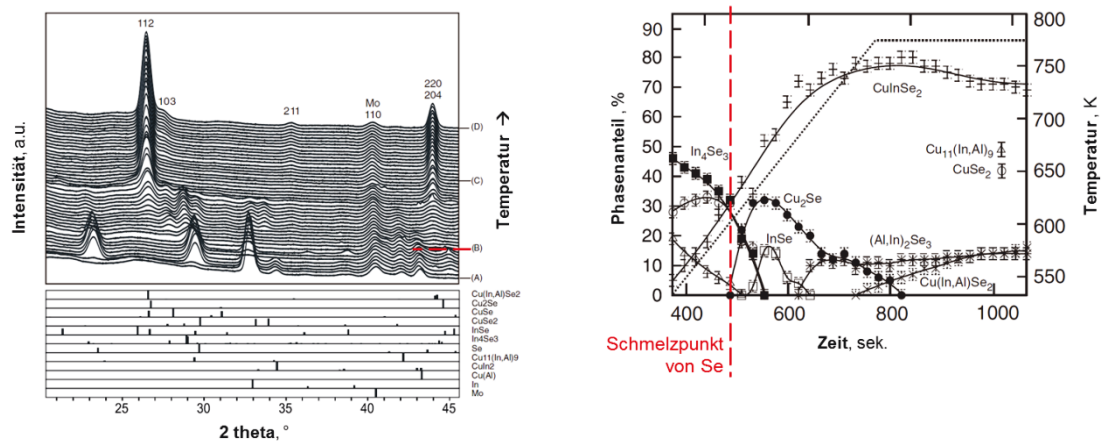
**Abbildung 4-31:** (l) Prinzip eines Diffraktometers und (r) ein Diffraktogramm [150, 151].

Mittels dem HT-XRD lässt sich eine qualitative und quantitative röntgenographische Phasenanalyse durchführen, mit der folgende Eigenschaften bestimmt werden können:

- die Phasenart und deren Menge → Phasendiagramme
- deren zeit- und temperaturabhängige Änderung → ZTU-Diagramm
- die Gitterparameter und chemischen Zusammensetzung jeder Phase
- Gitterdefekte, Versetzungen, Kohlenstoff-Einlagerung in Zwischengitterplätzen, Eigenspannungen, usw.

Die HT-XRD Methode ist eine sehr wichtige Methode zur Untersuchung metallkundlicher Vorgänge im Festkörper. Diese Untersuchungen sind auch essentiell für die Gewinnung von Materialdaten für die CALPHAD Methode, welche in **Kapitel 5.4** beschrieben ist.

Mittels HT-XRD wurde bereits die peritektische Phasenumwandlung in den Supraleitern Bi-2212 ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ) [152] und YBCO ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) [153] in einem Temperaturbereich bis  $\sim 1.100^\circ\text{C}$  untersucht. Untersuchungen der peritektische Phasenumwandlung in Stählen sind bis dato nicht bekannt. Primär sind bei Stählen nur Festkörperuntersuchungen publiziert und keine über das Zweiphasengebiet Fest-Flüssig. Diesbezüglich dürften die Anforderungen an den Hochtemperaturbereich bei Stählen derzeit limitiert sein, zumal HT-XRD Untersuchungen von metallischen Schmelzen prinzipiell möglich sind, wie die Untersuchungen von Montanari, R. [154] und Jost, S. *et. al.* [155] zeigen. **Abbildung 4-32** zeigt links HT-XRD Diffraktogramme bei unterschiedlichen Temperaturen und rechts den daraus konstruierten Temperatur-Phasenanteilsverlauf, wobei bei 494 K der Schmelzpunkt von Selen liegt. Untersucht wurde dabei eine quaternäre Cu-In-Al-Se Legierung, die als Verbindungshalbleiter für Si-Dünnschicht-Solarzellen verwendet wird.



**Abbildung 4-32:** HT-XRD Messung der Phasenumwandlungen einer Cu-In-Al-Se Legierung [155].

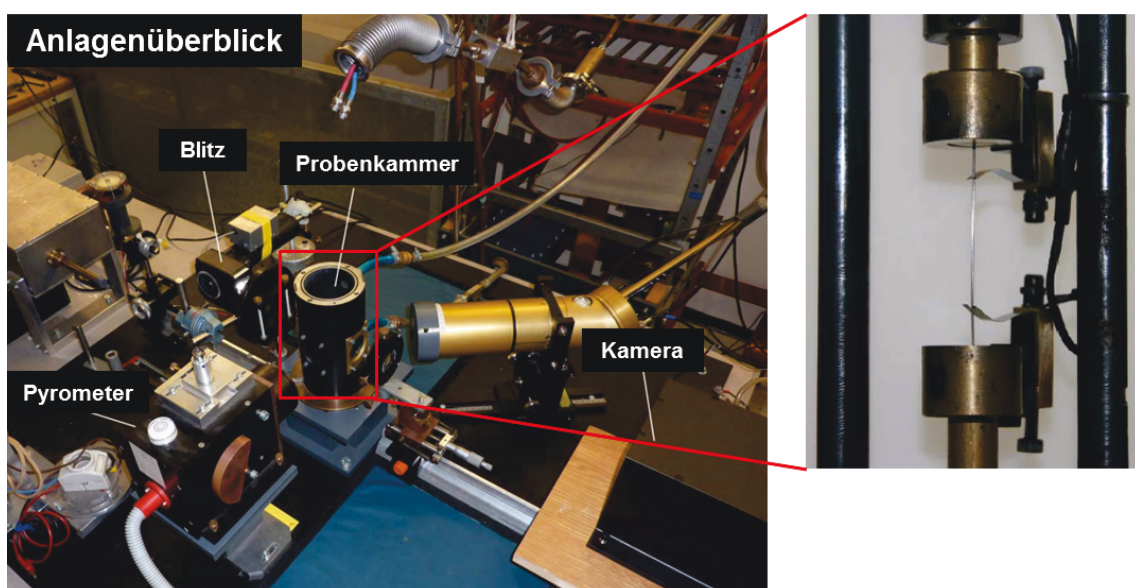
Das Potential der Thermo-Kristallstrukturanalyse (z.B. HT-XRD Messungen), im Vergleich zu HT-LSCM, DTA/DSC und DIL Messungen, liegt in der direkten Bestimmung und Unterscheidung der beiden Hochtemperaturphasen Austenit (kfz) und  $\delta$ -Ferrit (krz) anhand deren eindeutigen Röntgenbeugungspeaks (Nachweisgrenze: 0,5-1% Phasenanteil). Auch wenn es aus gerätetechnischen Gründen eventuell nicht möglich ist mittels HT-XRD das Zweiphasengebiet Fest-Flüssig zu vermessen, so lässt sich theoretisch mit dieser Methode jeder peritektische Stahl zwischen  $c_A$  und  $c_B$  durch die Bestimmung eines  $\gamma+\delta$ -Gefüges eindeutig erkennen, Somit ermöglich diese Methode die Bestimmung von Fe-C-Phasendiagrammen bis zur  $T_{\text{Solid}}$  u.  $T_{\text{Perit}}$ , vergleichbar wie die in **Kapitel 6.2** beschriebenen DIL-Untersuchungen.

### 4.3.8 Sonderverfahren & kombinierte Verfahren

Unter Sonderverfahren und kombinierten Verfahren werden ausgewählte thermoanalytische Hochtemperatur-Methoden vorgestellt, mit denen es prinzipiell möglich ist Fe-C-Phasendiagramme im Bereich der  $\gamma \rightarrow \delta$ -Umwandlung zu erstellen. Die vorgestellten Methoden sind beispielhaft ausgewählt und stellen keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Auch sind zu diesen Methoden bis dato keine Publikationen über die Messung der peritektischen Phasenumwandlung bekannt. Jedoch zeigen die folgenden drei Methoden Potential zur Untersuchung von peritektischen Stählen auf.

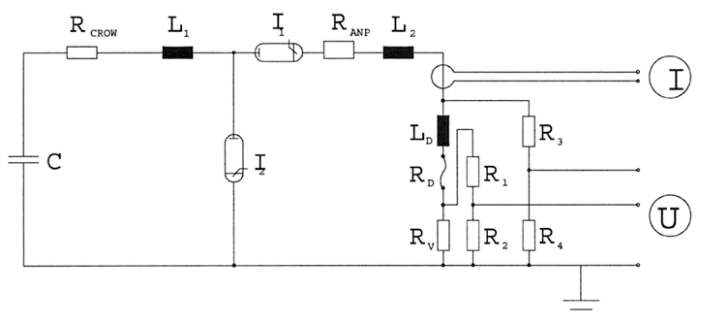
- **Thermoelektrometrie (ohmsches Pulsheizen)**

Bei der Thermoelektrometrie wird die Änderung einer elektrischen Eigenschaft einer Probe gemessen, während diese einer Temperaturänderung unterworfen ist. Diese thermoanalytische Methode kann ebenfalls für die Erstellung von Phasendiagrammen verwendet werden und wird beim ohmschen Pulsheizen eingesetzt. Dabei handelt es sich um ein Sonderverfahren, welches unter anderem auf der TU Graz, am Institut für Experimentalphysik, verwendet und weiterentwickelt wurde und ausführlich in der Dissertation Kaschnitz, E. [156] und der Diplomarbeit Seifert, A. [157] beschrieben ist. **Abbildung 4-33** zeigt den Anlagenüberblick und **Abbildung 4-34** das Prinzipschaltbild des Entladungskreises einer ohmschen Pulsheizanlage. Als Probe werden Drahtstücke mit einem Durchmesser von 0,8mm und einer Länge von 50mm verwendet.



**Abbildung 4-33:** Ohmsche Pulsheizanlage auf der TU Graz [160].

**Prinzipschaltbild des Entladungskreises**



C	Kondensatorbank 500 $\mu$ F
$R_{CROW}$	Kurzschlusswiderstand
$R_{ANP}$	Anpasswiderstand
$L_{1,2}$	Induktivität ca. 1 $\mu$ H
$I_1$	Entladeignitron
$I_2$	Kurzschlussignitron
$L_D$	Induktivität der Probe
$R_D$	Widerstand der Probe
$R_V$	Widerstand des Entladegefäßes
$R_{1-4}$	Spannungsteilerwiderstände

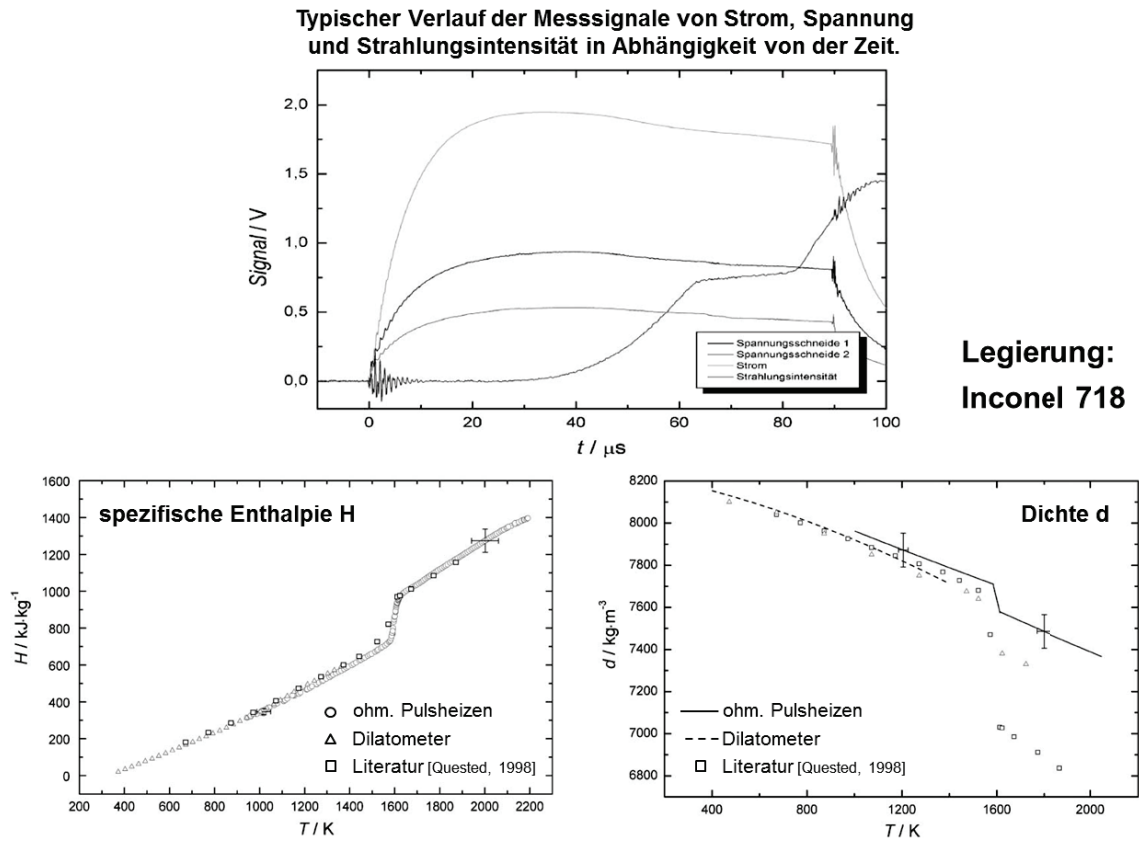
**Abbildung 4-34:** Prinzipschaltbild des Entladungskreises [157].

Beim Pulsheizen wird die Probe in einem Hochspannungsentladungskreis durch einen annähernd rechteckförmigen Stromimpuls innerhalb von 60  $\mu$ s, d.h. mit einer Aufheizrate von bis zu  $10^8$  K/s, bis weit in die flüssige Phase aufgeheizt. Für diese kurze Zeitdauer behält die Probe durch die Trägheit ihre Zylinderform während des Schmelzens und in der flüssigen Phase bei. Folgende Messgrößen werden im sub- $\mu$ s Bereich zeitlich hochaufgelöst gemessen [158, 159, 160]:

- der Spannungsabfall entlang eines definierten Bereichs des Drahts,
- der Strom durch die Probe,
- die Strahlungstemperatur der Drahtoberfläche mit einem Pyrometer,
- sowie die radiale Expansion des Drahtes mit einer Hochgeschwindigkeits-CCD-Kamera.

Aus diesen gemessenen Rohdaten können gleichzeitig die spezifische Enthalpie, Dichte, elektrischer Widerstand, Temperaturleitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit und der spektrale Emissionskoeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur für den festen und flüssigen Zustand bis zu über 2.100°C bestimmt werden. **Abbildung 4-35** zeigt exemplarisch den Verlauf der Messsignale Spannung, Strom und Strahlungsintensität beim ohmschen Pulsheizen und die daraus ermittelten thermophysikalischen Daten der Ni-Basislegierung Inconel 718 [145]. Die Untersuchung zeigt auch die gute Übereinstimmung der gemessenen Enthalpiedaten mit DSC-Messungen und der Dichtedaten mit vergleichbaren DIL-Messungen. Aufgrund der Bestimmung der Enthalpie und Dichtedaten bis in den flüssigen Bereich ist dieser Methode auch ein entsprechendes Potential zur Untersuchung von peritektischen Stählen zuzuschreiben.

Da jedoch noch keine entsprechenden Untersuchungen publiziert wurden, ist es fraglich, ob auch die Messauflösung ausreichend genau ist, um kleine Enthalpieänderungen und die  $\gamma \rightarrow \delta$ -Umwandlung sicher zu detektieren.



**Abbildung 4-35:** Verlauf der Messsignal beim ohmschen Pulsheizen und die daraus ermittelten thermophysikalischen Daten der Legierung Inconel 718 [159].

• **DSC + TOA**

Die simultane Durchführung der beiden Methoden DSC und TOA ist eine sinnvolle Kombination, da die alleinige DSC-Messung bei unbekanntem System oft noch keine ausreichende Information über die tatsächlich ablaufenden Phasenumwandlungen liefert. **Abbildung 4-36** zeigt schematisch den Aufbau einer Anlage, die sowohl eine DSC-Mikroskopie, als auch eine klassische Thermomikroskopie ermöglicht.

Ein Vorteil der simultanen Durchführung soll besonders beim Bestimmen von niedrigschmelzenden Phasen liegen, da sich diese mittels der TOA besser detektieren lassen, als deren geringe Wärmeänderung im DSC-Signal. Die Kombination beider Methoden ergänzt sich gut und kann deutlich bei der Interpretation der Ergebnisse helfen. Auch wenn DSC + TOA Systeme Potential zur Untersuchung von peritektischen Stählen bieten, sind keine verfügbaren Systeme für den notwendigen Temperaturbereich bekannt. Diesbezüglich interessant wäre eine DSC + HT-LSCM Kombination für den Hochtemperaturbereich [126,149,161].

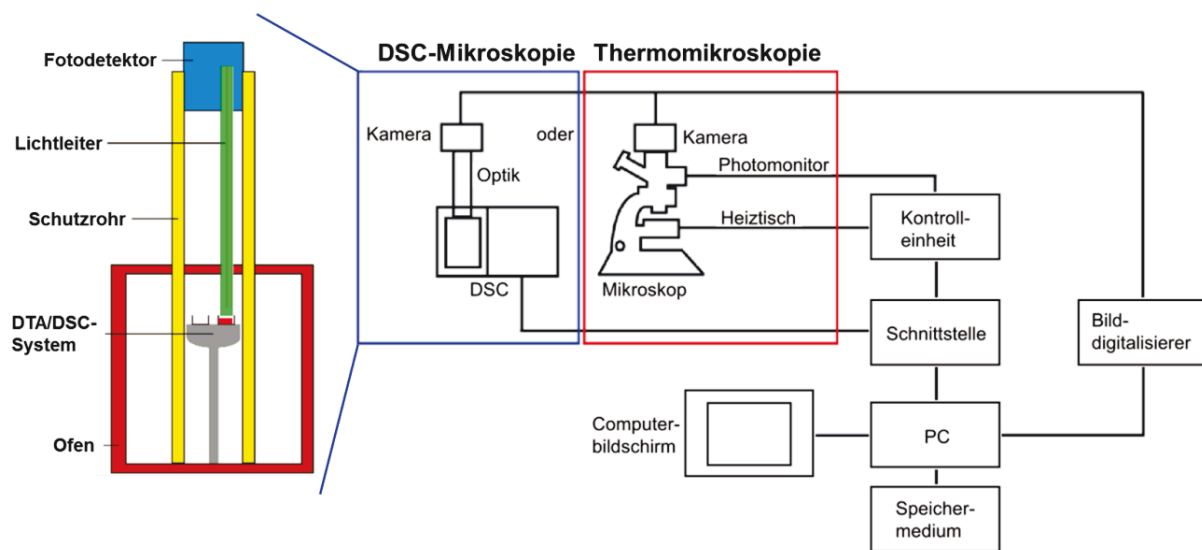


Abbildung 4-36: DSC-Mikroskopie und Heiztisch-Mikroskopie (schematisch) [149,161].

#### • DSC + XRD

Auch wenn DSC und TOA Analysen (einzeln, oder simultan) peritektische Stähle aufgrund dessen Aufschmelzverhaltens eindeutig identifizieren können, so besteht bei unbekanntem Legierungen ein Defizit bei der gesicherten Bestimmung der tatsächlich vorliegenden Phasen im Festen. Dies kann die Erstellung von vollständigen Phasendiagrammen deutlich erschweren. Nur XRD Messungen erlauben eine direkte qualitative und quantitative Phasenanalyse. Dementsprechend besteht eine große Motivation diese beiden thermo-analytische Methoden simultan zu verbinden, um dessen beiden Vorteile zu vereinen.

Abbildung 4-37 zeigt ein DSC – XRD System der japanischen Firma Rigaku, welche solche Anlagen für Temperaturen bis ca. 600°C herstellt. Einer besonderen Bedeutung kommt dabei dem „Fenster“ zu, welches eine hohe Transparenz für Röntgenstrahlen, einen niedrigen Streukoeffizient mit wenig Bragg-Reflexionen, sowie eine gute Wärmeleitfähigkeit und Temperaturbeständigkeit mit der entsprechenden Gas-/Vakuumdichtheit aufweisen muss. Derartige simultane Anlagen werden hauptsächlich für die pharmazeutische Industrie verwendet. Untersuchungen von Metallen und Stählen sowie Höchsttemperaturuntersuchungen sind bis dato nicht bekannt.

Da sich die DSC mit der XRD Methode ideal ergänzt, werden kombinierte Messungen auch für viele Metalle immer beliebter. Der übliche Ablauf dabei ist die separate Durchführung der beiden Methoden. Jedoch kann dieser Ansatz auch zu Problemen bei der Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen führen (unterschiedliche Temperaturfelder, Zeitkonstanten, thermische Widerstände...). Diese Probleme werden am besten durch die simultane Durchführung von DSC und XRD Messungen an ein und derselben Probe behoben [162, 163, 164].

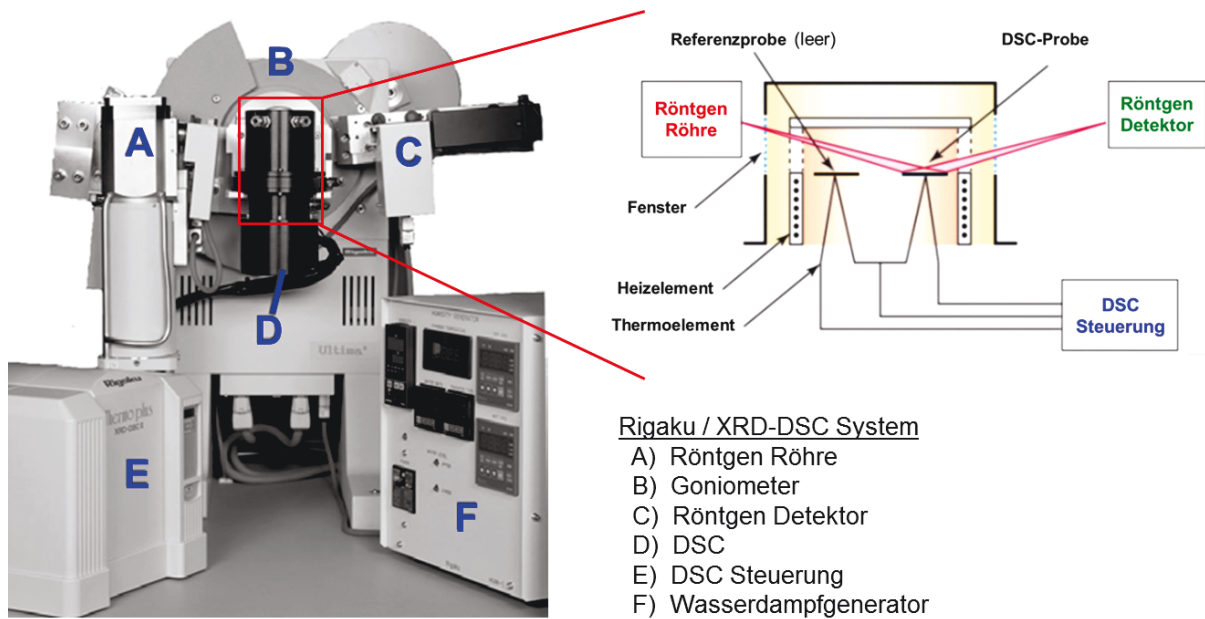


Abbildung 4-37: Rigaku / XRD-DSC System [164].



## 4.4 Eintauch- und Abguss-Erstarrungsexperimente

Diese Methoden verfolgen als Ziel das Verhalten von peritektischen Stählen beim Stranggießen von Stahl nachzustellen. Der Anspruch an die Laborversuche ist dabei, wie folgt:

- Nachbildung der Anfangserstarrung von peritektischen Stählen im Laborversuch, um somit partiell die typischen Prozessphänomene beim Stranggießen von Stahl, wie in **Kapitel 3.1** beschrieben, gezielt untersuchen und verstehen zu können.
- Kontrollierte und reproduzierbare Laborversuche mit definierten Randbedingungen, die hinsichtlich der Wärmeabfuhr, der Erstarrungsgeschwindigkeit, einer gerichteten dendritischen Erstarrung und der Primärgefügeausbildung vergleichbar mit der Anfangserstarrung in der Stranggusskokille sind. Der Fokus der Untersuchung liegt in der Messung von:
  - erhöhten Temperaturschwankungen u. erniedrigten Wärmeabfuhr in der Kokille,
  - einer ungleichmäßigen Erstarrung bzw. eines Schalenwachstums,
  - eines erhöhten Schrumpf- bzw. Kontraktionsverhaltens, sowie
  - einer verstärkten Rissanfälligkeit während der Anfangserstarrung.

Durch die Nachbildung und Messung dieser Phänomene im Labor, ist auf ein „peritektisches Betriebsverhalten“ der untersuchten (neuen) Legierung im Stranggießprozess zu schließen (= praktischer Beweis). Es besteht somit die Motivation, die untersuchten Stähle aufgrund des Erstarrungsverhaltens hinsichtlich der charakteristischen Punkte  $c_A$ ,  $c_B$  und  $c_C$ , wie in **Tabelle 2-4** zusammengestellt, zu kategorisieren.

Die in den Unterkapiteln beschriebenen Eintauch- und Abguss-Erstarrungsexperimente lassen sich in folgende drei Versuchsarten einteilen:

- Dipping-Tests (= einfacher Eintauchversuch)
- SSCC Versuche (= Eintauchversuch mit Kontraktionskraft- oder Wegmessung)
- Abguss Verfahren (= diverse individuelle Abguss-Erstarrungsexperimente)

Vor der eigentlichen Beschreibung der unterschiedlichen Experimente im Detail werden deren Potentiale und Defizite zusammengestellt betrachtet.

Das große Potential der Erstarrungsexperimente liegt in der Möglichkeit zur Untersuchung der Anfangserstarrung von Stählen mit kontrollierten und reproduzierbaren Laborversuchen. Dies erfolgt unter vereinfachten, jedoch vergleichbaren Randbedingungen wie beim industriellen Stranggießverfahren. Damit ist es erstmals möglich, Prozessphänomene, wie in **Kapitel 3.1** beschrieben, im Labor nachzustellen. So zeigen peritektische Stähle im Laborversuch ebenfalls eine ungleichmäßige Erstarrungsoberfläche und mittels instrumentierten Prüfkörpern wird auch deutlich eine erhöhte Temperaturschwankung und eine erniedrigte Wärmeabfuhr während der Erstarrung gemessen. Auch sind die im Labor erstarrten Schalen miteinander vergleichbar, wie z.B. die in **Abbildung 3-7** dargestellten Ausbruchsschalen. Vorteil der Erstarrungsexperimente im Labor ist somit die große Praxisnähe.

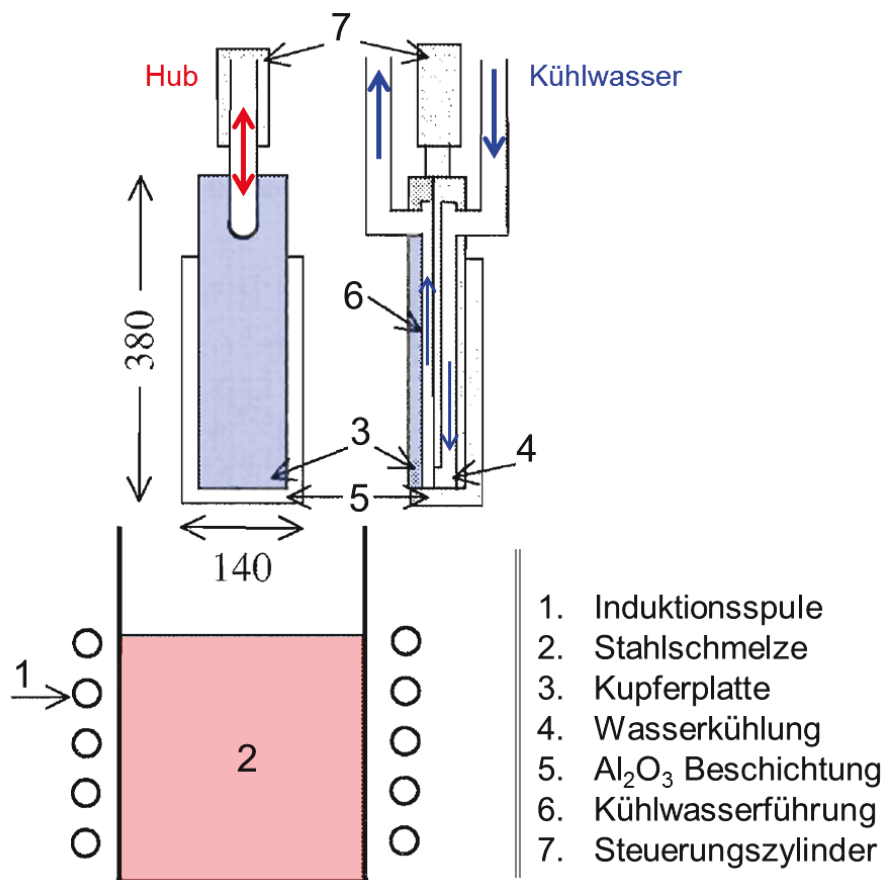
Einschränkungen und Nachteile der Erstarrungsexperimente sind:

- Die realen Vorgänge in der Stranggusskokille während des Gießprozesses sind sehr viel komplexer. So werden im Laborversuch die Kokillenoszillation, das Gießpulver, die Strömung in der Kokille, die Gießgeschwindigkeit und die mechanische Strangbelastung, die Kokillenkonzilität sowie der ferrostatische Druck nicht berücksichtigt.
- Ein vollständiges Schmelzlabor mit Induktionsöfen, eigener Analytik und Legierungsmanagement ist Grundvoraussetzung. Die Herstellung der zu untersuchenden Legierung (10kg bis über 250kg, je nach Versuchstyp) ist ein Hauptkostenfaktor.
- Das Treffen der zu untersuchenden Legierungslage ist aufgrund des Abbrandes (Oxidation der Schmelze) immer mit einer kleinen natürlichen Schwankung verbunden.
- Die Temperaturkontrolle der Schmelze während des Erstarrungsexperimentes ist oft schwierig und mit erhöhten Abweichungen verbunden.
- Die Vorgänge während der Erstarrung sind komplex und überlappen sich oft, sodass es oft schwer fällt, den reinen Einfluss der peritektischen Phasenumwandlung im Erstarrungsexperiment zu identifizieren. So können in seltenen Fällen auch nicht peritektische Legierungen durch andere Mechanismen ein „auffälliges“ Verhalten zeigen.
- Die Ergebnisse von Erstarrungsexperimenten können meistens nur interpretiert werden, wenn mehrere Versuche mit einer Legierungsvariation, z.B. höhere u. niedriger Kohlenstoffgehalte, durchgeführt werden. Die Versuche zeigen meist nur „Tendenzen“ auf und keine „scharfen Werte“ (= keine Ja/Nein-Kriterium).
- Die Ergebnisse liefern keine Informationen über die tatsächlichen Phasenumwandlungen und sind somit nur schwer für die in **Kapitel 5** beschriebenen mathematischen Methoden zu verwenden.

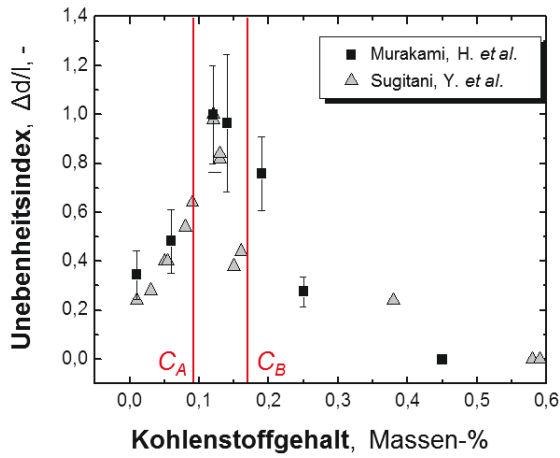
#### 4.4.1 Dipping-Tests

Eintauchversuche, sogenannte „Dipping-Tests“ wurden von Murakami, H. *et al.* [165,166] und Suzuki, M. *et al.* [167] entwickelt und stellen die einfachste Versuchsmethode an Erstarrungsexperimenten im Labor dar. **Abbildung 4-38** zeigt den verwendeten Versuchsaufbau, der aus einer wassergekühlten Kupferkokille besteht, die allseitig bis auf eine freie Längsseite mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschichtet ist. Mittels Steuerungszyylinder wird dieser Prüfkörper mit einer definierten Geschwindigkeit kontrolliert und für eine definierte Versuchszeit in die Stahlschmelze eingetaucht. Die Schmelze, die sich in einem offenen Induktionsofen befindet, erstarrt dabei auf der nicht beschichteten kalten Seite der Kupferkokille.

Bei diesem Versuch zeigen Legierungen, mit einer Zusammensetzung zwischen  $c_A$  und  $c_B$ , (= Bereich II) eine sehr ungleichmäßige Erstarrung, wie im Diagramm in **Abbildung 4-39** dargestellt ist. Der „Unebenheitsindex“, dessen Bestimmung in **Abbildung 4-40** visualisiert ist, ist durch das Verhältnis  $\Delta d/l$  definiert. Dabei ist  $\Delta d$  die Höhendifferenz der benachbarten Maxima und Minima auf der Schalenoberfläche und  $l$  ist der Abstand dieser beiden Punkte voneinander. Je unebener die erstarrte Schale, desto größer ist das Verhältnis  $\Delta d/l$ .



**Abbildung 4-38:** Grundsätzlicher Aufbau eines Dipping-Tests [167].



$$\frac{\overline{\Delta d}}{l} = \frac{\left(\sum_i^n \frac{|d_i - d_{i+1}|}{l_i}\right)}{n}$$

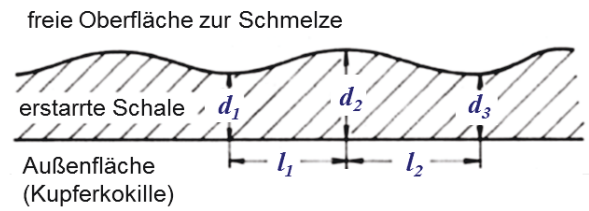


Abbildung 4-39(I): Einfluss des Kohlenstoffs auf die Unebenheit der Schalendicke [165].

Abbildung 4-40(r): Bestimmung des Unebenheitsindex [165].

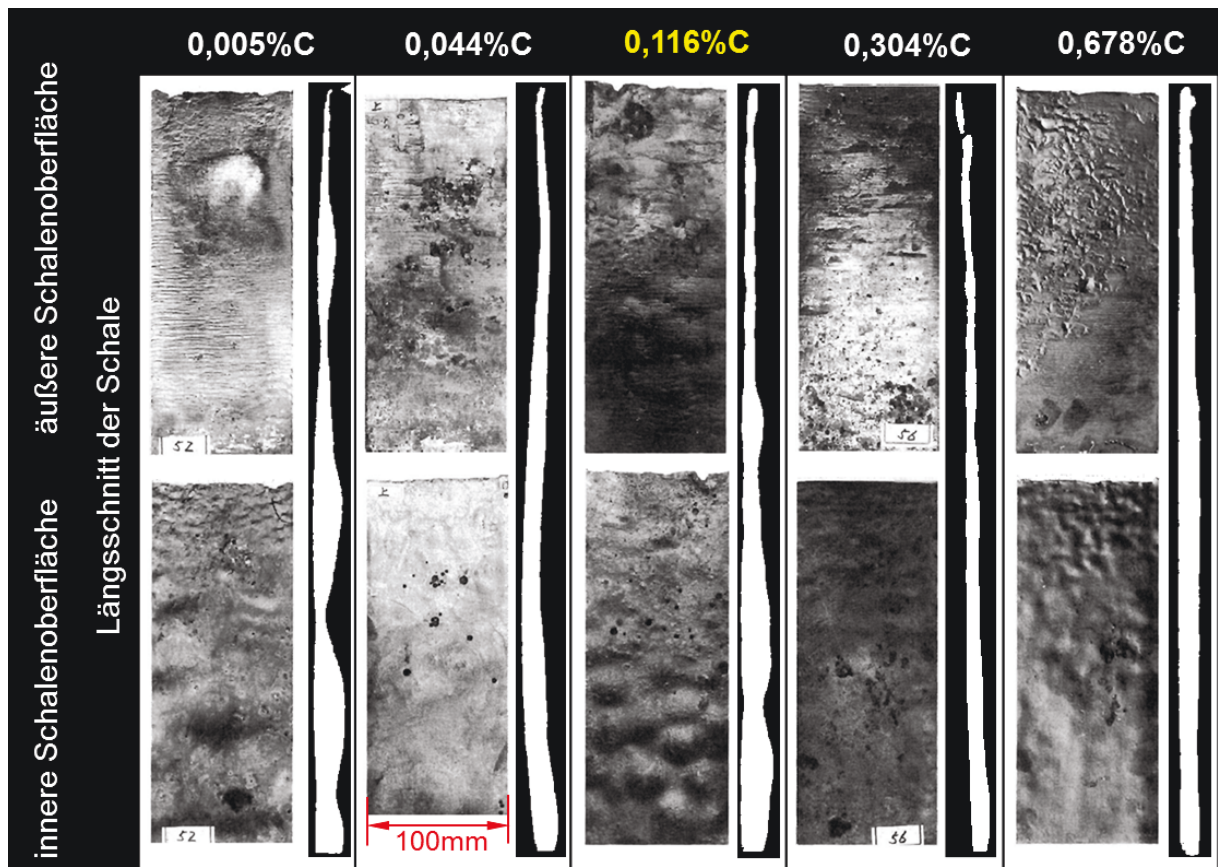


Abbildung 4-41: Typische Testergebnisse von Dipping-Tests in verschiedenen Ansichten von Stählen mit unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten [167].

**Abbildung 4-41** zeigt Versuchsergebnisse von Stählen mit unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten in verschiedenen Ansichten. Die Stähle mit 0,005%C (= ultra-low Carbon) und 0,116%C (=hyper-peritektisch) zeigen, leicht erkennbar, eine deutlich ungleichmäßige Erstarrung, die besonders gut in den Längsschnitten und an der inneren Schalenoberfläche erkennbar ist. Die Stähle mit 0,044, 0,304 und 0,678%C weisen hingegen eine relativ gleichmäßige Ausbildung der Schale auf. Die im Dipping-Test erzeugten Schalen, die bei kontrollierten Laborbedingungen erstarren, sind vergleichbar mit den Ausbruchsschalen des industriellen Stranggusses, welche in **Kapitel 3.1** beschrieben und in **Abbildung 3-7** dargestellt sind.

Das Potential der Dipping-Tests besteht in der Einfachheit des Versuchsaufbaus und dessen Auswertung. Auch zeigen die Erstarrungsversuche im Labor vergleichbare Schalen wie im Stranggussprozess mit denselben Phänomenen. Dipping-Tests eignen sich somit zur vereinfachten Untersuchung der Vorgänge während der Anfangserstarrung.

Einschränkungen und Nachteile der Dipping-Tests sind all jene, die zuvor im **Überkapitel 4.4** beschrieben wurden. Die Ergebnisse sind nie als „absolut“ zu betrachten, sondern immer nur innerhalb einer Legierungsvariation eines Legierungssystems als Vergleich. Die alleinige Untersuchung einer einzelnen Legierung liefert auch noch keine Aussage über das Erstarrungsverhalten. So zeigt sowohl der Stahl mit 0,116%C (=hyper-peritektisch) als auch der Stahl mit 0,005%C (=ultra-low Carbon) deutlich eine ungleichmäßige Erstarrung, dargestellt in **Abbildung 4-41**.

#### **4.4.2 SSCC-Versuche (Submerged Split Chill Contraction)**

Eine Weiterentwicklung der Dipping-Tests sind sogenannte SSCT- und SSCC-Versuche, bei denen ebenfalls ein Prüfkörper in die Schmelze eingetaucht und ein Erstarrungsexperiment durchgeführt wird. Da der zylindrische Prüfkörper aus zwei beweglichen Halbschalen besteht, ist es möglich in der Schmelze in-situ während der fortschreitenden Erstarrung die Kontraktionskraft, bzw. den -weg zu messen. Der SSCC-Versuch entstand aus dem SSCT-Versuch (Submerged Split Chill Tensile), der in Lausanne erfunden und in Leoben weiterentwickelt wurde. Der SSCT-Versuch ist ausführlich in den Dissertationen von Xia, G. [168] und Pierer, P. [100], sowie in der Habilitationen von Bernhard, C. [169] beschrieben und dient zur Ermittlung der mechanischen Hochtemperatureigenschaften, sowie zur Bestimmung der Rissanfälligkeit von Stählen. **Abbildung 4-42** und **Abbildung 4-43** zeigen den Aufbau der SSCC-Apparatur und des Prüfkörpers.

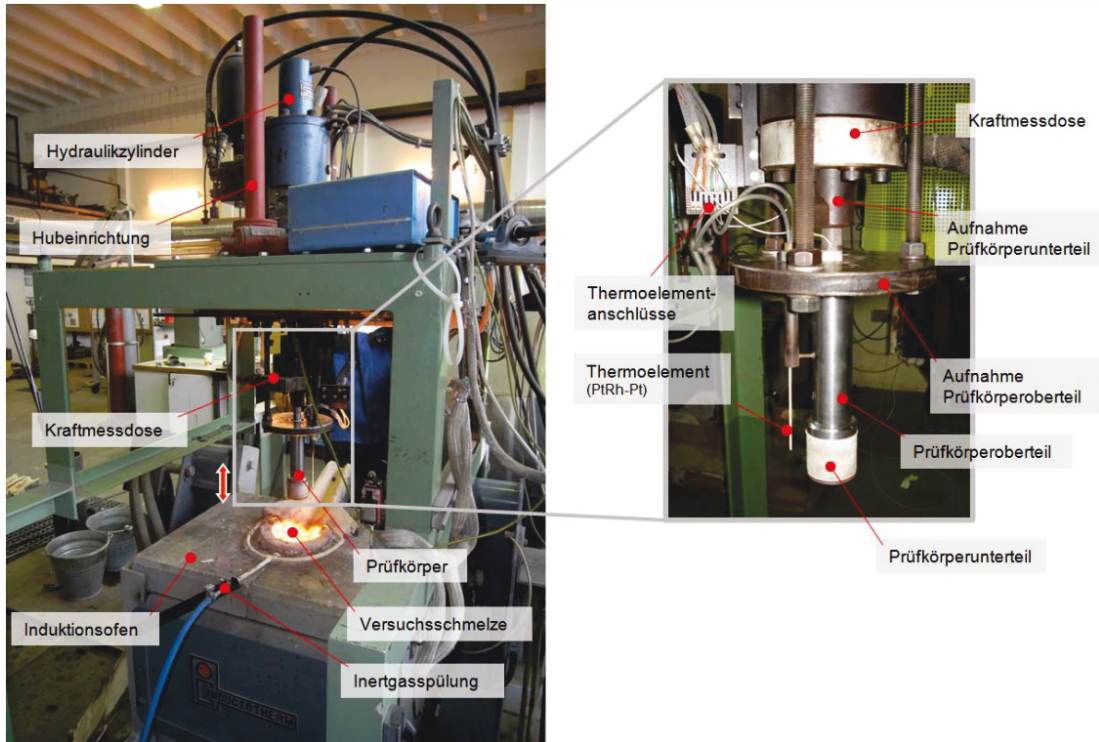


Abbildung 4-42: Apparativer Aufbau für SSCC- bzw. SSCT-Versuche [172].

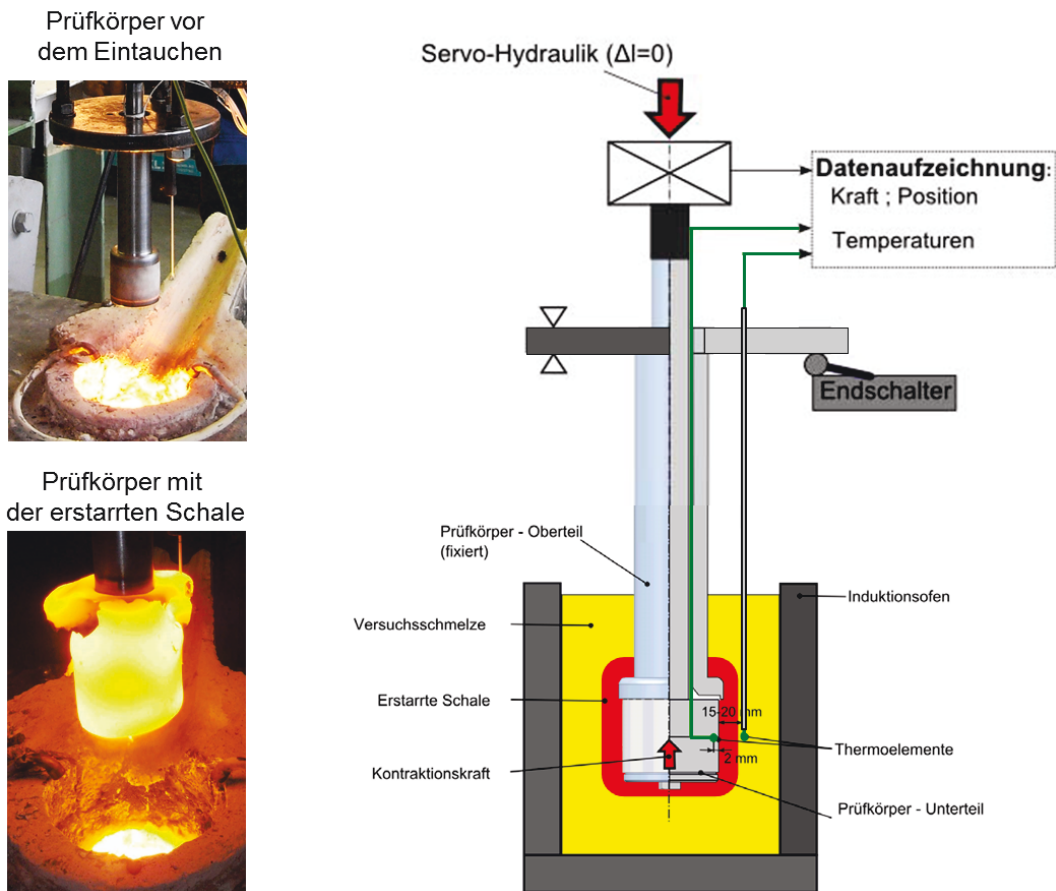
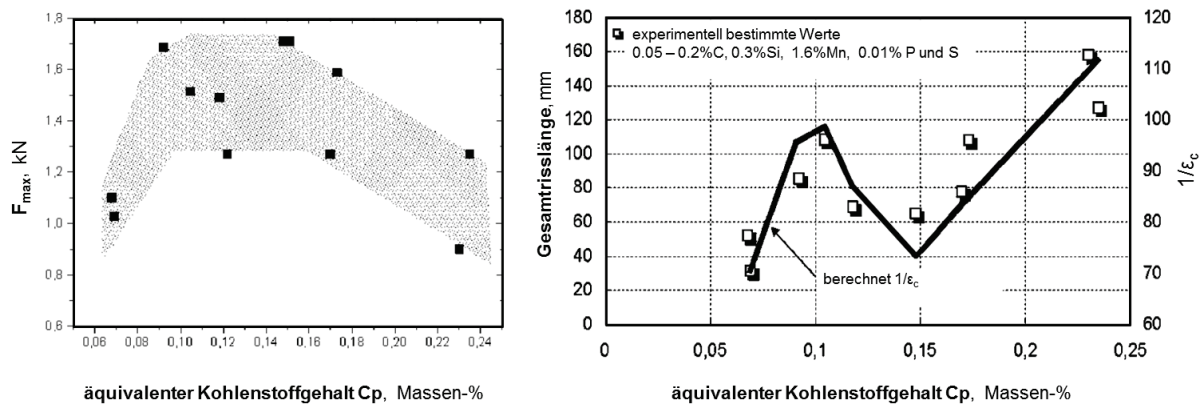


Abbildung 4-43: SSCC-Prüfkörper beim Versuch [172].

SSCC-Versuche wurden erstmals von Bernhard, C. und G. Xia [170] sowie von Pierer, P. und C. Bernhard [171] detailliert behandelt. Der genaue Versuchsaufbau, sowie Weiterentwicklungen des SSCC-Versuches sind in der Masterarbeit von Schneller, F. [172] behandelt.

Als Versuchsergebnis liefern SSCC-Versuche unmittelbar eine Aufzeichnung der Kontraktionskraft (kN) oder der Kontraktionslänge (mm) in Abhängigkeit der Erstarrungszeit (= des Schalenwachstums), sowie des Temperaturanstieges innerhalb des Prüfkörpers. Weiters ist die erstarrte Schale hinsichtlich der Ausbildung von Schädigungen wie Risse und/oder Einziehungen auszuwerten. So zeigten die in **Abbildung 4-44** dargestellten Untersuchungen von Bernhard, C. und G. Xia [170] deutlich ein Maximum der Kontraktionskraft [kN] bei Stählen zwischen  $c_A$  und  $c_B$  und ein Maximum der Gesamtrisslänge [mm] bei  $c_A$ .



**Abbildung 4-44:** Versuchsergebnisse von SSCC-Tests [170].

Das Potential von SSCC-Versuchen besteht in der Möglichkeit in-situ die Kontraktionskraft oder -länge während der Anfangserstarrung zu messen.

Einschränkungen und Nachteile der SSCC-Versuche sind all jene, die zuvor im **Überkapitel 4.4** beschrieben wurden. Ein besonderer Nachteil von SSCC-Versuchen liegt in deren Komplexität, beim Verständnis der Vorgänge während der Anfangserstarrung und der zum Teil gleichzeitigen Überlagerung von mehreren Phänomenen. Weiters ist ein großer Aufwand für die Versuchsauswertung, insbesondere für die Erstarrungsberechnung, sowie für die metallographische Bestimmung der Schädigungen der Schale zu berücksichtigen.

### 4.4.3 Abguss-Erstarrungsexperimente

Im Folgenden wird eine Auswahl von speziellen Abguss-Erstarrungsexperimenten kurz vorgestellt. Dabei handelt es sich um diverse Sonderverfahren, die alle das Ziel haben, die zu Beginn von **Kapitel 4.4** beschriebenen Ansprüche zu erfüllen und darauf basieren, dass die Schmelze in eine Versuchsanlage gegossen (= Abguss) wird und dort kontrolliert erstarrt.

- **Erstarrungsbox von Suzuki**

Der Erstarrungsversuch von Suzuki, M. *et al.* [173] ist ein kombinierter Versuch, bei dem während der Erstarrung die Kontraktion und die Wärmeabfuhr gemessen werden. Nach der Erstarrung werden die Oberflächenunebenheiten der erstarrten Schale bestimmt. Der Versuch beginnt mit dem Abguss von ca. 9kg Schmelze mit einer Überhitzung von  $70 \pm 10^\circ\text{C}$  in die 200x200x50mm große Box, dargestellt in **Abbildung 4-45 (I)**. Die Schrumpfung während der Erstarrung wird erfasst über miteingegossene Bornietried-Stäbe, welche die Kontraktion zu den Wegnehmern übertragen. Die Bestimmung der Längenänderung erfolgt dabei auf  $\pm 0,01\text{mm}$  genau. Die Messung der Wärmestromdichte erfolgt durch eine Instrumentierung der Kupferkokille mit 12 Thermoelementen an unterschiedlichen Positionen (3 bis 8mm unterhalb der Oberfläche).

**Abbildung 4-45 (r)** zeigt Kontraktionsmessungen bei unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten, wobei der peritektische Stahl mit 0,126%C die höchste Schrumpfrate während der 2-3 Sekunde aufweist. **Abbildung 4-46 (I)** veranschaulicht die Erniedrigung der Wärmeabfuhr bei peritektischen Stählen (= zwischen  $c_A$  und  $c_B$ ) um ca. -40%. Die Ausbildung von Oberflächenunebenheiten der erstarrten Probe und somit eines Luftspaltes zwischen Kokille und erstarrter Schale ist in **Abbildung 4-46 (r)** dargestellt, wobei das Maximum wiederum im peritektischen Bereich liegt. Extra zu erwähnen ist der erhöhte Luftspalt bei niedrigsten Kohlenstoffgehalt, der ebenfalls durch die  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung bei tieferen Temperaturen entsteht und somit nicht die Anfangserstarrung und die Wärmeabfuhr beeinflusst.



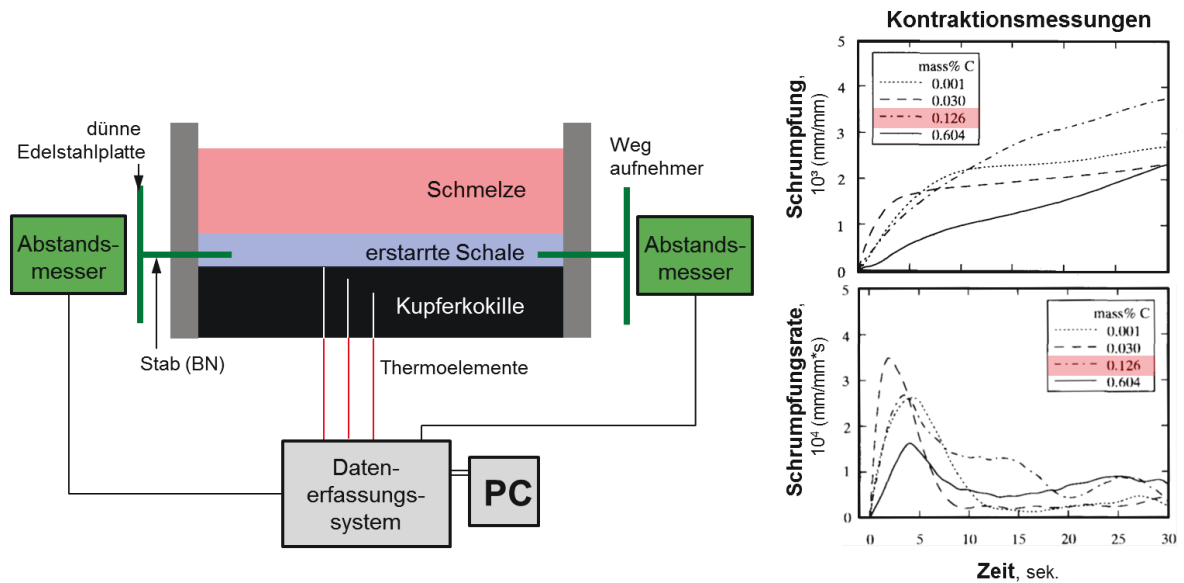


Abbildung 4-45: Erstarrungsbox von Suzuki und Kontraktionsmessungen bei unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten [173].

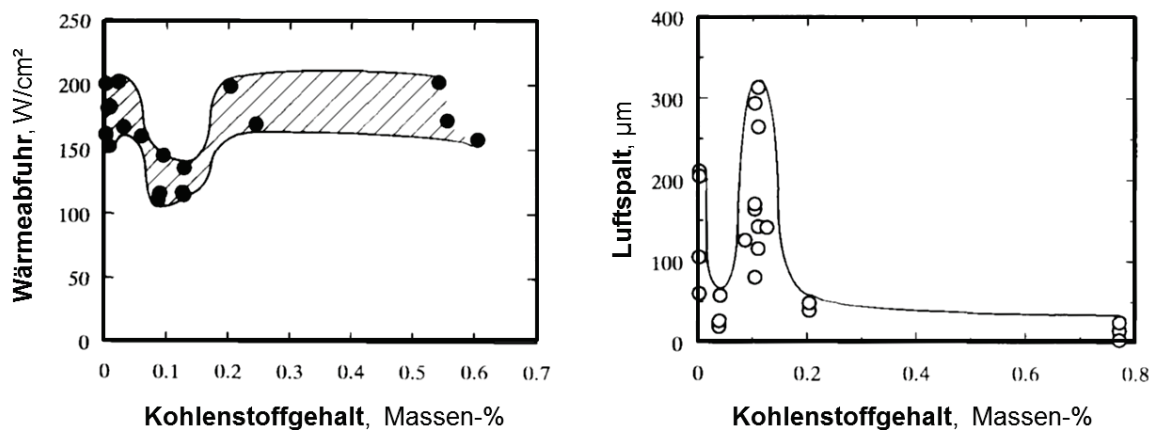


Abbildung 4-46: Einfluss des Kohlenstoffgehaltes auf die Wärmeabfuhr in der Kokille (I), sowie der Ausbildung von Oberflächenunebenheiten der erstarrten Probe (r) [173].

- **Erstarrungsbox von El-Bealy**

Der Erstarrungsversuch von El-Bealy, M. und H. Fredriksson [174] erfolgt in einer speziellen Box mit einer senkrechten Luft-Wasser gekühlte Kupferplatte, wie in **Abbildung 4-47** dargestellt ist. Dabei werden mehrere Thermoelemente in unterschiedlichen Abständen in die Schale eingegossen. In Abhängigkeit mit der chemischen Zusammensetzung der Schmelze und des Kühlprogramms werden die Wärmeabfuhr und der Wärmeübergangskoeffizient ( $W/m^2K$ ) bestimmt. Dadurch werden Rückschlüsse auf das Umwandlungsverhalten gewonnen.

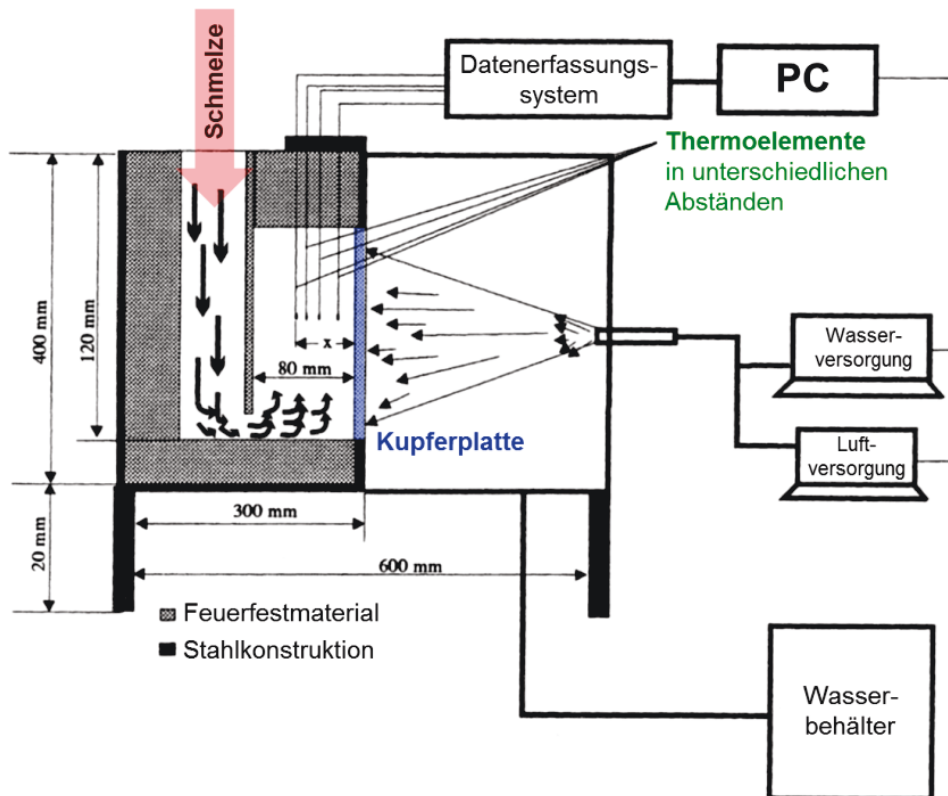


Abbildung 4-47: Erstarrungsbox von El-Bealy [174].

- **Ausfließversuche von Sugitani**

Sugitani, Y. und M. Nakamura [175,176] führten sogenannte „Ausfließversuche“ durch, die als Probe eine erstarrte Schale erzeugen, die vergleichbar mit einer Ausbruchsschale beim Strangguss ist. **Abbildung 4-48 (I)** zeigt den Versuchsaufbau, bei dem über ein Gießrohr die Schmelze in eine Kokille gegossen wird. Die instrumentierte Kokille besteht auf einer Breitseite aus einer wassergekühlten Kupferplatte und ist auf den anderen Seiten mit Sand und Feuerfestmaterials ausgekleidet. Sobald die Kokille mit Schmelze gefüllt ist, beginnt die Erstarrung an allen Seiten, bevorzugt jedoch auf der wassergekühlten Kupferplatte. Nach einer definierten Erstarrungszeit wird die Kokille über eine Bodenöffnung entleert und es bleibt, wie in **Abbildung 4-48 (r)** dargestellt, eine Schale übrig.

Diese „Ausfließschale“ ist vergleichbar mit einer Ausbruchsschale beim Strangguss, siehe **Abbildung 3-7**, wo ebenfalls nach einer partiellen Erstarrung die Schmelze ausfließt. Die so gewonnenen „Ausfließschale“ zeigen bei peritektischen Stählen (= zwischen  $c_A$  und  $c_B$ ) ein deutliches Maximum an Unebenheiten, wie in **Abbildung 4-49** dargestellt.

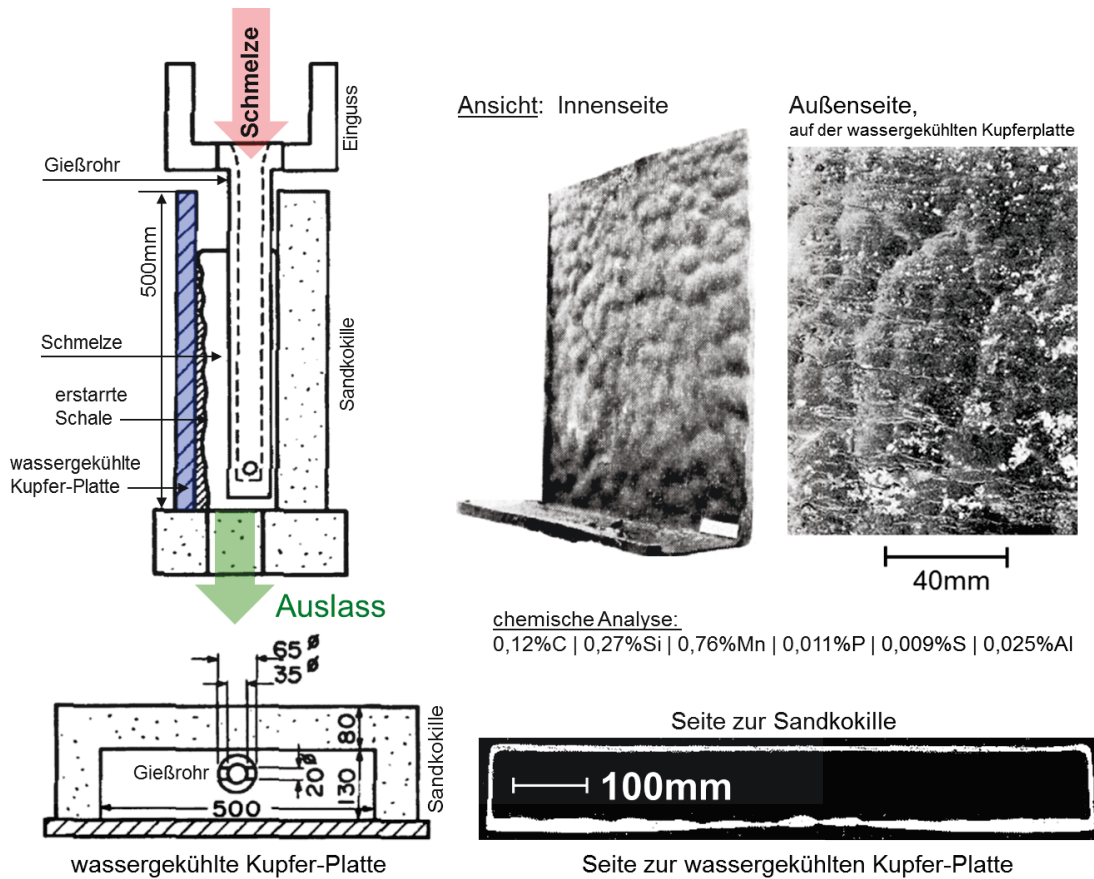


Abbildung 4-48: Apparativer Aufbau der Auslaufversuche im Auf- und Grundriss (l), sowie die erstarre Schale eines peritektischen Stahles (r) [175].

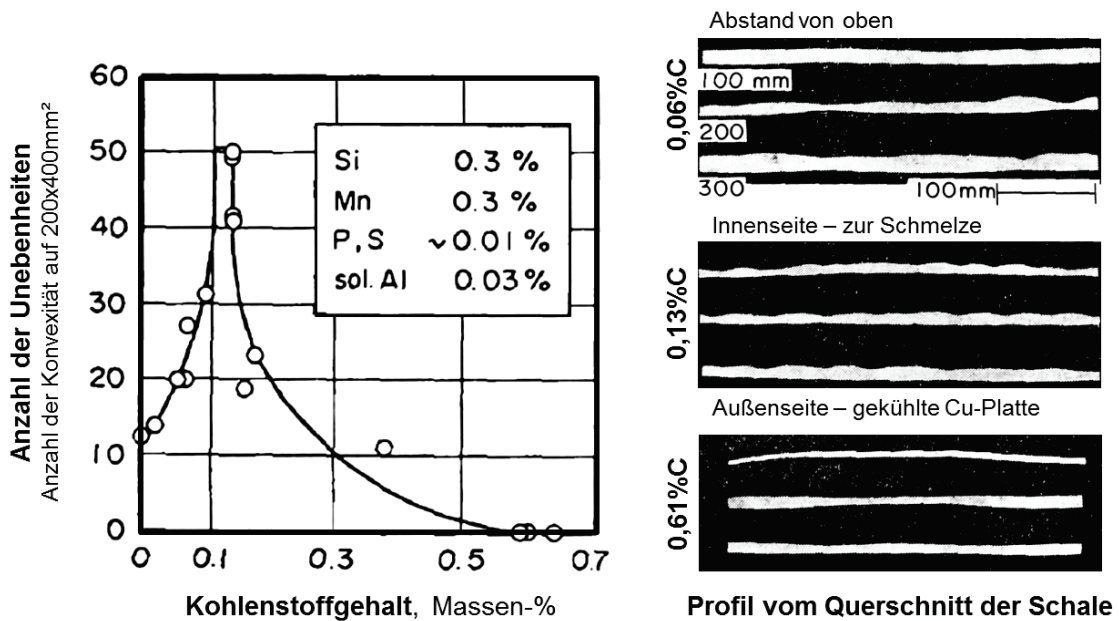
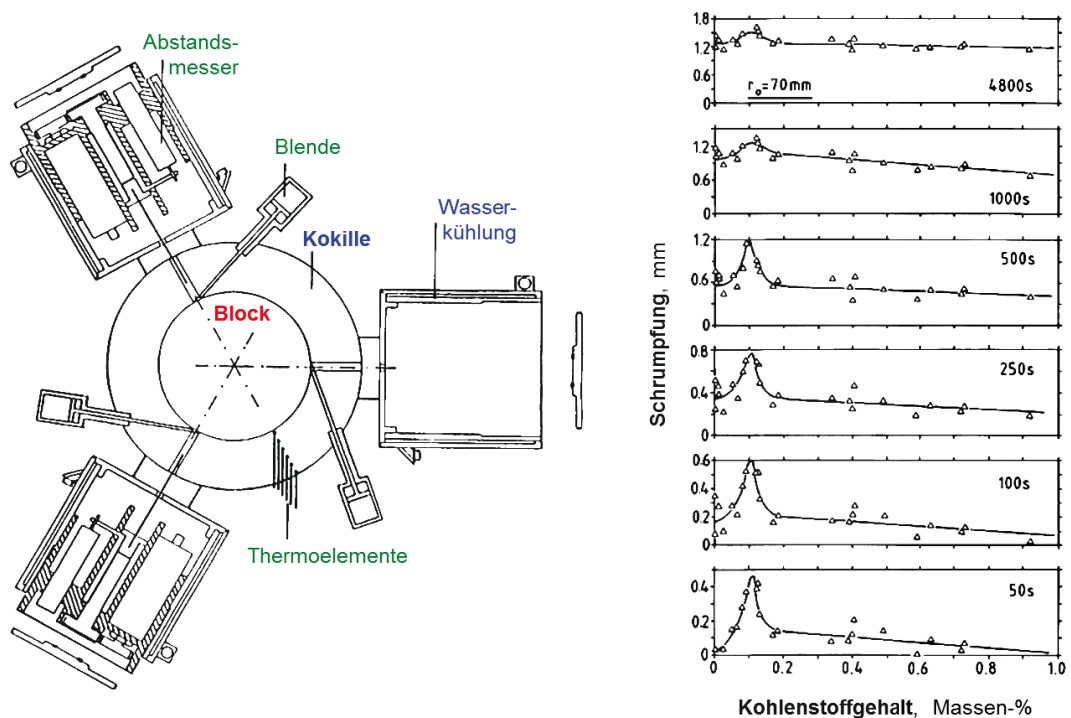


Abbildung 4-49: Unebenheiten in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts [175].

- **Schwindungsversuche an Rundblöcken von Harste**

Harste, K. [177] führte in seiner Dissertation Schwindungsversuche an Rundblöcken mit unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten in einer kleinen Kokille durch. **Abbildung 4-50 (l)** zeigt die Versuchsanordnung, bei der die Gussblöcke (L= 470mm, D= 140mm) frei schwinden können und zeitabhängig über Wegabnehmer und Thermolemente die Veränderungen aufgezeichnet werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, dargestellt in **Abbildung 4-50 (r)**, zeigen deutlich die doppelt so hohe Kontraktion im peritektischen Bereich (= zwischen  $c_A$  und  $c_B$ ), im Gegensatz zu kleineren oder größeren Kohlenstoffgehalten.

Diese starke Kontraktion von peritektischen Legierungen wird vor allem während der Angangserstarrung (~der ersten 100 Sekunden) deutlich und gleicht sich dann mit zunehmender Abkühlzeit (Versuchszeit bis zu 80 Minuten) aus. Diese Messergebnisse von Harste, K. [177] zeigen vergleichbare Ergebnisse wie die Berechnungen der thermischen Kontraktion für ausgewählte  $\Delta T$  in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehaltes von Jabloka, A. [27], ersichtlich in **Abbildung 2-11**. Dieses Experiment ist somit auch ein eindrucksvoller Beweis, wie die peritektische Phasenumwandlung die Angangserstarrung und somit das Prozessverhalten beeinflusst, jedoch, sofern keine Schädigungen aufgetreten sind, sich nicht auf das Verhalten des kalten Produkts (= Block) auswirkt.



**Abbildung 4-50:** Versuchsanordnung (l) und die Gussblockschrumpfung in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt zu verschiedene Zeiten (r) [177].

## 4.5 Zusammenfassung und Gewichtung der Labormethoden

Eine ausführliche Zusammenfassung der verschiedenen experimentellen Methoden, sowie deren Vor- und Nachteile sind in **Tabelle 4-4** zusammengestellt. Die Einteilung der unterschiedlichen Labormethoden erfolgt dabei gemäß der Zusammenstellung von **Tabelle 4-1**. Entsprechend der Fragestellung dieser Arbeit und dem Wunsch möglichst umfangreiche thermodynamische Daten über den Legierungseinfluss auf das Fe-C System zu messen, ergibt sich folgendes Anforderungsprofil an eine „ideale Labormethode“:

- Peritektische Stähle zwischen  $c_A$  und  $c_B$  sollen durch ein signifikantes Messsignal eindeutig zu identifizieren sein.
- Bestimmung möglichst aller Phasenumwandlungstemperaturen im Gleichgewicht, d.h. von  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}$ ,  $T_{\gamma \rightarrow \delta}$ ,  $T_{\text{Solid}}$ ,  $T_{\text{Perit}}$ ,  $T_{\text{Liquid}}$ . Somit auch Bestimmung der vier unterschiedlichen Umwandlungscharakteristika und der Lage hinsichtlich der charakteristischen Punkte  $c_A$ ,  $c_B$  und  $c_C$ , wie in **Tabelle 2-4** definiert.
- Möglichst einfache, bewährte und bekannte Methode, die kommerziell für Temperaturen bis  $1.550^\circ\text{C}$  ( $> T_{\text{Liquid}}$ ) erwerbbar ist.
- Eine Methode, bei der eine Stahlprobe beim ersten Mal Aufschmelzen (Risikominimierung  $\rightarrow$  Gefahr des Abbrandes) direkt untersucht werden kann, und es nicht notwendig ist, aufwändig eine Schmelze in einem Schmelzlabor zu erstellen.
- Die Handhabung der Versuche, sowie deren Auswertung soll möglichst standardisierbar und automatisierbar sein und mit einem geringen Personaleinsatz funktionieren.

Entsprechend diesen Anforderungen kommen nur „indirekte Labormethoden“ in Frage, deren Schwerpunkt die Erstellung von Gleichgewichtsphasendiagrammen ist. Den Anspruch möglichst viele Hochtemperaturphasenumwandlungen mit einer ausreichenden Genauigkeit zu messen, trifft für folgende kommerziell gut verfügbare Methoden zu: DTA, DSC, DIL und XRD. Die einzige Methode, die in der Literatur explizit beschrieben ist - zur „*Untersuchung der Wirkung von Legierungselementen auf die peritektische Phasenumwandlung in Stählen*“ - ist die DTA-Methode. Legierungen mit einer peritektischen Phasenumwandlung, die mit einem Enthalpiesprung einhergeht, zeigen im DTA-Signal einen signifikanten Peak. Gemäß den Erkenntnissen der Literatur, ist die DTA und deren Weiterentwicklung die DSC, eindeutig die Methode, mit dem größten Potential. Basierend auf dieser Literaturarbeit wird in **Kapitel 6** eine praktische Evaluierung der Methoden DTA, DSC, DIL und HT-LSCM durchgeführt.

Tabelle 4-4: Zusammenfassung, sowie Vor- und Nachteile der verschiedenen Methoden.

Methode		Messprinzip	Vorteile	Nachteil	Bewertung / Potential
Direkte Methode	HT-LSCM	Visuelle Beobachtung der Phasenumwandlungen und der Erstarrung, wobei zur Bilderzeugung ein blauer Laser verwendet wird, dessen Wellenlänge außerhalb des Spektrums der Eigenstrahlung der Stahlprobe liegt.	Direkte in-situ Untersuchung der peritektischen Phasenumwandlung und des Reaktionsmechanismus sowie der Kinetik.	Die beobachteten Gefügebestandteile / Phasen (Austenit, Ferrit) lassen sich rein optisch oft nur schwer voneinander unterscheiden. Es wird nur ein lokaler, mikroskopischer Ausschnitt untersucht.	Für die Untersuchung des Legierungseinflusses auf $c_A$ und $c_B$ <b>NICHT GEGEBEN</b>
	HT-Sycotron	Visuelle Beobachtung des Gefüges und der Erstarrung sowie Durchführen einer Strukturanalyse mittels einer mono-chromatischen, kohärenten und harten Synchrotronstrahlung.	Kombinierte direkte in-situ Untersuchung der peritektischen Phasenumwandlung mittels Transmissionsbilder, sowie mittels einer einfachen Strukturanalysen der vorliegenden Phasen.	Die sehr hohen Geräteanforderungen u. die derzeit noch geringere Auflösung (sowohl die Vergrößerung, wie auch die Geschwindigkeit der Bildabfolge). Noch sehr wenig Erfahrung bei Stählen.	Der Vorteil dieser Methoden liegt in der direkten, visuellen Untersuchung der peritektische Phasenumwandlung und deren Kinetik während der Erstarrung.
	TA	Einfache Messung der Proben temperaturänderung.	Sehr einfach, nur ein Thermoelement. Messung von $T_{Solid}$ , $T_{Ferrit}$ möglich.	Vorsmelzen notwendig (=Abbrand!) Geringe Genauigkeit, keine Messung der $\delta \rightarrow \gamma$ Umwandlung und keine Unterscheidung möglich, ob eine Legierung links/rechts von $c_B$ ist.	GEGEBEN – JEDOCH GERING da die Auflösung dieser Methode zu ungenau ist.
Indirekte Methode	DTA	Messung der Änderung der Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einer inerten Vergleichsprobe.	Seit über 110 Jahren eine der wichtigsten thermoanalytischen Methoden. Messung von $T_{Solid}$ , $T_{Ferrit}$ und $T_{Liquid}$ und somit Möglichkeit zur Bestimmung von Phasendiagrammen und des Legierungseinflusses auf $c_A$ , $c_B$ und $c_C$ .	Vorsmelzen notwendig (Gefahr des Abbrandes)  Defizite bei der Bestimmung der $\gamma \rightarrow \delta$ Umwandlung aufgrund einer zu geringen Messauflösung.	GEGEBEN – GUT  Das Fe-C System und dessen peritektischer Bereich wurden mittels DTA-Messungen bestimmt. Die experimentelle Untersuchung des Legierungseinflusses auf die perit. Phasenumwandlung ist in der Literatur beschrieben.
	DSC	Messung der Änderung der Wärmestromdifferenz zwischen der Probe und einer inerten Vergleichsprobe.	Direkte Weiterentwicklung der DTA Methode mit einer deutlich höheren Auflösung, sowie der Möglichkeit zur Bestimmung der Umwandlungsenthalpie und der spez. Wärmekapazität. Messung von $T_{Solid}$ , $T_{Ferrit}$ , $T_{Liquid}$ , $T_{\alpha,\gamma}$ , $T_{\gamma,\delta}$ . Durch den Flächenkontakt zwischen Probe und Thermoelement ist kein Vorsmelzen notwendig.	Im Vergleich zur DTA-Methode teurer in der Anschaffung und im Betrieb. ( $T_{max}$ bis 1.650°C)  Platin-Messensoren sind besonders empfindlich auf Verschmutzungen durch Reaktionsprodukte und metallische Dämpfe von z.B. von Mn, Co.	GEGEBEN – SEHR GUT  Gleiches Potential wie die DTA-Methode nur mit einer erhöhten Genauigkeit / Messauflösung.  Viele thermodynamischen Daten können gemessen werden für die Erstellung von mathematische Modellen (CALPHAD).

Methode		Messprinzip	Vorteile	Nachteile	Bewertung / Potential
<b>Indirekte Methode</b>					
DIL	Messung der Änderung der geometrischen Abmessungen der Probe.	Gute Bestimmung der Festkörperumwandlungen ( $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ ) und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha^{\text{th}}$ sowie der temp. Dichte $\rho^{\text{th}}$ .	Im Zweiphasengebiet fest-flüssig sind keine Messungen möglich, erst wieder wenn die Probe über $T_{\text{Liquid}}$ ist.	GEGEBEN, jedoch noch unbekannt, da es keine Publikationen über peritektische Stähle gibt. → Ergänzungsmethode	
TOA	Beobachtung der Probe und deren Gefügebestandteile mit einem Mikroskop.	Visuelle Beobachtung der Phasenumwandlungen (primärer für kinetische in-situ Untersuchung, siehe HT-LSCM)	Die beobachtete Gefügebestandteile / Phasen (Austenit, Ferrit) lassen sich rein optisch oft nur schwer voneinander unterscheiden. Es wird nur ein lokaler, mikroskopischer Ausschnitt untersucht.	GEGEBEN, jedoch noch unbekannt, da es keine Publikationen über peritektische Stähle gibt. → Ergänzungsmethode	
HT-XRD	Messung einer Struktureigenschaft der Probe mittels hochenergetischer Röntgenstrahlung.	Qualitative und quantitative Phasenanalyse mittels eindeutiger Röntgenbeugungspeaks (Auflösung: 0,5-1% Phasenteil).	Primär zur Untersuchung von Festkörperumwandlungen.	GEGEBEN, jedoch noch unbekannt, da es keine Publikationen über peritektische Stähle gibt. → Ergänzungsmethode	
Kombinierte Verfahren	kombinierte Verfahren z.B. DSC + TOA oder DSC + XRD	Ideale Ergänzung, besseres Verständnis des Umwandlungsverhaltens. Durch die simultane Durchführung wird der Einfluss von unterschiedlichen Gerätetypen vermindert.	Noch keine kommerziellen Anlagen für den hochtemperaturbereich von Stählen verfügbar.	GEGEBEN, jedoch noch unbekannt, da es keine Publikationen über peritektische Stähle gibt	
Dipping-Tests	Eintauchen einer wassergekühlten Kuferkokille/Plate in die Stahlschmelze und Betrachtung der so erstarrten Schale.	Einfachheit des Versuchsaufbaus und dessen Auswertung	Die Vorgänge während der Erstarrung sind komplex und überlappen sich oft, sodass es oft schwer fällt, den reinen Einfluss der peritektischen Phasenumwandlung im Erstarrungsexperiment zu identifizieren.	Für die Untersuchung des Legierungseinflusses auf $c_A$ und $c_B$  NICHT GEGEBEN	
SSCC - Versuche	Eintauchen eines zylindrischen Prüfkörper, der aus zwei beweglichen Halbschalen besteht zur Messung der Kontraktionskraft, bzw. des -Weges während der Erstarrung.	Möglichkeit in-situ die Kontraktionskraft oder -länge während der Anfangserstarrung zu messen. Bestimmung der Wärmeabfuhr über die Instrumentierung des Prüfkörpers und Auswertung der erstarrten Schale.	Ein vollständiges Schmelzlabor mit Induktionsöfen, eigener Analytik und Legierungsmanagement ist Grundvoraussetzung.	Vorteil der Erstarrungsexperimente im Labor ist somit die große Praxisnähe. Möglichkeit zur Untersuchung der Anfangserstarrung von Stählen mit kontrollierten und reproduzierbaren Laborversuchen, die vergleichbar sind mit jenen in der Stranggusskokille.	
Abguss-Experimente	Diverse Sonderverfahren, bei denen die Schmelze in eine Versuchsanlage gegossen (= Abguss) wird und dort kontrolliert erstarrt.	Primär wird die erstarrte Schale untersucht. Optional ermöglichen manche Verfahren noch die Messung der Schrumpfrate, sowie mittels Instrumentierung der Kokille die Bestimmung der Wärmeabfuhr.	Die Versuche zeigen meist nur „Tendenzen“ auf und keine „scharfen Werte“ (= keine Ja/Nein-Kriterium). Auch liefern die Ergebnisse keine Informationen über die tatsächlichen Phasenumwandlungen.		
<b>Eintauch- und Abguss-Experimente</b>					

## 5 Berechnungsmethoden zur Beschreibung der Wirkung von Legierungselementen

Die mathematische Beschreibung der Wirkung von Legierungselementen auf das Fe-C System und deren charakteristischen Punkte  $c_A$  und  $c_B$  ist die logische Fortsetzung und stellt eine große Notwendigkeit dar. Wie in **Kapitel 3** dargestellt, ist es für den Stranggießbetrieb sehr wichtig, peritektische Stahlsorten anhand deren Legierungszusammensetzung bereits vorab im Produktionsprogramm, zu erkennen. Auch besteht der Bedarf, die experimentell ermittelten Daten von Laborversuchen, wie in **Kapitel 4** beschrieben, systematisch zu verarbeiten. Durch den Einsatz von mathematischen Methoden ist es möglich, basierend auf experimentellen Daten und/oder Betriebsbeobachtungen, Zusammenhänge und Wechselwirkungen über die unterschiedlichen Wirkungen von Legierungselementen systematisch zu verwerthen. Das Ziel dabei ist es, allgemeingültige Prognosemodelle zu erstellen, welche auch „Voraussagen“ über den peritektischen Bereich in neuen Stahlsorten ermöglichen.

Da experimentelle Untersuchungen im Hochtemperaturbereich immer aufwendig und teuer sind, und betriebliche Erkenntnisse (Prozess- und Produktprobleme) mit noch viel höheren Kosten verbunden sind, herrscht auch eine starke ökonomische Motivation an „billigen“ mathematischen Modellen. In den folgenden Unterkapiteln sind fünf verschiedene Berechnungsmodelle beschrieben, wobei deren Methodik, sowie die Vor- und Nachteile in **Kapitel 5.6** zusammengefasst sind. Es wird ein umfassender Überblick über alle Methoden gegeben, wobei keine praktische Detailvalidierung der einzelnen Parameter erfolgt. Weiterführenden Mikroseigerungs- und Erstarrungsberechnungen haben auch Bedarf an mathematischen Modellen, um den Legierungseinfluss zu beschreiben, wobei das Interesse nicht nur am peritektischen Bereich liegt, sondern am vollständigen Aufbau von Phasendiagrammen.



## 5.1 Cp-Formeln

Die am weitest verbreitete Methode zur Beschreibung des Einflusses von Legierungselementen auf die Lage des Peritektikums (= Bereich zwischen  $c_A^*$  und  $c_B^*$ ) ist die Berechnung eines äquivalenten Kohlenstoffgehaltes mittels Cp-Formeln. Dies ist die älteste, einfachste und in der betrieblichen Praxis am häufigsten anzutreffende Methode, um den Legierungseinfluss zu beschreiben. Diverse Autoren haben nach unterschiedlichen Ansätzen verschiedene Cp-Formeln entwickelt, wobei all diese auf derselben Grundformel, wie in **Gleichung (5-1)**, beruhen. Der äquivalente Kohlenstoffgehalt ( $C_p$ ) berechnet sich aus der Addition des normalen Kohlenstoffgehaltes ( $C_c$ ) mit der Aufsummierung der Produkte aus Legierungselementen ( $C_i$ ) mit den jeweiligen dimensionslosen Wirkfaktoren ( $X_i$ ). **Tabelle 5-1** zeigt eine Zusammenstellung der Wirkfaktoren von unterschiedlichen Cp-Formeln.

$$C_p = C_c + \sum_{i=1}^{i=n} X_i \cdot C_i \quad \text{[Massen-\%]} \quad (5-1)$$

$C_c$	Kohlenstoffgehalt	[Massen-\%]
$X_i$	Wirkfaktor für das jeweilige Legierungselement	[-]
$C_i$	Gehalt an Legierungselement $i$	[Massen-\%]

Der äquivalente Kohlenstoffgehalt ( $C_p$ ) kann ein wichtiges Hilfsmittel sein, um abzuschätzen, ob ein Stahl die peritektische Umwandlung durchläuft. Es werden jedoch folgende vereinfachende Annahmen getroffen:

- keine Wechselwirkungen von Legierungselementen untereinander.
- keine höheren Legierungselementgehalte (und somit keine Selbstbeeinflussung).
- der linke charakteristische Punkt  $c_A$  wird im gleichen Ausmaß verschoben, wie der rechts liegende Punkt  $c_B$ . Das heißt, der Abstand zwischen  $c_A^*$  und  $c_B^*$  bleibt bei diesem Modell immer konstant bei 0,07 Massen-%C, was jedoch bei realen Legierungen nicht unbedingt so sein muss.

Liegt der berechnete Cp-Wert einer Multikomponentenlegierung zwischen 0,1 und 0,17 Massen-%C (=  $c_A$  u.  $c_B$  in dem binären Fe-C-System, siehe **Tabelle 2-6**), so wird dieser Stahl als "peritektisch" betrachtet. **Abbildung 5-1** visualisiert die Funktionsweise von Cp-Formeln, wobei zu beachten ist, dass der Abstand zwischen  $c_A^*$  u.  $c_B^*$  immer konstant bleibt.

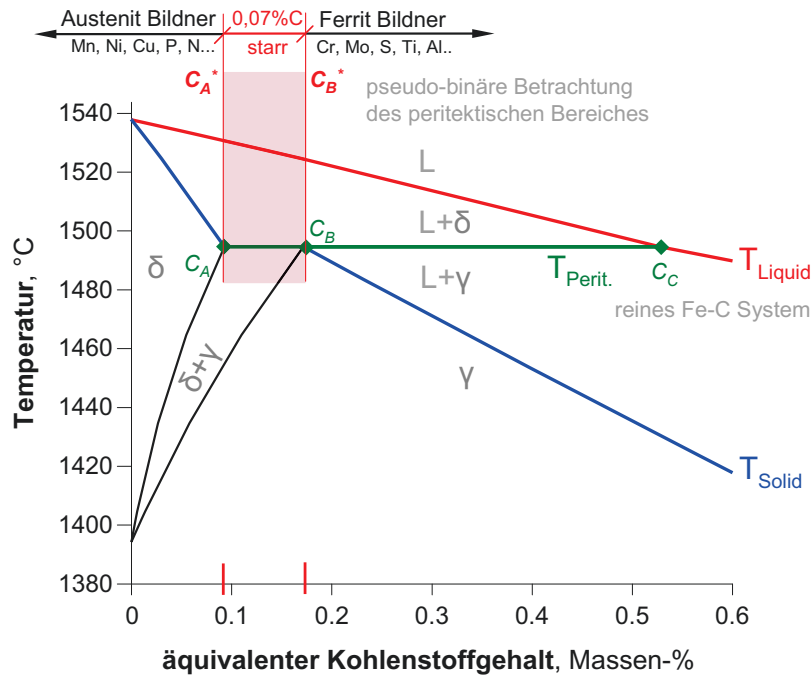


Abbildung 5-1: Wirkungsweise von  $C_p$ -Formeln auf das Fe-C System.

Der äquivalente Kohlenstoffgehalt eignet sich jedoch nicht für die Beschreibung der Vorgänge außerhalb des peritektischen Bereiches von  $C_A^*$  und  $C_B^*$ , sowie für die Vorhersage von Umwandlungstemperaturen. Bei höheren Legierungselementgehalten (deren Gültigkeitsbereich jedoch nicht spezifiziert ist) ergeben  $C_p$ -Formeln oft unrealistische Ergebnisse, bzw. bei hohen Anteilen von Ferrit-Bildnern oft negative  $C_p$ -Werte.

Tabelle 5-1: Zusammenstellung von unterschiedlichen  $C_p$ -Formeln [83, 178].

Mn	Ni	Cu	N <sub>2</sub>	Cr	Mo	Si	Ti	Al	P	S	Autor	Methode
+0,02	+0,04	/	/	-0,04	-0,1	-0,1	/	/	/	/	Wolf, M. 1986	Praxis Rissbildung
+0,02	+0,04	/	/	-0,04	-0,1	-0,1	/	/	/	-0,7	Wolf, M. 1991	Praxis Rissbildung
+0,04	+0,1	/	+0,7	-0,04	-0,1	-0,14	-0,24	/	/	-0,7	Wolf, M. 1998	Praxis Rissbildung
+0,02	+0,04	/	/	+0,02	/	-0,01	/	/	/	+0,67	Yasumoto 1988	DTA+binäre Konstruktion
+0,04	+0,08	/	/	-0,018	-0,05	-0,123	/	/	/	+0,06	Howe, A. 1988	DTA+binäre Konstruktion
+0,04	+0,1	/	+0,7	-0,04	-0,07	-0,14	-0,24	/	+0,016	+0,11	Howe, A. - 1993	DTA+binäre Konstruktion
+0,08	+0,09	/	/	-0,015	-0,055	-0,026	/	/	/	+0,5	Yamada, 1990	DTA+binäre Konstruktion
+0,014	+0,023	+0,003	/	/	-0,004	-0,037	/	/	-0,04	-0,022	Guyot, V. 1996	Praxis Rissbildung
+0,043	+0,1	+0,037	+1,06	-0,083	-0,063	-0,14	-0,024	/	+0,029	+0,110	British Steel 1998	Praxis
+0,02	+0,023	+0,003	+0,7	-0,0254	-0,0189	-0,037	-0,0276	/	+0,0414	-0,7	Xia, G. 2001	Praxis TVK
+0,02	+0,023	+0,003	+0,7	-0,0254	-0,0189	-0,037	-0,0276	-0,07	+0,0414	-0,7	Xia, G. 2008	Praxis TVK

Die in **Tabelle 5-1** zusammengestellte Wirkfaktoren von unterschiedlichen Cp-Formeln zeigen deutlich, dass alle Austenit-Bildner (Mn, Ni, Cu, N<sub>2</sub> sowie P) ein positives Vorzeichen haben und alle Ferrit-Bildner (Cr, Mo, Si, Ti, Al) ein negatives. Grundsätzliche Unterschiede bei den verschiedenen Autoren gibt es nur bei der Wirkung von Schwefel, vereinzelte Unterschiede zeigen die Formeln von Yasumoto, K. bei (+)Cr und Guyot, V. bei (-)P. Wie in **Abbildung 5-1** aufgezeigt, führen Austenit-Bilder mit positiven Wirkfaktoren zu einer Erhöhung des äquivalenten Kohlenstoffgehaltes, was wiederum bedeutet, dass sich die Lage von  $c_A^*$  und  $c_B^*$  entgegengesetzt zu niedrigeren Werten verschiebt. Ferrit-Bilder mit negativen Wirkfaktoren zeigen ein konträres Verhalten. Nachteil der unterschiedlichen Cp-Formeln ist die oft mangelnde Vergleichbarkeit, sowie der nicht spezifizierte Gültigkeitsbereich an Legierungselementen.

Die verschiedenen Cp-Formeln basieren in ihrer Entstehung auf unterschiedlichen Ansätzen. So entwickelte Wolf, M. [179,180] seine Cp-Formeln aus Aufzeichnungen über die Oberflächenrissbildung unterschiedlicher Stahlsorten beim Stranggießen. Xia, G. [83,88] hingegen nutzte das Prozessphänomen der stärkeren Temperaturschwankungen (TVK) in der instrumentierten wassergekühlten Kupferkokille bei peritektischen Stählen, beschrieben in **Kapitel 3.1** und dargestellt in **Abbildung 3-3**, um über viele Stahlsorten hinweg seine Cp-Formeln zu entwickeln. Weitere Autoren (Guyot, V *et. al.* [181] und British Steel [178]) publizierten ebenfalls Cp-Formeln, basieren auf den praktischen Beobachtungen, der in **Kapitel 3.1** beschriebenen Prozess- und Produktphänomene, welche beim Stranggießen von peritektischen Stählen besonders auftreten.

Einen ganz anderen Ansatz wählten die Autoren Yasumoto, K. [182], Yamanda, H. [141] und Howe, A. A. [183,184] welche die Informationen von binären Phasendiagrammen nutzten, um mittels mathematisch/geometrischen Überlegungen einen äquivalenten Kohlenstoffgehalt zu berechnen. Dabei wurden aus den Informationen von bekannten binären Phasendiagrammen (Fe-Mn, Fe-Si, Fe-Ni, Fe-Cr...), sowie durch einfachen DTA-Messungen der Solidus- und Liquidustemperatur, für jedes Legierungselement die Wirkfaktoren berechnet. Howe, A. A. [184] publizierte ein umfassendes Modell, basierend auf Verteilungskoeffizienten (k) und Steigungen der Phasengrenzlinien (m) für jedes Legierungselement und für jede Phasenkombination ( $\delta/L$ ,  $\gamma/L$ ,  $\delta/\gamma$ ), um mittels geometrischer Beziehungen (bei geraden Phasengrenzlinien) den äquivalenten Kohlenstoffgehalt zu berechnen.

Nicht zu verwechseln sind die Cp-Formeln zur Berechnung des äquivalenten Kohlenstoffgehaltes mit dem „Kohlenstoffäquivalent“, welches eine Hilfsgröße zur Beurteilung der Schweißneigung von Stählen ist [185].

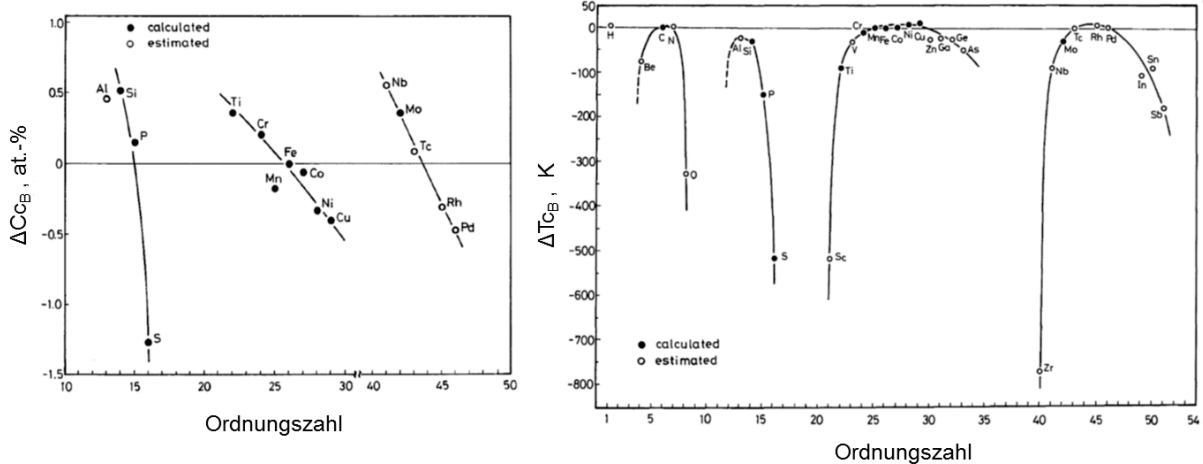
## 5.2 Kagawa-Modell

Das Modell von Kagawa, A. und T. Okamoto [186] berechnet direkt den Einfluss von Legierungselementen (X) auf die charakteristischen Punkte  $c_A^*$ ,  $c_B^*$  und  $c_C^*$ . Das Modell basiert auf Wirkfaktoren, die in **Tabelle 5-2** zusammengestellt sind, und die Verschiebung der kritischen Punkte in der Temperaturen ( $\Delta T_{C_A}$ ,  $\Delta T_{C_B}$ ,  $\Delta T_{C_C}$ ) und in der (äquivalenten) Kohlenstoffkonzentration ( $\Delta C_{C_A}$ ,  $\Delta C_{C_B}$ ,  $\Delta C_{C_C}$ ) für jedes Element beschreiben. Vergleichbar wie bei den Cp-Formeln wird die legierungsabhängige Position, der jeweils separat betrachteten charakteristischen Punkte, durch die Aufsummierung der Produkte von Elementkonzentration und Wirkfaktor berechnet. Mit diesen Daten und weiteren legierungselement- und phasenabhängigen binären und ternären Parametersätzen [186] ist es möglich, pseudo-binären Fe-C Phasendiagramme, wie in **Abbildung 5-3**, zu berechnen.

**Tabelle 5-2:** Wirkfaktoren für die Änderung in der Temperatur  $\Delta T$  und der Kohlenstoffkonzentration  $\Delta C$  für die Punkte  $c_A^*$ ,  $c_B^*$  und  $c_C^*$  bei der Zugabe von 1 at.-%X Legierungselement [186].

Element	$\Delta T_{C_A}$	$\Delta T_{C_B}$	$\Delta T_{C_C}$	$\Delta C_{C_A}$	$\Delta C_{C_B}$	$\Delta C_{C_C}$
X	K/at.-%X	K/at.-%X	K/at.-%X	at.-%C/at.-%X	at.-%C/at.-%X	at.-%C/at.-%X
W	-30,2	-67,2	-30,2	0,49	1,59	1,88
Si	-21,2	-28,6	-17,2	0,2	0,52	0,67
Mo	-17,3	-21	-12	0,15	0,36	0,51
Cr	-9,8	-11,1	-8,7	0,11	0,21	0,50
Ti	-39,2	-51,7	-12,9	0,11	0,35	0,33
Cu	13,8	11,1	10,9	-0,29	-0,40	-1,03
Ni	10,8	9,1	8,7	-0,23	-0,33	-0,23
Mn	0,6	0,6	0,5	-0,09	-0,15	-0,3
Co	0,9	0,9	0,9	-0,03	-0,06	-0,14
P	-89,4	-149,0	-13,4	-0,11	0,15	-0,16
S	-200,1	-512,2	-12,8	-0,68	-1,27	-0,41

Die in **Tabelle 5-2** zusammengestellten Wirkfaktoren zeigen, dass die Temperaturen von den Elementen Mn, Ni, Co und Cu (Austenit Bildner, siehe auch **Abbildung 2-13**) angehoben werden, während die Elemente W, Si, Mo, Cr, Ti, P und S (Ferrit-Bilder) diese absenken. Die letzten beiden genannten Elemente (S, P) neigen sehr stark zum Seigern und haben daher besonders auf die Temperatur von  $c_B^*$  einen großen Einfluss. Die Kohlenstoffkonzentrationen werden von den soeben genannten Ferrit-Bildern erhöht, während die Austenit Bilder diese zu niederen Werten verschieben. Dabei zeigt die „Stärke“ des Einflusses jedes Legierungselementes eine Periodizität innerhalb der Perioden im Periodensystem. Die Verschiebung der Temperatur ( $\Delta T_{C_B}$ ) und der Kohlenstoffkonzentration ( $\Delta C_{C_B}$ ) von  $c_B^*$  ist in **Abbildung 5-2** für diverse Legierungselemente über der Ordnungszahl dargestellt.

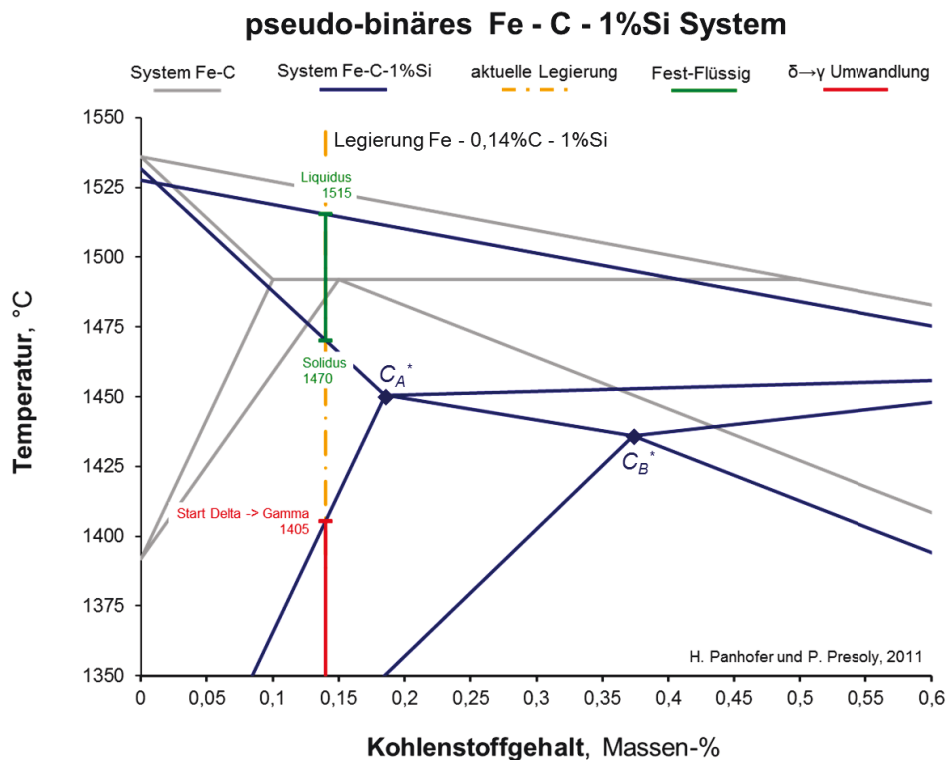


**Abbildung 5-2:** Periodizität der Verschiebung der Kohlenstoffkonzentration ( $\Delta C_{CB}$ ) und der Temperatur ( $\Delta T_{CB}$ ) von  $c_B^*$  bei der Einwirkung von 1 at.-% des jeweiligen Legierungselementes [186].

Innerhalb einer Periode verschieben Elemente mit einer kleineren Ordnungszahl die Kohlenstoffkonzentrationen ( $\Delta C_{CB}$ ) zu größeren Werten, während höher Ordnungszahlen zu kleinen Werten führen. Dieser Zusammenhang ist, wie in **Abbildung 5-2(I)** dargestellt, innerhalb einer Periode annähernd linear. Ein linearer Einfluss der Ordnungszahl innerhalb einer Periode ist bei der Verschiebung der Temperatur ( $\Delta T_{CB}$ ) des Punktes  $c_B^*$ , wie in **Abbildung 5-2(r)** dargestellt nicht ersichtlich. Vielmehr senken kleine und große Ordnungszahlen die Temperatur stark ab, während mittlere Ordnungszahlen einen geringeren Einfluss haben.

Trotz dieser umfassenden Modellerstellung basieren die in **Tabelle 5-2** zusammengestellten Wirkfaktoren ausschließlich auf Betrachtungen ternärer Systeme (Fe-C-X), bei denen das Legierungselement (X) in geringen Konzentrationen vorhanden ist. Für die Modellerstellung wurden ausschließlich publizierte thermodynamische Berechnungen von ternären Systemen, sowie publizierte (gemessene) Liquidus- und Solidustemperaturen verwendet. D.h. das Kagawa-Modell kann (ebenfalls wie Cp-Formeln) keine Wechselwirkungen von Legierungselementen untereinander berechnen, sowie auch nicht die Selbstbeeinflussung von Legierungselementen bei höheren Gehalten. Das Element Aluminium wird überhaupt nicht berücksichtigt, wobei theoretisch dafür die Möglichkeit besteht. Es wird auch kein gültiger Konzentrationsbereich für die Berechnungen angegeben, noch eine Validierung der Ergebnisse durchgeführt. So sind weder die berechneten pseudo-binären Fe-C Phasendiagramme experimentell überprüft, noch deren Aussage bezüglich des Umwandlungsverhaltens (Lage von  $c_A^*$  und  $c_B^*$ ) im Stranggießbetrieb validiert. Weiters gibt es sonst keine bekannten Publikationen und Anwender, welche mit dem Kagawa-Modell arbeiten, obwohl dieses Modell (lässt sich per Excel realisieren) vollständige pseudo-binären Fe-C Phasendiagramme berechnen kann und deutlich mehr Potential hat als reine Cp-Formeln.

Eine mögliche Begründung dafür liegt in der mangelnden Qualität/Richtigkeit der Ergebnisse. Kagawa, A. und T., Okamoto [186] führten explizit in ihrer Arbeit das ternäre Fe-C-Si System an. Dieses wurde daher für eine exemplarische Überprüfung aus den publizierten Daten berechnet und in **Abbildung 5-3** visualisiert. Dabei wurde eine Fe - 0,14%C - 1%Si Modelllegierung ausgewählt, die laut dem Kagawa-Modell deutlich links von  $c_A^*$  liegt. Experimentelle DSC- und HT-LSCM Untersuchungen von Presoly, P. *et al.* [118] zeigt jedoch, dass diese Legierung eindeutig mittig zwischen  $c_A^*$  und  $c_B^*$  liegt und nicht links davon. Ein komplettes experimentelles Reassessment des Fe - C - 1%Si Systems ist beschrieben in **Kapitel 8.3**, sowie im **Anhang D**. Dabei zeigt sich, dass die mit dem Kagawa-Modell durchgeführte Berechnung des Fe - C - 1%Si Systems, dargestellt in **Abbildung 5-3**, nicht dem realen Verhalten entspricht, wie in **Abbildung 8-3** dargestellt. Aufgrund dieser deutlichen Abweichungen bei dem ternären Fe-C-Si System wird das Kagawa-Modell in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet, zumal ein Berechnen von komplexen Fe-C-Si-Al-Mn Legierungen mit dieser Methode als nicht sinnvoll erscheint.



**Abbildung 5-3:** Pseudo-binäres Fe - C - 1%Si System berechnet mit dem Kagawa-Modell.

Positiv ist zu erwähnen, dass das Kagawa-Modell die Liquidustemperatur, trotz der falschen Phasenlage, auf 3°C genau berechnet. Dieses gute Ergebnis lässt sich durch den eigenen Parametersatz für die Liquidustemperatur im Kagawa-Modell erklären.

### 5.3 Konstruktion von pseudo-binären Phasendiagrammen mittels Mikroseigerungsmodell

Die Berechnungsmodelle von Howe, A. A. [184] und von Kagawa, A. und T. Okamoto [186] basieren ausschließlich auf einfachen geometrischen Beziehungen (bei geraden Phasengrenzlinien) und ermöglichen damit die Berechnung von vollständigen pseudo-binären Phasendiagrammen, wie z.B. in **Abbildung 5-3** dargestellt. Diese Modelle verwenden jeweils nur legierungselement- und phasenabhängige binäre Fe-*i* (*i* = C, Si, Mn, P, S...) Parametersätze. Werden Mikroseigerungsrechnungen unter Gleichgewichtsbedingungen durchgeführt und die so berechneten Phasenumwandlungen mittels einer gezielten Kohlenstoffvariation verknüpft, so können ebenfalls vollständige pseudo-binäre Phasendiagramme berechnet werden. Auch wenn diese Herangehensweise nicht explizit publiziert ist, so besteht damit doch die Möglichkeit, den Legierungseinfluss auf den peritektischen Bereich zwischen  $c_A^*$  und  $c_B^*$  mit dieser Methode zu beschreiben.

Mikroseigerungsmodelle, beschrieben in **Kapitel 2.3.2**, verwenden als Eingangsparameter Daten von binären Gleichgewichts-Phasendiagrammen, temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten, sowie den Sekundärdendritenarmabstand  $\lambda_2$ . Unter der Annahme einer unendlich hohen Diffusion (= vollständiger Diffusionsausgleich im Festen und im Flüssigen und somit keine Seigerungseffekte = „Lever Rule“) können Mikroseigerungsmodelle Gleichgewichtsberechnungen durchführen. **Tabelle 5-3** zeigt die verwendeten Parameter vom Mikroseigerungsmodell von Won, Y. M. und B. G. Thomas [70], welches auf der Arbeit von Clyne, T. W. und W. Kurz [67] basiert. Mit diesen von binären Phasendiagrammen entnommenen Parametern, können vollständige pseudo-binäre Phasendiagramme von Multi-komponentenlegierungen berechnet werden, wie die beiden exemplarisch ausgewählten **Gleichung (5-2)** und **(5-3)** zeigen.

**Tabelle 5-3:** Parameter vom Mikroseigerungsmodell von Won, Y. M. und B. G. Thomas [70].

Element	$k^{\delta/L}$	$k^{\gamma/L}$	$D^{\delta}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D^{\gamma}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$m$ (°C/pct)	$n$ (°C/pct)
C	0.19	0.34	$0.0127 \exp(-19,450/RT)$	$0.0761 \exp(-32,160/RT)$	78.0	-1122
Si	0.77	0.52	$8.0 \exp(-59,500/RT)$	$0.3 \exp(-60,100/RT)$	7.6	60
Mn	0.76	0.78	$0.76 \exp(-53,640/RT)$	$0.055 \exp(-59,600/RT)$	4.9	-12
P	0.23	0.13	$2.9 \exp(-55,000/RT)$	$0.01 \exp(-43,700/RT)$	34.4	140
S	0.05	0.035	$4.56 \exp(-51,300/RT)$	$2.4 \exp(-53,400/RT)$	38.0	160

$$T_{Liquid} = T_{Fe-rein}^{Liquid} - \sum_{i=1}^{i=n} m_i \cdot C_i \quad [^{\circ}\text{C}] \quad (5-2)$$

$$T_{Start}^{\gamma \rightarrow \delta} = T_{Fe-rein}^{\gamma \rightarrow \delta} - \sum_{i=1}^{i=n} n_i \cdot k_i^{\delta/L} C_{L,i}^{\delta} \quad [^{\circ}\text{C}] \quad (5-3)$$

$m$	Steigung der Liquiduslinie	[ $^{\circ}\text{C}/\text{Massen-\%}$ ]
$n$	Steigung der $\gamma \rightarrow \delta$ Umwandlung	[ $^{\circ}\text{C}/\text{Massen-\%}$ ]
$k^{\delta/L}$	Gleichgewichtsverteilungskoeffizient	[-]
$C_i$	Gehalt an Legierungselement $i$	[Massen-%]
$C_{L,i}^{\delta}$	Gehalt an Legierungselement $i$ an der fest-flüssig $\delta$ -Phasen Grenze	[Massen-%]

Unabhängig vom tatsächlich verwendeten Mikroseigerungsmodell basieren die Berechnungen prinzipiell auf den gleichen Rohdaten wie die Berechnungsmodelle von Howe, A. A. [184] und von Kagawa, A. und T., Okamoto [186]. D.h. es werden keine Wechselwirkungen von Legierungselementen untereinander berechnet, sowie auch nicht die Selbstbeeinflussung von Legierungselementen bei höheren Gehalten. Die pseudo-binären Betrachtungen all dieser Modelle basieren auf einfachen geometrischer Beziehungen (= geraden Phasengrenzlinien), welche den Multikomponentenlegierungseinfluss durch das Aufsummierung der Produkte aus Legierungselementen ( $C_i$ ) mit den jeweiligen Parametern berechnet. Somit haben Berechnungen von pseudo-binären Phasendiagrammen mittels Mikroseigerungsmodell die gleichen Defizite wie die Cp-Formeln von Howe, A. A. [184] und das Kagawa-Modell [186].



## 5.4 CALPHAD Methode

Das Akronym CALPHAD steht für CALculation of PHase Diagrams und beschreibt die numerische Berechnung von vollständigen Phasendiagrammen basierend auf thermodynamischen Datenbanken [187,188]. Diese beschreiben die Gibbs'sche Freie Enthalpie in Abhängigkeit von den Konzentrationen der Legierungselemente und der Temperatur. Das grundsätzliche physikalische Prinzip des thermodynamischen Gleichgewichts ist die Minimierung der Gibbs'schen freien Enthalpie  $G$  des Systems, entsprechend **Gleichung (5-4)** [189,190]. Wobei sich die Gibbs Energie  $G^\varphi$  der jeweiligen Phase gemäß **Gleichung (5-7)** aus verschiedenen Termen zusammensetzt. Die eigentliche Minimierung erfolgt mit iterativen Ansätzen, z.B. mit der Methode des steilsten Anstieges, oder mit dem Newton-Raphson-Verfahren. Ein System mit einer mittleren Zusammensetzung ( $x_0$ ) im Temperaturbereich zwischen den beiden Schmelzpunkten der reinen Komponenten A und B erreicht seine geringste freie Enthalpie, und damit das Gleichgewicht, wenn beide Phasen (L und  $\alpha$ ) nebeneinander vorliegen, wie in **Abbildung 5-4** visualisiert.

$$G = \sum_{i=1}^p n_i G_i^\varphi = \min \quad (5-4) \quad \mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial x} \right|_{P,T=\text{konst.}} \quad (5-5) \quad \sum_{i=1}^n \mu_i dx_i = 0 \quad (5-6)$$

$$G^\varphi = {}^0G^\varphi + {}^{\text{ideal}}G^\varphi + {}^E G^\varphi + ({}^{\text{mag}}G^\varphi)_{\text{optional}} \quad (5-7)$$

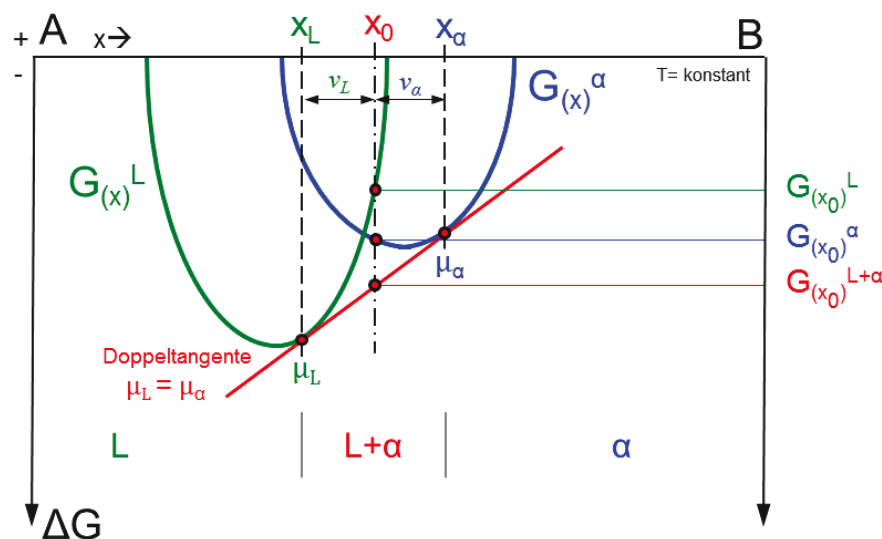


Abbildung 5-4: Phasengleichgewicht – Minimierung der Doppeltangente.

Dabei ist deutlich ersichtlich, dass für diesen Fall ein zweiphasiger Zustand, bestehend aus Schmelze (L) und der festen Phase ( $\alpha$ ), energetisch günstiger ist, als jener Zustand der einzelnen Phase ( $G_{(x_0)}^{L+\alpha} \ll G_{(x_0)}^\alpha, G_{(x_0)}^L$ ). Die in **Abbildung 5-4** dargestellte Tangentenkonstruktion an den beiden freien Enthalpie Kuven  $G_{(x)}^L$  und  $G_{(x)}^\alpha$  wird als Doppelangenenregel bezeichnet. Die Tangente (= Steigung der Enthalpiekurve) entspricht dabei dem chemischen Potential  $\mu$ , beschrieben in **Gleichung (5-5)**. D.h. der Gleichgewichtszustand, nach **Gleichung (5-6)**, ist erfüllt wenn gilt  $\mu_L = \mu_\alpha$ . Die Tangentenschnittpunkte der freien Enthalpie Kuven  $G_{(x_L)}^L$  und  $G_{(x_\alpha)}^\alpha$  geben die Gleichgewichtskonzentrationen ( $x_L$  und  $x_\alpha$ ) der flüssigen und festen Phase an. Das Hebelgesetz für die Legierung mit den Zusammensetzung  $x_0$  wird beschreiben durch das Verhältniss von  $v_L$  zu  $v_\alpha$ .

Einfache Mischungen (Schmelzen, oder ungeordnete feste Phasen), werden mittels **Gleichung (5-8)** beschrieben (= *substitutional-regular-solution model*) [188].

$$G^\varphi = \sum_{i=1}^n x_i {}^0G_i^\varphi + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) + \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j L_{i-j}^\varphi \quad (5-8)$$

$G_i^\varphi$	Gibbs Energie der Phase $\varphi$	${}^0G^\varphi$	Beschreibt die Standard Gibbs Energie bei rein „mechanischen Mischungen“ aus den Bestandteilen der Phase
$n_i$	Anzahl der Mole	${}^{ideal}G^\varphi$	Beschreibt die Mischungsentropie einer idealen Lösung
$x_i$	Molenbruch	${}^E G^\varphi$	Der Exzess Term beschreibt die Wechselwirkungen untereinander und somit das „reale Verhalten“
$\mu_i$	chemisches Potential	${}^{mag}G^\varphi$	Beschreibt die magnetischen Wechselwirkungen
${}^0G_i^\varphi$	Normalzustand des Reinstoffes $i$ in der Phase $\varphi$	$L_{i-j}^\varphi$	Binärer Interaktions- / bzw. Wechselwirkungsparameter zwischen $i-j$ in der Phase $\varphi$ (= Excess Gibbs Energie)

Mit der CALPHAD-Methode kann das thermodynamische Gleichgewicht (prinzipiell) beliebig komplexer Systeme berechnet werden, wobei sich diese Methode auf praktische alle nicht-organischen Systeme wie z.B. alle Metalllegierungen, Schlacken, Mineralien/Gesteine, Halbleitermaterialien, Oberflächenbeschichtungen und wässrige Lösungen anwenden lässt. Die Methode hatte ihren Beginn in den 1960ern und verbreitete sich ab 1980 rasch, nachdem leistungsstarke Computersysteme allgemein zugänglich wurden und die ersten kommerziellen Softwareanbieter auf den Markt kamen.

**Abbildung 5-5** visualisiert den Aufbau der CALPHAD-Methode, deren Grundlage das Sammeln und Aufbereiten von experimentell (bzw. durch *ab-initio* Simulationen) bestimmten Gleichgewichtsdaten ausgewählter Systeme ist. Die thermodynamischen Eigenschaften jeder Phase des betreffenden Systems werden mit einem mathematischen Modell, welches

anpassbare Parameter enthält, beschrieben. Es gibt dabei je nach System unterschiedlich komplexe Modellvorstellungen: Redlich-Kister-Muggianu, Untergittermodelle, Quasi-Chemische Modelle, Assoziation-Lösung Modelle, Cluster-Variationsmodell, Wagner-Schottky-Defekt Modelle, Modelle für intermetallische Phasen, Modelle für nichtmetallische Phasen, usw. Diese Parameter, besonders die Wechselwirkungsparameter der Exzess Gibbs Energie Terme, werden in weiterer Folge numerisch so angepasst/optimiert, dass eine optimale Übereinstimmung zwischen dem Ergebnis des mathematischen Modells und den experimentell ermittelten Daten erzielt wird.

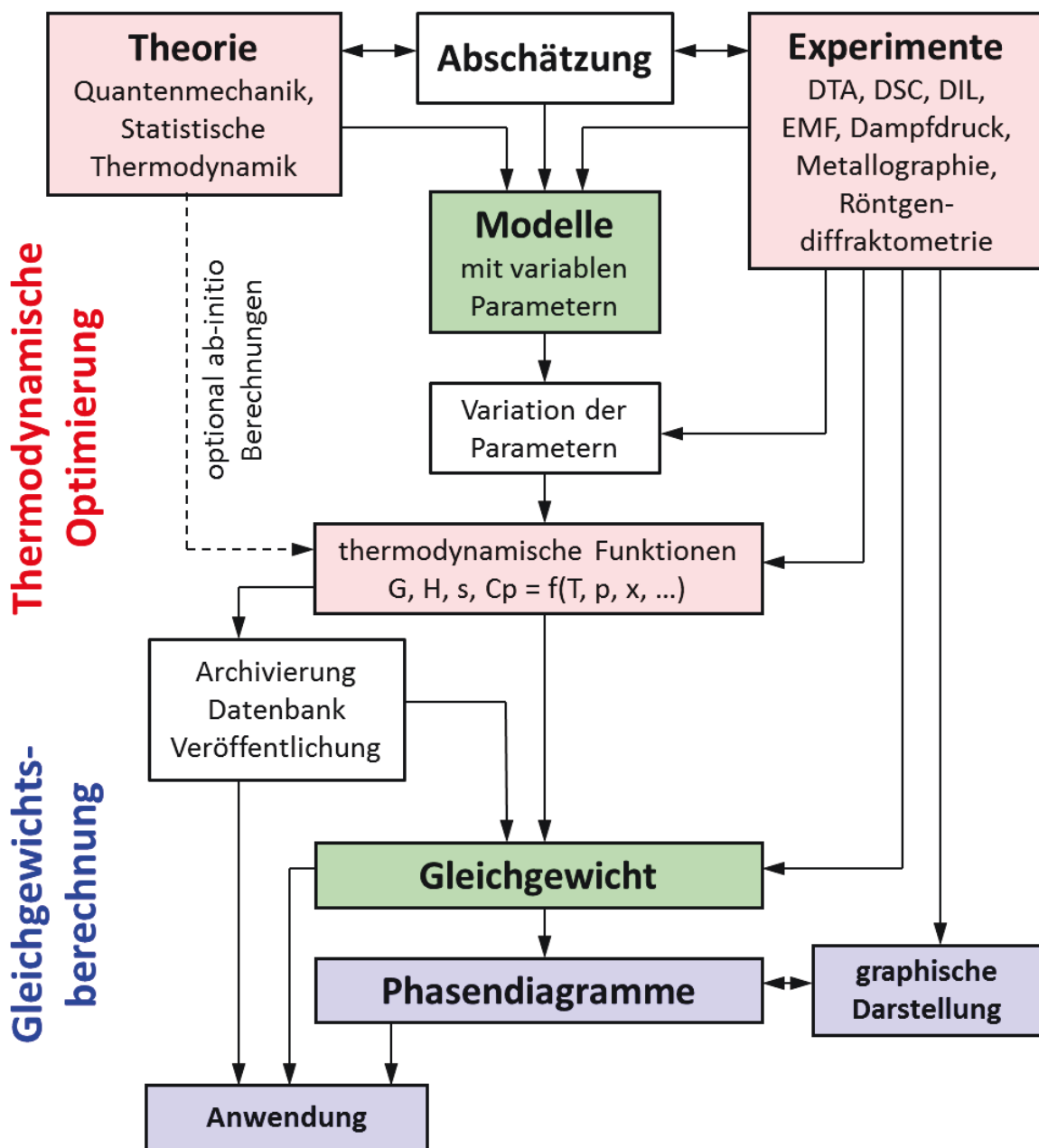


Abbildung 5-5: Visualisierung der CALPHAD-Methode [191].

Die Philosophie der CALPHAD Methode ist, eine konsistente Beschreibung von Phasendiagrammen und thermodynamischen Eigenschaften durch einen optimierten Satz von stabilen Parametern zu erhalten und damit auch Vorhersagen über Bereiche treffen zu können, für welche keine direkt experimentell ermittelten Daten zur Verfügung stehen. Die mathematische Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften einer jeden einzelnen Phase erfolgt über die Freie Gibbs Energie. Dazu sind die in (der vereinfachten) **Gleichung (5-8)** angeführten Parameter als Funktion von Temperatur und Zusammensetzung, in sogenannten thermodynamischen Datenbanken zusammengestellt.

Der Erfolg der CALPHAD Methode basiert dabei auf zwei entscheidenden Faktoren, der Auswahl des passenden mathematischen Modells (=Modellvorstellung), sowie der optimalen Anpassung deren Parameter (=Optimierung). Sowohl die Stabilitätsbereiche der einzelnen Phasen als auch die Bereiche, in denen bestimmte Phasen koexistieren, werden aus der Gibbs Funktion und deren Ableitungen entsprechend der Minimierung nach **Gleichung (5-4)** und **(5-6)** berechnet. Mit diesen Gleichgewichtsberechnungen können vollständige Phasendiagramme sowie auch die entsprechenden thermodynamischen Eigenschaften von einzelnen Legierungen, wie sie z.B. für Mikroseigerungsmodelle oder Erstarrungsberechnungen benötigt werden, berechnet werden.

Ein moderner CALPHAD Ansatz wird durch die folgenden Punkte gekennzeichnet [191]:

- Thermodynamischen Datenbanken basieren auf experimentell ermittelten Daten (mittlerweile auch *ab-initio* Berechnungen), wobei meist nur binäre, ternäre (und maximal quaternäre) Systeme erfasst sind.
- Prognosefähigkeit zur thermodynamischen Beschreibungen von Phasengleichgewichten in Systemen höherer Ordnung (Komponenten > 4) nur auf der Basis von abgesicherten Phasensystemen niedrigerer Ordnung.
- Die Ermittlung der wichtigsten Wechselwirkungen in Multikomponentensystemen reduziert den experimentellen Versuchsaufwand zur thermodynamischen Beschreibung von neuen Systemen auf ein Minimum.
- Aufbau von thermodynamischen Datenbanken, die universell einsetzbar und beliebig erweiterbar sind.
- Beliebiges Erstellen sowohl von pseudo-binären Phasendiagrammen, in denen Temperatur-, Zusammensetzungs-, und Aktivitätsvariationen leicht visualisiert werden können, wie auch von Temperatur-, Phasenanteils-, Enthalpie-, Wärmekapazität-, und Dichte-Diagrammen für unterschiedliche Legierungen.

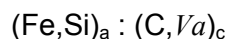
### 5.4.1 Mathematisches Modell zur Beschreibung von Stählen

Entsprechend den Arbeiten und Empfehlungen der SGTE (Scientific Group ThermoData Europe) werden Multikomponenten-Metalllegierungen (Stähle, aber auch Ni-Basislegierungen und viele andere Metallsysteme) mit einem zweifachen Untergittermodell (= *two-sublattice model*) beschrieben. Das erstmals von M. Hillert und L.I. Staffansson [192,188] vorgestellte Untergittermodell teilt das Kristallgitter in sogenannte Untergitter auf. Dabei bekommt jedes Element klar definierte Plätze zugeordnet. Dieses Modell basiert somit auf der Tatsache, dass sich alle kristallinen Substanzen durch eine periodische Anordnung der Elemente im Kristallgitter auszeichnen, wobei die Zahl der Gitterplätze in den Untergittern durch die jeweilige Kristallstruktur festgelegt ist.

So ist das 1. Untergitter (= „Hauptgitter“) ausschließlich aus den „großen Atomen“ wie z.B. Fe, Mn, Co, Cr, Ni, Cu, W, Mo, Ce, Ti, V, Sn, Sb, Pb, Si, Al, S, P, O... aufgebaut, welche die regulären Gitterplätze (=Matrix) besetzen und somit einen Substitutionsmischkristall bilden.

Das 2. Untergitter (= „Zwischengitter“) hingegen beschreibt die interstitiell im Hauptgitter gelösten „kleinen Atome“ (C, B, N, H) und auch die dort vorhandene Lehrstellen (*vacancies*).

Bei den metallischen Phasen Ferrit und Austenit, sowie den Karbidphasen MC, M<sub>2</sub>C sind die Zwischengitter nur teilweise mit Kohlenstoffatomen besetzt. Die restlichen Plätze sind den Leerstellen vorbehalten, die als eigenen Spezies (*vacancies*) im Modell berücksichtigt werden [193]. Dem interstitiell gelösten Kohlenstoff stehen dabei im Ferrit (krz) und im Austenit (kfz) jeweils nur die Oktaederlücken (aufgrund der geringeren Gitterverzerrung im Vergleich zu den Tetraederlücken) zur Verfügung [194]. Entsprechend dem kristallinen Aufbau, verfügt das Austenitgitter pro Elementarzelle über gleich viele Atome im Hauptgitter wie Oktaederlücken im Zwischengitter. Der Ferrit hingegen verfügt pro Elementarzelle über drei Mal so viele Oktaederlücken wie Atome im Hauptgitter. Das ternäre System Fe-C-Si wird mit dem zweifachen Untergittermodell, wie folgt, angeschrieben:



Dabei beziehen sich a und c jeweils auf den kristallinen Aufbau des Haupt- und des Zwischengitters. Entsprechend den Verhältnissen der Oktaederlücken gilt für den Austenit (kfz) der Zusammenhang  $a = c = 1$  [Fe<sub>1</sub>C<sub>1</sub>, Fe<sub>1</sub>Va<sub>1</sub>, Si<sub>1</sub>C<sub>1</sub>, Si<sub>1</sub>Va<sub>1</sub>] und für den Ferrit (krz)  $a = 1$  und  $c = 3$  [Fe<sub>1</sub>C<sub>3</sub>, Fe<sub>1</sub>Va<sub>3</sub>, Si<sub>1</sub>C<sub>3</sub>, Si<sub>1</sub>Va<sub>3</sub>]. Der Vorteil des zweifachen Untergittermodells liegt in der großen Flexibilität bei der thermodynamischen Modellierung von komplexen Phasen, in der praktisch beliebigen Erweiterbarkeit und auch in der guten Verfügbarkeit von bereits publizierten thermodynamischen Daten [195].

Im Folgenden wird am Beispiel des Fe-C-Si Systems exemplarisch aufgezeigt, wie ein ternäres System vollständig beschrieben wird, wobei dabei der Schwerpunkt beim Exzess Gibbs Energie Term liegt. Der Aufbau (vereinfacht, ohne Karbidphasen, intermetallischen Phasen und magnetischen Thermen) wird beschrieben wie in den Publikationen von Miittinen, J. [196] (Jahr 1998), wobei dieser Aufbau allgemeingültig ist und auch für beliebig andere ternäre Systeme verwendet werden kann. So ist das ternäre System Fe-C-Mn [= (Fe,Mn)<sub>a</sub> : (C,Va)<sub>c</sub>] von Huang, W. [197] (Jahr 1990) mit dem gleichen Modell beschrieben.

### Beschreibung der Flüssigphase:

Die molare Gibbs Energie der Flüssigphase des Fe-C-Si Systems wird beschrieben mit einem klassischen Substitutions-Mischungsmodell (= *substitutional-regular-solution model*), nach **Gleichung (5-9)**, deren Aufbau gleich ist wie in **Gleichung (5-8)**. Der Term der Exzess Gibbs Energie, **Gleichung (5-10)**, beschreibt die Abweichung vom idealen Verhalten der Lösung u. ist somit essentiell zur Beschreibung des realen Verhaltens des ternären Systems.

$$G_m^{liq} = x_{Fe} {}^0G_{Fe}^{liq} + x_{Si} {}^0G_{Si}^{liq} + x_C {}^0G_C^{liq} + RT \{x_{Fe} \ln x_{Fe} + x_{Si} \ln x_{Si} + x_C \ln x_C\} + {}^E G_m^{liq} \quad (5-9)$$

$${}^E G_m^{liq} = x_{Fe} x_{Si} L_{Fe-Si}^{liq} + x_{Fe} x_C L_{Fe-C}^{liq} + x_{Si} x_C L_{Si-C}^{liq} + x_{Fe} x_{Si} x_C L_{Fe-Si-C}^{liq} \quad (5-10)$$

$x_i$  ist der Molenbruch der jeweiligen Komponente  $i$  ( $i = Fe, Si, C$ ),  $R$  die Gaskonstante [J/(mol\*K)] und  $T$  die absolute Temperatur [K]. Die Standard Gibbs Energie  ${}^0G_i^{liq}$  der Reinstoffe in der Schmelze ist temperaturabhängig und wird berechnet aus den thermodynamischen Daten von  $H_{298,15K}$ ,  $S_{298,15K}$  und  $Cp^{(T)}$ , wobei dieses als Polynom des Typs:  $a*T^0 + b*T^1 + c*T^2 + d*T^i \dots$  beschrieben wird, visualisiert auch in **Abbildung 5-6** (links).

Die Interaktionsparameter  $L_{Fe-Si}^{liq}$ ,  $L_{Fe-C}^{liq}$  und  $L_{Si-C}^{liq}$  beschreiben die binären und  $L_{Fe-Si-C}^{liq}$  die ternären Wechselwirkungen. Diese L-Parameter (= Exzess Gibbs Energie) sind wiederum selbst temperaturabhängig und auch konzentrationsabhängig. So besteht z.B. der binäre Interaktionsparameter  $L_{Fe-Si}^{liq}$  aus einem Redlich-Kister Polynom dritter Ordnung, welches die Konzentrationsabhängigkeit beschreibt, siehe **Gleichung (5-11)**. Deren einzelne Unterparameter sind teilweise z.B.  ${}^2L_{Fe-C}^{liq}$  und  ${}^3L_{Fe-C}^{liq}$  wiederum selbst temperaturabhängig, wobei deren Temperatureinfluss allgemein beschrieben wird durch ein Polynom des Typs:

$$a + b*T + c*T*\ln(T) + \sum d_n T^n$$

Der somit deutliche temperatur- und konzentrationsabhängige L-Parameter  $L_{Fe-Si}^{liq}$  ist beschrieben in **Gleichung (5-12)**. Der ternäre Parameter  $L_{Fe-Si-C}^{liq}$  ist ebenfalls (einfach) konzentrationsabhängig, beschrieben in **Gleichung (5-13)** und **(5-14)**, jedoch sind deren Unterparameter  ${}^0L_{Fe-Si-C}^{liq}$ ,  ${}^1L_{Fe-Si-C}^{liq}$  und  ${}^2L_{Fe-Si-C}^{liq}$  (nach dem derzeitigen Stand der Systembeschreibung) nicht temperaturabhängig. Der in **Gleichung (5-14)** beschriebene Term  ${}^E G_m^{liq-ternär}$  ist auch in **Abbildung 5-6 (rechts)** visualisiert, jedoch unterscheiden sich beide Darstellungen geringfügig in deren Beschriftung ( $x_C = y_C$ ,  ${}^0L_{Fe-Si-C}^{liq} = L_0$ ). Das Programm OptiSage wird im Detail in **Kapitel 5.4.3** beschrieben. (Leider verwenden unterschiedliche Autoren bei der gleichen Modellbeschreibung oft eine nicht einheitliche Beschriftung.)

$$L_{Fe-Si}^{liq} = {}^0L_{Fe-Si}^{liq} + {}^1L_{Fe-Si}^{liq}(x_{Fe} - x_{Si}) + {}^2L_{Fe-Si}^{liq}(x_{Fe} - x_{Si})^2 + {}^3L_{Fe-Si}^{liq}(x_{Fe} - x_{Si})^3 \quad (5-11)$$

$$L_{Fe-Si}^{liq} = -164435 + 41,977T - 21,523T(x_{Fe} - x_{Si}) + (5220 + 5,726T)(x_{Fe} - x_{Si})^2 + (-28955 + 26,275T)(x_{Fe} - x_{Si})^3 \quad (5-12)$$

$$L_{Fe-Si-C}^{liq} = x_C {}^0L_{Fe-Si-C}^{liq} + x_{Fe} {}^1L_{Fe-Si-C}^{liq} + x_{Si} {}^2L_{Fe-Si-C}^{liq} \quad (5-13)$$

$${}^E G_m^{liq-ternär} = x_C x_{Fe} x_{Si} L_{Fe-Si-C}^{liq} = x_C x_{Fe} x_{Si} (x_C {}^0L_{Fe-Si-C}^{liq} + x_{Fe} {}^1L_{Fe-Si-C}^{liq} + x_{Si} {}^2L_{Fe-Si-C}^{liq}) \quad (5-14)$$

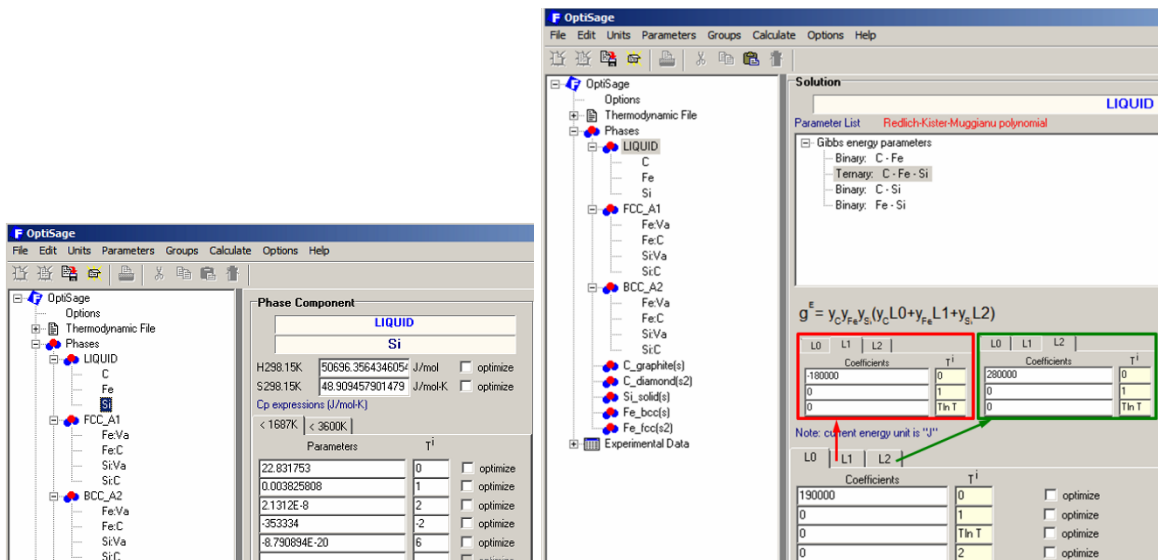


Abbildung 5-6: OptiSage Programmfenster – thermodynamische Detaildaten [SGTE2011] von

${}^0G_{Si}^{liq}$  (links) und  ${}^E G_m^{liq-ternär}$  (rechts).

Beschreibung der Festphasen Austenit und Ferrit:

Die molare Gibbs Energie der Festphasen Austenit (kfz) und Ferrit (krz) werden jeweils beschrieben mit einem zweifachen Untergittermodell (*two-sublattice model*), nach **Gleichung (5-15)**, wobei der Exzess Gibbs Energie Term in **Gleichung (5-16)** beschrieben ist.

$$G_m^\phi = y_{Fe}y_{Va} {}^0G_{Fe:Va}^\phi + y_{Si}y_{Va} {}^0G_{Si:Va}^\phi + y_{Fe}y_C {}^0G_{Fe:C}^\phi + y_{Si}y_C {}^0G_{Si:C}^\phi + \quad (5-15)$$

$$+ aRT(y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_{Si} \ln y_{Si}) + cRT(y_C \ln y_C + y_{Va} \ln y_{Va}) + {}^E G_m^\phi \quad (5-16)$$

$${}^E G_m^\phi = y_{Fe}y_{Si} (y_C L_{Fe-Si:C}^\phi + y_{Va} L_{Fe-Si:Va}^\phi) + y_C y_{Va} (y_{Fe} L_{Fe:C-Va}^\phi + y_{Si} L_{Si:C-Va}^\phi)$$

$\Phi$  steht entweder für das kfz, oder das krz Gitter wobei entsprechend den zuvor beschriebenen kristallographischen Gegebenheiten folgende Zusammenhänge gelten:

	(Fe,Si) <sub>a</sub> : (C,Va) <sub>c</sub>	kfz: a = c = 1	krz: a = 1 und c = 3
1. Untergitter (= Hauptgitter):	$y_{Fe} + y_{Si} = 1$	$y_{Si} = x_{Si} / (1-x_C)$	
2. Untergitter (= Zwischengitter):	$y_C + y_{Va} = 1$	$y_C = a*x_C / c*(1-x_C)$	

${}^0G_{i:Va}^\phi$  beschreibt die Gibbs Energie der Reinstoffe  $i$  ( $i=Fe$  und  $Si$ ) in einem hypothetischen nichtmagnetischen Zustand ohne interstitiell gelöster Atome (= das 2. Untergitter ist zu 100% mit Leerstellen vollgefüllt).  ${}^0G_{i:C}^\phi$  hingegen beschreibt den anderen hypothetischen Grenzfall, wo alle interstitiellen Gitterplätze zu 100% mit Kohlenstoff gefüllt sind.  ${}^0G_{i:Va}^\phi$  und  ${}^0G_{i:C}^\phi$  sind temperaturabhängig und gleich wie  ${}^0G_i^{liq}$  aufgebaut aus:  $H_{298,15K}$ ,  $S_{298,15K}$  und  $Cp^{(T)}$ .

**Abbildung 5-7 (links)** visualisiert den stark temperaturabhängigen Aufbau von  ${}^0G_{Si:C}^{kfz}$ .

Die binären L-Parameter können sowohl temperatur- wie auch konzentrationsabhängig sein und sind als Redlich-Kister Polynom gleich aufgebaut wie jene der Flüssigphase, z.B.  $L_{Fe-Si}^{liq}$  von **Gleichung (5-11)**. Dem Interaktionsparameter  $L_{Fe-Si:C}^\phi$  kommt dabei eine besondere Bedeutung zu, da dieser die Wechselwirkung zwischen Fe und Si in Anwesenheit von C beschreibt. **Gleichung (5-17)** beschreibt und **Abbildung 5-7 (rechts)** visualisiert den Aufbau von  ${}^E G_{Fe-Si:C}^{kfz}$ , der somit praktisch die ternäre Fe-Si-C Wechselwirkung beschreibt.

$${}^E G_{Fe-Si:C}^{kfz} = y_{Fe}y_{Si}y_C L_{Fe-Si:C}^{kfz} = y_{Fe}y_{Si}y_C ({}^0L_{Fe-Si:C}^{kfz} + {}^1L_{Fe-Si:C}^{kfz} (y_{Fe} - y_{Si})) \quad (5-17)$$



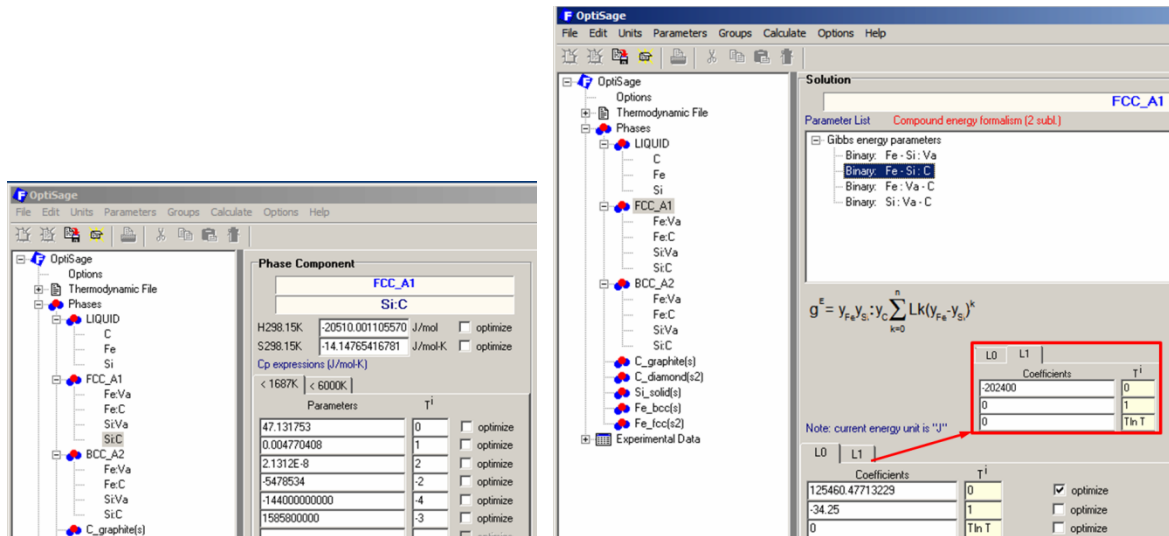


Abbildung 5-7: OptiSage Programmfenster – thermodynamische Detaildaten [SGTE2011] von  ${}^0G_{Si:C}^{kfz}$  (links) und  ${}^E G_{Fe-Si:C}^{kfz}$  (rechts).

Die Exzess Gibbs Energie  ${}^E G_m^\phi$  wird somit für jedes Kristallgitter (krz, kfz) durch folgende binäre Wechselwirkungsenergien, siehe Gleichung (5-16), bzw. (5-18), beschrieben. Jedoch sind - nach dem derzeitigen Stand - nicht alle L-Parameter besetzt, so ist  $L_{Si:C-Va}^{kfz} = 0$ .

$$Y = \begin{bmatrix} Fe - Si : C \\ Fe - Si : Va \\ Fe - C : Va \\ Si - C : Va \end{bmatrix} \quad (5-18)$$

### 5.4.2 Kommerzielle Programme und Datenbanken

Die CALPHAD Methode stellt somit die komplexeste Vorgehensweise zum Berechnen von Multikomponentensystemen dar. Die Minimierung der Gibbs'schen freien Enthalpie G des Systems, entsprechend Gleichung (5-4), ist aufgrund der vielen voneinander abhängigen Gleichungssystemen und deren Randbedingungen nicht trivial und lässt sich nur iterativ von speziellen  $\Delta G$ -Minimizer durchführen. Es existieren folgende kommerziell verfügbare Softwarepakete, die auf dem CALPHAD-Ansatz beruhen:

- ThermoCalc (Firma ThermoCalc, Stockholm, Schweden),
- FactSage (Firma GTT, Herzogenrath, Deutschland),
- Pandat (Firma CompuTherm, Madison, USA),

- JMatPro (Firma Sente Software, Guildford, Großbritannien),
- MT-DATA (National Physical Laboratory, NPL, Teddington, Großbritannien),
- IDS (Aalto University, Helsinki, Finnland) und
- MatCalc (TU Wien, Österreich).

Diese „Computational Thermodynamics“ Software Pakete ermöglichen es komplexe Legierungssysteme zu berechnen und beliebige pseudo-binären Phasendiagramme, wie z.B. in **Abbildung 2-14**, zu erstellen. So können im Hinblick auf die Beschreibung von peritektischen Legierungen leicht die charakteristischen Punkte  $c_A$ ,  $c_B$  und  $c_C$  von Multikomponentenlegierung berechnet werden. Jedoch sind diese Berechnungen nur so gut, wie die zugrunde liegenden Datenbanken das System beschreiben. Folgende kommerziell verfügbare Datenbanken zur Berechnung von Stählen existieren:

- SGTE Solution Database, verwendete Version in dieser Arbeit: SGTE 2007 (wird verwendet von FactSage, ThermoCalc, MT-Data)
- TCFE, verwendete Version in dieser Arbeit: TCFE6 (ThermoCalc)
- FSstel (FactSage)
- PanIron (Pandat), sowie diverse andere softwarespezifische Stahldatenbanken.

Während die Wahl des jeweiligen  $\Delta G$ -Minimizer (ThermoCalc oder FactSage) bei gleicher Datenbankbeschreibung keinen Einfluss auf das Berechnungsergebnis hat, kommt der Qualität der Datenbank eine sehr große Bedeutung zu. Auch wenn die CALPHAD-Methode über eine gewisse Prognosefähigkeit zur Berechnung von neuen Legierungssystemen besitzt, so ist das nur möglich, wenn in der entsprechenden Datenbank die Legierungselemente und deren Wechselwirkungen beschreibt, wie z.B. exemplarisch für das ternäre Fe-C-Si System in **Kapitel 5.4.1** aufgezeigt. Thermodynamischen Datenbanken sind dabei immer aufgebaut aus den Daten der Reinstoffe, den binären, ternären und teilweise auch quaternären Interaktionsparameter (= L-Parameter). In der Praxis sind nach Saunders, N. und A. P. Miodownik [198] fast nie höhere als ternäre (maximal quaternäre) Interaktionen notwendig, um die Thermodynamik von Multikomponentensysteme gut zu modellieren. Sämtliche Modelle zur Beschreibung von Multikomponentensystemen summieren die bekannten/verfügbaren Wechselwirkungen/Interaktionen der Untersysteme entsprechend der Elementkonzentration zusammen. Es existieren verschiedene Modelle für diese Extrapolation, die wichtigsten für metallische Systeme sind die Muggianu-Gleichungen und die Kohler-Gleichungen [198].

Vor jeder thermodynamischen Berechnung ist es daher sehr wichtig, die entsprechende Datenbankbeschreibung zu studieren: welche Elemente, welcher Konzentrationsbereich und welche binären, ternären und quaternären Systeme sind beschreiben. Erst mit diesem Wissen ist es möglich seriöse Berechnungen durchzuführen.

Die SGTE Solution Database (Stand: SGTE 2007 [199]) beinhaltet als weltweit größte thermodynamische Metall-Datenbank: 78 Elemente, 350 binäre, 105 ternäre und 15 quaternäre Systeme, mit einem Gültigkeitsbereich von 200 bis 2.000°C. Jedoch sind bei vielen höheren (ternär und quaternär) Systemen die Beschreibungen nur für ausgewählte Phasen vorhanden und nicht vollständig.

Die Stahldatenbank (= Fe mind. 50%) von ThermoCalc (Stand: TCFE6 [200]) beinhaltet 21 Elemente [22]: Al, B, C, Ca, Co, Fe, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, N, Nb, Ni, O, P, S, Si, Ti, V und W, wobei die Elemente B, Ca, Mg, O, P und S nur als Spurenelemente beschrieben sind. Eine Besonderheit der TCFE6 ist die erstmalige Beschreibung des ternären Fe-C-Al Systems. Auch wenn die thermodynamische Beschreibung von Connetable, D. *et al.* [201] primär auf Daten von *ab-initio* Simulationen beruht, ist das Fe-C-Al System das letzte relevante ternäre System bei Stählen, welches bis zur TCFE6 in noch keiner kommerziellen Datenbank beschrieben ist. Vergleichsrechnungen (TCFE6 und SGTE2007), sowie ein experimentell neu bestimmtes pseudo-binäres Fe-C-Al Phasendiagramm ist im **Anhang E** zusammengestellt.

Für Berechnungen von höher legierten Stählen (höher legiert → stärkere Wechselwirkungen) sind besonders die auf dem Eisen-Kohlenstoffsystem basierenden die ternären (Fe-C-X) und quaternäre (Fe-C-X-Y) Systeme relevant. Während mittlerweile praktisch alle wichtigen ternären Systeme (Fe-C-X | X= Mn, Si, Cr, Ni, Cu, Mo, Co, Wo, Nb, V, N und jetzt auch Al) beschrieben sind, ist die Anzahl der bis jetzt untersuchten und beschriebenen quaternären Systeme noch überschaubar. Die einzigen in TCFE6 (erst ab dieser Version) und/oder SGTE2007 thermodynamisch beschriebenen quaternären (Fe-C-X-Y) Systeme sind aus dem Legierungsbereich der hochlegierten Rostfrei-, Werkzeug- und Sonderstähle: Fe-C-Cr-Ni (siehe dazu auch **Anhang H**), Fe-C-Cr-Mn, Fe-C-Cr-Mo, Fe-C-Cr-V, Fe-C-Cr-W, Fe-C-Cr-Nb, Fe-C-Mn-V, Fe-C-Ni-Co, Fe-C-Mo-V, Fe-C-Mo-W, Fe-C-Mo-Co, Fe-C-Mo-Nb, Fe-C-Mo-Si, Fe-C-W-Ni, Fe-C-W-Co, Fe-C-W-V, Fe-C-W-Si, Fe-C-Nb-Si, Fe-C-Nb-V, Fe-C-Nb-W.

Diese Auflistung zeigt sehr deutlich, dass weder das für Dualphasenstähle wichtige Fe-C-Si-Mn System (siehe dazu auch **Anhang H**), noch die für TRIP und TWIP Stähle (Basis: Fe-C-Si-Mn-Al) wichtigen quaternären Fe-C-Si-Al und Fe-C-Mn-Al Systeme in den Datenbanken beschrieben sind. Somit sind alle Berechnungen derartiger Stähle mit Vorsicht zu betrachten und experimentell abzusichern, zumal zu diesen quaternären Systemen bis dato (2013) auch noch keine publizierten experimentellen Daten verfügbar sind.

Jedoch ist die alleinige Beschreibung eines Systems in einer thermodynamischen Datenbank noch keine Garantie für eine richtige Berechnung. Die Berechnungsergebnisse hängen stark von der Qualität und dem Umfang der Modellbeschreibung und deren angepassten Parametern ab. Diese können jedoch auch nur so gut sein, wie die zur Verfügung stehenden experimentellen Daten. Experimentelle Methoden zur Charakterisierung von Metallen und zum Gewinn von Umwandlungstemperaturen sind in **Kapitel 4** zusammengestellt. Auch wenn in letzter Zeit vermehrt thermodynamische Daten mittels *ab-initio* Simulationen berechnet werden und die numerischen Algorithmen sowie die Rechenkapazitäten immer mehr verbessert werden, so ist doch letztlich die experimentelle Untersuchung die einzige Methode die Gewissheit schafft.

- ⇒ Die Qualität von CALPHAD Berechnungen hängt immer von den bereits durchgeführten experimentellen Untersuchungen und deren Umfang und Güte ab (=Rohdaten).
- ⇒ Wie gut sich mit einer Datenbank neue komplexe Multikomponentenlegierung berechnen lassen, muss jeweils individuell experimentell überprüft werden.

### 5.4.3 Optimierung von thermodynamischen Datenbanken

Aufgrund der immer stärkeren Verwendung der CALPHAD Methode, aber der noch nicht vollständig ausgereiften thermodynamischen Datenbank, besteht eine große Motivation diese zu verbessern. Wobei sich diese Motivation einerseits auf die Optimierung von vorhandenen binären, ternären und quaternären Beschreibungen bezieht, andererseits auf dem Aufbau, von neuen, noch nicht erfassten Systemen. Von den neu zu beschreibenden Systemen sind vor allem die quaternären Untersysteme von Fe-C-Si-Mn-Al Legierungen von besonderem Interesse.

Um selbständig eine Datenbankoptimierung durchzuführen, ist eine nicht verschlüsselte thermodynamische Datenbank (bzw. ein ausgewählter Extrakt davon) und ein Optimierungsprogramm notwendig. Das Softwarepaket ThermoCalc bietet zur Datenbankoptimierung das PARROT-Modul [188,202] an, welches jedoch wie ThermoCalc-Classic ohne graphischer Benutzeroberfläche (= im „DOS-Fenster“) eingeschränkt benutzerfreundlich ist. FactSage bietet das sogenannte OptiSage-Modul [203] an, welches über eine durchgehende Windows Benutzeroberfläche verfügt, wie in den **Abbildung 5-6**, **Abbildung 5-7** und **Abbildung 5-8** dargestellt ist. So lässt sich die Eingabe der experimentellen Daten in strukturierten Gruppen, die Auswahl der zu optimierenden Parameter und die Durchführung der eigentlichen Optimierung (NOMAD, Bayesian), wie in **Abbildung 5-8**, über eine gemeinsame, gut zugängliche Programmoberfläche durchführen.

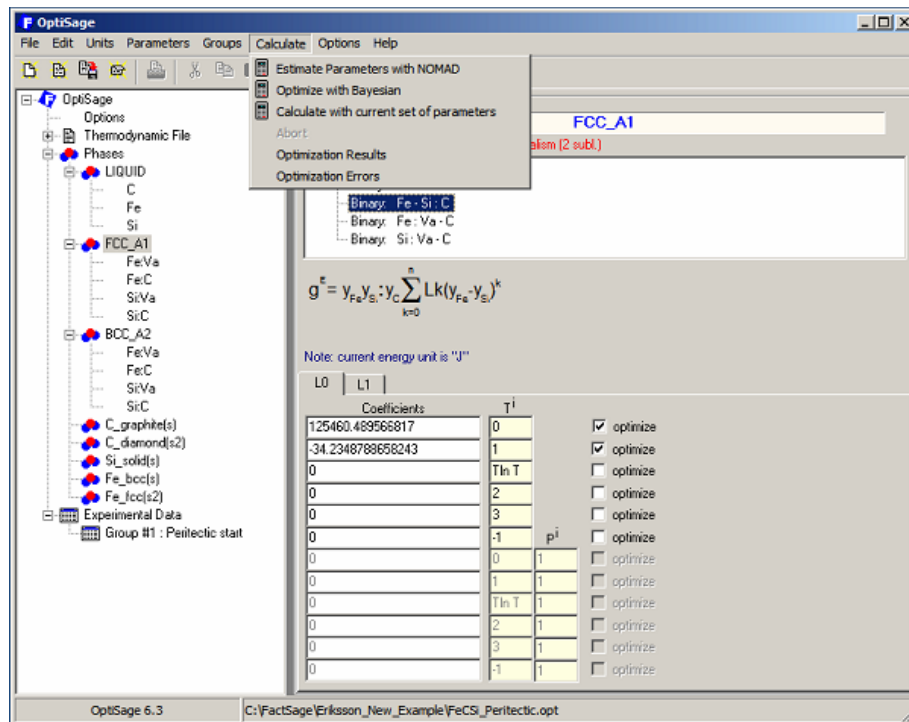


Abbildung 5-8: OptiSage Programmfenster – Optimierung.

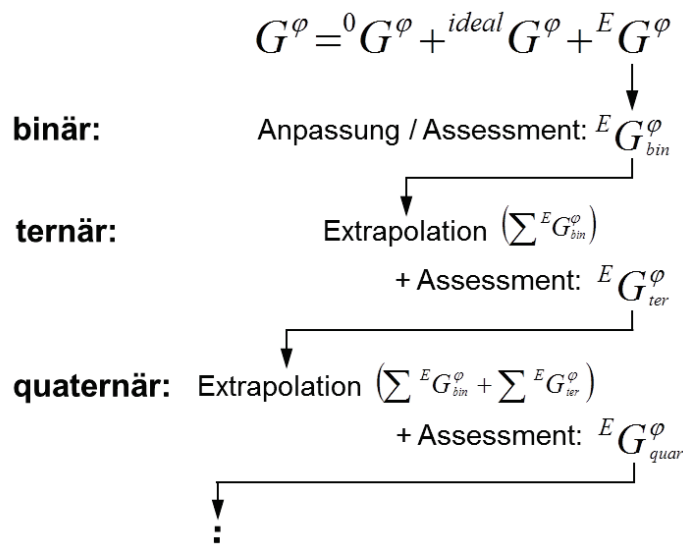
Neben vorhandenen, hochqualitativen, gut strukturierten experimentellen Daten, ist die manuelle Auswahl der zu optimierenden Parameter der wichtigste Schritt. Entsprechend **Gleichung (5-7)** und **(5-8)**, sowie dem praktischen Beispiel des Fe-C-Si Systems in **Kapitel 5.4.1**, beschreibt der Exzess Term  ${}^E G^\varphi$  die Abweichung der Gibbs Energie vom idealen Verhalten ( $= {}^0 G^\varphi + {}^{ideal} G^\varphi$ ) und somit das „reale Verhalten“ des Systems, bzw. der jeweiligen Phase ( $= G_i^\varphi$ ). Dementsprechend findet die Anpassung/Optimierung primär nur über den Exzess Term  ${}^E G^\varphi$  und dessen (binäre, ternäre oder quaternäre) Interaktionsparameter statt. Das heißt, die temperatur- und auch konzentrationsabhängigen L-Parameter sowie deren Unterparameter ( ${}^0L$ ,  ${}^1L$ ,  ${}^2L$ ...) werden mittels Optimierungssoftware (z.B. OptiSage oder PARROT) so lange angepasst, bis das jeweilig neu berechnete Gleichgewichte möglichst gut den experimentellen Daten entspricht.

Die eigentliche Herausforderung liegt in der (manuellen) richtige Auswahl der zu optimierenden L-Parameter und deren Koeffizienten, entsprechen dem Polynom:  $a + b \cdot T + c \cdot T \cdot \ln(T) + \sum d_n T^n$ . So wird laut **Gleichung (5-16)** und **(5-18)** das ternäre Fe-C-Si System je Phase (krz, kfz) mit 4 verschiedenen L-Parametern beschrieben.

Bei höheren Multikomponentensystemen erfolgt der Aufbau und die Optimierung der Exzess Terme, wie in **Abbildung 5-9** symbolisch dargestellt. Die übliche Strategie zum Auf-

bau eines quaternären Systems, z.B. von Fe-C-Si-Mn [= (Fe,Si,Mn)<sub>a</sub> : (C,Va)<sub>c</sub>], beginnt mit dem Zusammenstellen aller beteiligten binären Untersysteme (Fe-C, Fe-Si, Fe-Mn, Si-C, Mn-C, Si-Mn). Diese sechs konstituierenden binären Systeme werden zuerst durch die Anpassung ihrer binären Exzess Terme optimiert. Dann werden mittels Extrapolation aus diesen angepassten binären Untersystemen die vier ternäre Untersysteme (Fe-C-Si, Fe-C-Mn, Fe-Si-Mn, C-Si-Mn) berechnet und die extrapolierten Berechnungsergebnisse mit dem realen Verhalten (= Messergebnissen) verglichen. Die Anpassung an das reale Verhalten, sofern dies notwendig ist, erfolgt dann mittels neuen ternären Exzess Termen.

Aus diesen vier angepassten ternären Untersystemen wird dann mittels Extrapolation das quaternäre System berechnet. Meistens ist die Prognosefähigkeit, basierend auf den Ergebnissen der abgesicherten ternären Untersysteme, so gut, dass das quaternäre System hinreichend gut beschrieben wird. Ist dies jedoch nicht der Fall, so ist ein neuer quaternärer Exzess Term einzuführen. Dieses Vorgehen ist prinzipiell beliebig erweiterbar, auch wenn bis jetzt noch keine komplexeren Systeme als quaternäre beschrieben wurden [189].



**Abbildung 5-9:** CALPHAD Methodik zum Aufbau und zur Extrapolation von höheren Multikomponentensystemen [189].

Die Anzahl der Untersysteme lässt sich bei einem n-Komponentensystem mit dem Binomialkoeffizienten (n über k) berechnen, wobei k die Anzahl der Komponenten im Untersystem ist (= binär, ternär,...). So ergeben sich für ein 4-Komponentensystem, 6 binäre und 3 ternäre Untersysteme, und für ein 5-Komponentensystem, 10 binäre, 10 ternäre und 5 quartäre Untersysteme [189].

Die Standard Gibbs Energien der Reinstoffe  ${}^0G_i^\phi$  werden hingegen nie für die Optimierung herangezogen. In ausgewählten Fällen, besonders beim Beschreiben von neuen Systemen, werden die Gibbs Energien der Phasenkomponenten und deren hypothetische Grenzfälle  ${}^0G_{i:Va}^\phi$  (z.B.  $Fe_1Va_1$ ,  $Fe_1Va_3$ ,  $Si_1Va_1\dots$ ) und  ${}^0G_{i:C}^\phi$  zur Optimierung verwendet.

Eine besondere „Gefahr“ stellt die alleinige Optimierung mit Hilfe von lokal ausgewählten experimentellen Daten dar, ohne dabei das gesamte System mit einzubeziehen. Ein optimierter Parametersatz kann schnell zu einer deutlichen „lokalen Verbesserung“ führen, die jedoch (abseits der optimierten Punkte / Messergebnissen) eine globale Verschlechterung bewirkt. Daher ist mit der (manuellen) Auswahl der zu optimierenden Parameter sehr sorgfältig umzugehen, und es sind möglichst viele experimentellen Punkte, die auch abseits (bei höheren/tieferen Konzentrationen) liegen, in die Optimierung miteinzubeziehen. Thermodynamische

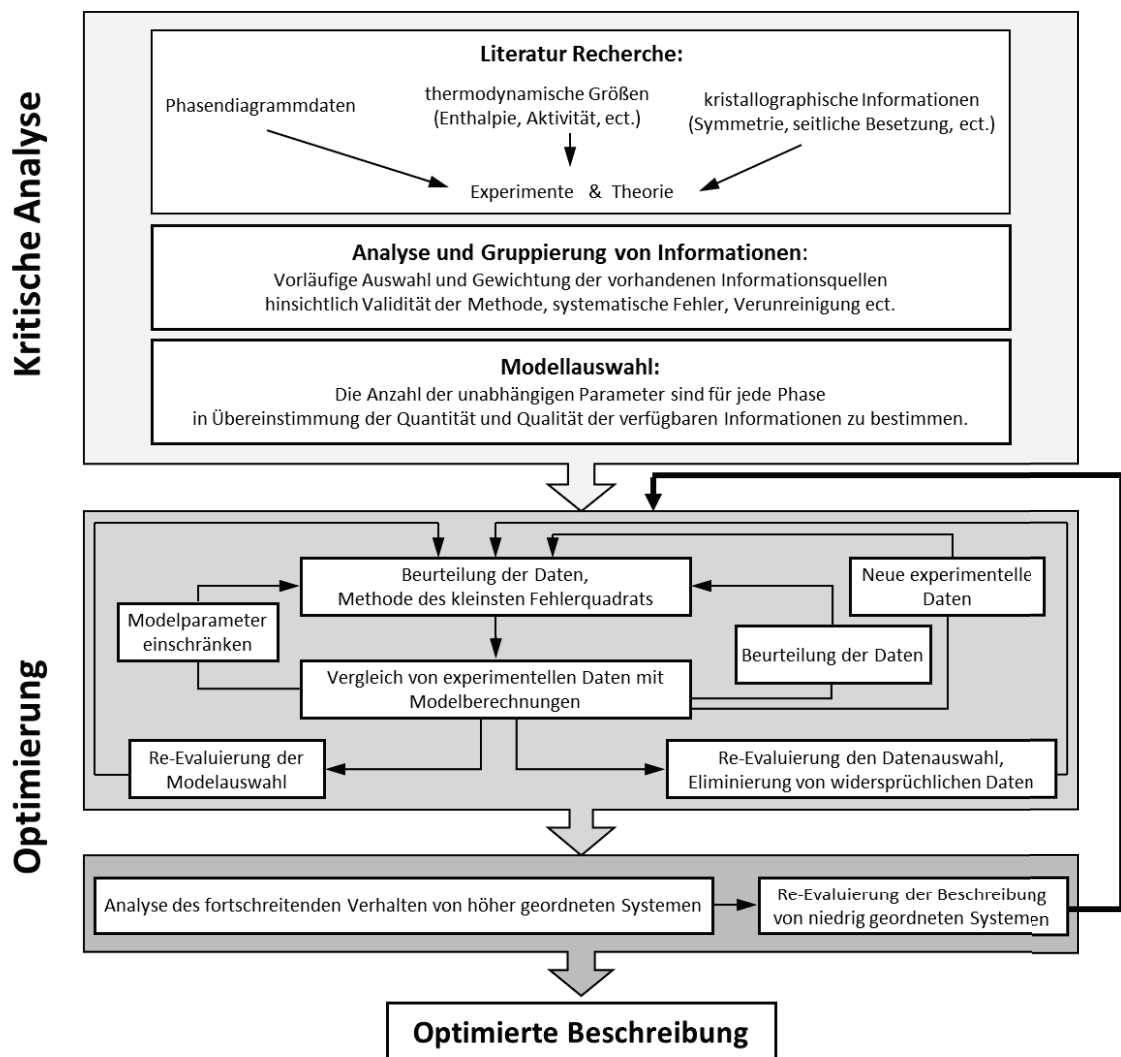


Abbildung 5-10: Schaubild zum Aufbau und zur Optimieren von CALPHAD Datenbanken [188].

**Abbildung 5-10** zeigt einen allgemeinen Überblick über den Aufbau und die Optimierung von CALPHAD Datenbanken, wobei dem ständigen Re-Evaluieren und kritischen Hinterfragen eine besondere Bedeutung zukommt. Weitere Ausführungen zur Datenbankoptimierung werden in dieser Arbeit nicht beschrieben, zumal es auch keine expliziten Vorschriften über die Abfolge der thermodynamischen Optimierungsarbeit gibt. Die Fachliteratur von Kattner, U. [189], Saunders, N. und A. P. Miodownik [198] und Lukas, H. L. *et al.* [188] bietet einen entsprechenden Überblick. Abschließend ist festzuhalten, dass die Optimierungsabläufe vom jeweiligen System und deren Besonderheiten sehr abhängig sind und sich nicht allgemeingültig beschreiben lassen.

## 5.5 CALPHAD basierende Regressionsformeln für $c_A^*$ , $c_B^*$ und $c_C^*$

Blazek, K. E. *et al.* [204] sowie Shepherd, R. *et al.* [205] publizieren Formeln für  $c_A^*$ ,  $c_B^*$  (und  $c_C^*$ ), basierend auf umfassenden Regressionsanalysen von ausgewählten CALPHAD Berechnungen. Dabei wurde mittels statistisch geplanten Parameterstudien jeweils der Einfluss von ausgewählten Legierungselementen auf die charakteristischen Punkte  $c_A^*$ ,  $c_B^*$  und  $c_C^*$  im pseudo-binären Fe-C System berechnet. Diese CALPHAD Berechnungen wurden mit den kommerziellen Softwareprogrammen ThermoCalc und FactSage durchgeführt, und sind nur gültig in dem ausgewiesenen Konzentrationsbereich. Die somit ermittelten Formeln für  $c_A^*$  und  $c_B^*$  sind vergleichbar mit Cp-Formeln, wo Austenit-Bildner negativ und Ferrit-Bildner positiv bewertet sind.

Vorteil dieser leicht anzuwenden Formeln ist die separate Berechnung von  $c_A^*$ ,  $c_B^*$  und  $c_C^*$ , sodass auch der peritektische Bereich zwischen  $c_A^*$  und  $c_B^*$  je nach Legierungslage schmaler oder breiter werden kann und nicht wie beim äquivalenten Kohlenstoffgehalt starr auf 0,06 Massen-%C fixiert ist. Weiters berücksichtigen diese CALPHAD basierenden Regressionsformeln zum Teil die Wechselwirkung ausgewählter Elemente untereinander, z.B. ...Al\*Si und ...Ni\*Cr, sowie die Selbstbeeinflussung von Legierungselementen durch höhere Potenzen, z.B. ...Cr + ...Cr<sup>2</sup>.

Nachteil dieser Formeln ist die alleinige Abhängigkeit der Ergebnisse an der Qualität der thermodynamischen Berechnungen sowie die mangelnde objektive Validierung.



### 5.5.1 Blazek-Formel (ThermoCalc basierend)

Die Formeln von Blazek, K. E. *et al.* [204] (Jahr 2007) für  $c_A^*$  und  $c_B^*$  basieren ausschließlich auf ThermoCalc Berechnungen mit der Version M, welche im April 1999 erschienen ist. Nähere Informationen zur Datenbankversion sind nicht angegeben, es ist aber davon auszugehen, dass es sich um einer Version älter als die TCFE3 (Dezember 2002) handelt - d.h. um eine wenig entwickelte Stahldatenbank, die keine thermodynamischen Daten des Fe-C-Al sowie des komplexen Fe-C-Si-Al-Mn Systems enthält. [Zur Information, im praktischen Teil dieser Arbeit wird die Datenbank TCFE6 (April 2008) verwendet, wobei die aktuellste Version die TCFE7 (März 2012) ist.] In **Tabelle 5-4** sind die gültigen Konzentrationsbereiche, und in **Tabelle 5-5** sind die Formeln für  $c_A^*$  und  $c_B^*$  von Blazek, K. E. *et al.* [204] zusammengestellt.

**Tabelle 5-4:** Konzentrationsbereiche für die Formeln von Blazek, K. E. *et al.* [204].

Konzentrationsbereich von 0 bis [Massen-%]		Konzentrationsbereich von 0 bis [Massen-%]	
Al	2,0	Cu	1,35
Cr	18,3	Ni	10,3
Mn	2,1	V	0,03
Mo	2,2	Ti	0,33
Si	2,05	Sn	0,03
P	0,1	Nb	0,075
S	0,15	W	0,5

**Tabelle 5-5:** Formeln von Blazek, K. E. *et al.* [204].

Punkt	Formel	Standard Abweichung
$C_A^*$	$0,0896 + 0,0458 \cdot Al - 0,0205 \cdot Mn - 0,0077 \cdot Si + 0,0223 \cdot Al^2 - 0,0239 \cdot Ni + 0,0106 \cdot Mo + 0,0134 \cdot V - 0,0032 \cdot Cr + 0,00059 \cdot Cr^2 + 0,0197 \cdot W$	0,0053
$C_B^*$	$0,1967 + 0,0036 \cdot Al - 0,0316 \cdot Mn - 0,0103 \cdot Si + 0,1411 \cdot Al^2 + 0,05 \cdot (Al \cdot Si) - 0,0401 \cdot Ni + 0,03255 \cdot Mo + 0,0603 \cdot V + 0,0024 \cdot Cr + 0,00142 \cdot Cr^2 - 0,00059 \cdot (Cr \cdot Ni) + 0,0266 \cdot W$	0,0126

Der Name der Formeln lautet „*Peritectic Predictor Equations*“ und sobald der Kohlenstoffgehalt einer Legierung zwischen berechneten Werten von  $c_A^*$  und  $c_B^*$  liegt, ist die Legierung laut Blazek, K. E. *et al.* [204] hypo-peritektisch (= Bereich II). Die Berechnungsergebnisse

wurden teilweise, für niedrig legierte Stähle mit z.B. 0,9%Mn und 0,3%Si, validiert mit Betriebsergebnissen bei Arcelor Mittal USA im Werk Burns Harbor.

Zur Validierung wurde die integrale Wärmestromdichte herangezogen, welche zwischen  $c_A^*$  und  $c_B^*$  ein deutliches Minimum ausbildet, wie in **Kapitel 3.1** beschrieben. Dabei zeigten sich sehr gute Übereinstimmungen mit den Betriebsbeobachtungen, wobei keine Ergebnisse zu höher- und komplex-legierten Stählen publiziert wurden. Die Berechnungsergebnisse der „Peritectic Predictor Equations“ wurden von Blazek, K. E. *et al.* weiters verwendet, um die Stähle des Produktionsprogramms vorab zu kategorisieren und die Gießpulverauswahl, wie in **Kapitel 3.2** beschrieben, auf das Umwandlungsverhalten anzupassen. Durch diese einfachen Maßnahmen konnte bei Burns Harbor der Anteil an auffälligen Brammen mit Oberflächenlängsrissen von 80% auf 25% reduziert werden.

### 5.5.2 Shepherd-Formel (FactSage basierend)

Die Formeln von Shepherd, R. *et al.* [205,206] (Jahr 2012) für  $c_A^*$ ,  $c_B^*$  und  $c_C^*$  basieren ausschließlich auf FactSage Berechnungen mit der Version 6.2. Die verwendete Datenbankversion ist ebenfalls nicht angegeben, es ist aber laut GTT-Deutschland davon auszugehen, dass einen ausgewählter Teilextrakt der SGTE Solution Datenbank handelt – d.h. um eine hoch entwickelte Legierungsdatenbank, die jedoch noch keine thermodynamischen Daten des Fe-C-Al sowie des komplexen Fe-C-Si-Al-Mn Systems enthält. In **Tabelle 5-6** sind die gültigen Konzentrationsbereiche und in **Tabelle 5-7** sind die Formeln für  $c_A$ ,  $c_B$  und  $c_C$  von Shepherd, R. *et al.* [205] zusammengestellt.

**Tabelle 5-6:** Konzentrationsbereiche für die Formeln von Shepherd, R. *et al.* [205].

Konzentrationsbereich von 0 bis [Massen-%]		Konzentrationsbereich von 0 bis [Massen-%]	
Mn	2,0	Sn	1,0
P	0,192	Nb	0,5
S	0,07	Ti	0,44
Si	1,5	V	1,0
Cu	1,0	Mo	1,0
Al	2,0	Cr	0,5
N	0,1	Ni	0,5

Tabelle 5-7: Formeln von Shepherd, R. *et al.* [205].

Punkt	Formel	Standard Abweichung
$C_A^*$	$0,0927 - 0,0151 \cdot Mn + 0,00776 \cdot Si^2 + 0,0565 \cdot Al + 0,0143 \cdot Al^2 + 0,00338 \cdot Al^3 - 0,0170 \cdot (Mn \cdot Si) - 0,0148 \cdot (Mn \cdot Al) - 0,0574 \cdot (Si \cdot Al) - 0,00848 \cdot (Mn \cdot Si \cdot Al) - 0,00900 \cdot (Si \cdot Al)^2 - 0,0121 \cdot (Si + Al) - 0,000775 \cdot Si^4 + 0,00128 \cdot (Mn \cdot Si)^3 + 0,00119 \cdot (Mn + Si + Al)^3 + 0,000913 \cdot (Mn \cdot Al)^4 - 0,00193 \cdot (Mn \cdot Si \cdot Al)^4 - 0,000341 \cdot (Mn + Si + Al)^4 - 0,0425 \cdot P^2 + 0,0549 \cdot P + 0,1369 \cdot S - 0,0135 \cdot Cu - 0,4694 \cdot N + 0,0036 \cdot Sn^2 - 0,014 \cdot Sn - 0,0256 \cdot Nb - 0,0357 \cdot Ti + 0,0113 \cdot V - 0,0009 \cdot Mo^2 + 0,0062 \cdot Mo - 0,0016 \cdot Cr - 0,0195 \cdot Ni$	0,0002
$C_B^*$	$0,249 + 0,0673 \cdot Si^2 + 0,177 \cdot Al^2 - 0,0232 \cdot Mn \cdot Si - 0,0116 \cdot Mn \cdot Al + 0,140 \cdot Al^5 - 0,105 \cdot Si \cdot Al + 0,0214 \cdot Mn \cdot Si \cdot Al + 0,0104 \cdot (Mn \cdot Si)^2 - 0,0429 \cdot (Si \cdot Al)^2 - 0,195 \cdot Al^4 + 0,0441 \cdot Mn^4 - 0,0269 \cdot Mn^5 - 0,0242 \cdot e^{Mn} - 0,0437 e^{Si} + 0,0233 \cdot (Si \cdot Al)^4 + 0,0152 \cdot (Mn \cdot Si \cdot Al)^4 - 0,000721 \cdot (Mn + Si + Al)^4 + 0,2651 \cdot P + 0,5573 \cdot S - 0,0174 \cdot Cu - 0,585 \cdot N + 0,0094 \cdot Sn^2 - 0,0211 \cdot Sn - 0,027 \cdot Nb + 0,0377 \cdot Ti^2 - 0,0463 \cdot Ti + 0,042 \cdot V - 0,0015 \cdot Mo^2 + 0,0238 \cdot Mo + 0,0024 \cdot Cr^2 - 0,002 \cdot Cr - 0,0349 \cdot Ni$	0,0011
$C_C^*$	$0,746 - 0,0469 \cdot Mn + 0,0305 \cdot Si - 0,0265 \cdot Si^2 + 0,0236 \cdot Si^3 + 1,37 \cdot Al - 1,21 \cdot Al_2 + 1,70 \cdot Al^3 - 0,771 \cdot \sqrt{Al} + 0,0745 \cdot \text{Log}(Al) - 0,0351 \cdot Mn \cdot Si - 0,0560 \cdot Mn \cdot Al - 0,249 \cdot Si \cdot Al + 0,00571 \cdot Mn \cdot Si \cdot Al - 0,00973 \cdot (Mn \cdot Al)^2 - 1,07 \cdot Al^4 + 0,321 \cdot Al^5 + 0,00544 \cdot (Mn + Al)^2 - 0,0338 \cdot (Si \cdot Al)^3 + 0,1065 \cdot P + 1,239 \cdot S - 0,0621 \cdot Cu - 0,8642 \cdot N + 0,001 \cdot Sn^2 - 0,0191 \cdot Sn + 0,0051 \cdot Ti^2 + 0,0386 \cdot Ti + 0,0043 \cdot V^2 + 0,0896 \cdot V + 0,046 \cdot Mo + 0,0056 \cdot Cr^2 - 0,0178 \cdot Cr - 0,0047 \cdot Ni^2 - 0,0763 \cdot Ni$	0,0023

Die Berechnungsergebnisse wurden umfassend validiert mit Betriebsergebnissen bei Thyssen Krupp Steel Europe AG Duisburg im Werk Beeckerwerth [205,206]. Zur Validierung wurde der Temperaturvariationskoeffizient (TVK) herangezogen, wie in **Kapitel 3.1** beschrieben, sowie ein Kennwert für die Oberflächenqualität des fertig gewalzten Warmbandes, welcher mittels automatischer Bildauswertesoftware ermittelt wurde. Beide Kennwerte zeigen deutlich ihr Maximum zwischen  $c_A^*$  und  $c_B^*$ , jedoch beziehen sich die Untersuchungsergebnisse ausschließlich auf den Kohlenstoffgehalt, bzw. den äquivalenten Kohlenstoffgehalt ( $C_p$ ). Eine Aussage über die Legierungselemente und deren Konzentrationen wird bei diesen Untersuchungen nicht getroffen, somit ist eine Validierung des in **Tabelle 5-6** angegebenen Konzentrationsbereiches nicht möglich.

Die Berechnungsergebnisse von Shepherd, R. *et al.* [205] wurden verwendet, um die Stähle des Produktionsprogramms vorab zu kategorisieren und die spezifischen Gießparameter, wie in **Kapitel 3.2** beschrieben, auf das Umwandlungsverhalten anzupassen. Weiters besteht die Motivation mit den CALPHAD basierenden Regressionsformeln die Legierungsentwicklung vorab so zu steuern, dass der kritische peritektische Bereich zwischen  $c_A^*$  und  $c_B^*$  gänzlich vermieden wird.

### 5.5.3 Kritische Betrachtungen zu den CALPHAD Regressionsformeln

Nachteil dieser CALPHAD basierenden Regressionsformeln ist die alleinige Abhängigkeit der Ergebnisse von der Qualität der verwendeten thermodynamischen Datenbanken. Sowohl Blazek, K. E. *et al.* [204] wie auch Shepherd, R. *et al.* [205] geben in ihren Formeln Koeffizienten für Aluminium an, obwohl in beiden verwendeten Datenbanken - zum damaligen Zeitpunkt - keine thermodynamische Beschreibung des Fe-C-Al Systems enthalten ist. So berechnen (als ausgewähltes Bsp.) die beiden Formeln für eine Legierung mit Fe – 0,22%C – 2%Al folgende Werte für  $c_A^*$ :

$$\text{Blazek} \mid c_A^* = 0,27 \%C \quad \text{und} \quad \text{Shepherd} \mid c_A^* = 0,289 \%C$$

d.h. der untersuchte Stahl würde mit C= 0,22% links von  $c_A^*$  liegen, da  $c_A^*$  bei Werten über 0,27%C berechnet wird. Experimentelle DSC- und HT-LSCM Untersuchungen von Presoly, P. *et al.* [118] zeigen jedoch, dass diese Legierung eindeutig zwischen  $c_A^*$  und  $c_B^*$  liegt, und nicht links davon. Nähere Informationen zum Fe-C-Al System sind zusammengestellt in **Anhang E**. Somit sind alle Berechnungen mit höheren Al Gehalten sowie deren Wechselwirkungen mit anderen Elementen (Al\*Si, Al\*Mn und Al\*Si\*Mn) als kritisch zu betrachten, zumal bis dato keine experimentellen und thermodynamischen Untersuchungen der Multikomponentensysteme Fe-C-Al-Si, Fe-C-Al-Mn und Fe-C-Al-Si-Mn existieren, näher beschrieben in **Kapitel 5.4.2**.

Weiters sind sowohl von Blazek, K. E. *et al.* [204] wie auch Shepherd, R. *et al.* [205] die verwendeten Versionen der thermodynamischen Datenbanken nicht angegeben, was die Überprüfbarkeit der Ergebnisse erschwert. Auch beziehen sich die in **Tabelle 5-4** und **Tabelle 5-6** angegebenen Konzentrationsbereiche ausschließlich auf die durchgeführten thermo-dynamischen Berechnungen, nicht jedoch auf deren eigentliche Gültigkeit der Ergebnisse. Auffällig sind weiters die Koeffizienten der CALPHAD basierenden Regressionsformeln für das reine Fe-C System, wenn sonst keine Legierungselemente berücksichtigt werden. Dabei unterscheiden sich, wie in **Tabelle 5-8** zusammengestellt, die Werte für die charakteristischen Punkte  $c_A$ ,  $c_B$  und  $c_C$  deutlich von den publizierten Werten in **Tabelle 2-6**.

**Tabelle 5-8:** Vergleich der Koeffizienten für das reine Fe-C System.

$c_A$ [Massen-%]	$c_B$ [Massen-%]	$c_C$ [Massen-%]	Quelle
<b>0,096</b>	<b>0,169</b>	<b>0,523</b>	Mittelwert von <b>Tabelle 2-3</b>
0,0896	0,1967	-	Blazek, K. E. <i>et al.</i> [204]
0,0927	0,249	0,746	Shepherd, R. <i>et al.</i> [205]

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sowohl die Blazek- wie auch die Shepherd-Formel aus den genannten Gründen kritisch zu betrachten sind.

## 5.6 Zusammenfassung, sowie Vor- und Nachteile der verschiedenen Berechnungsmethoden

Eine ausführliche Zusammenfassung der verschiedenen Berechnungsmethoden, sowie deren Vor- und Nachteile sind in **Tabelle 5-9** zusammengestellt. Die CALPHAD Methode stellt sich dabei eindeutig als Methode mit dem größten Potential heraus. Ausschlaggebend dafür sind die umfassenden Möglichkeiten thermodynamische Berechnungen von Phasendiagrammen und thermophysikalischen Daten durchzuführen. Die Möglichkeit zur Extrapolation von bekannten Systemen niedriger Ordnung auf noch unbekannte Multi-komponentensystemen bietet eine gewisse „Prognosefähigkeit“ für die Berechnung neuer Legierungen. Auch ist die CALPHAD Methode weltweit im Einsatz, gut ausbaufähig und optimierbar und somit die Methode der Wahl für alle thermodynamischen Berechnungen.

Alle anderen vorgestellten mathematischen Berechnungsmethoden weisen aufgrund der schlechten Modellqualität und den doch existierenden individuellen Aufwand, kein Potential für weiterführende Entwicklungen auf.

Einzig die sehr simplen und weltweit verbreiteten Cp-Formeln sind aufgrund der Praxisnähe und der leichten Ausbaufähigkeit von Interesse. Da jedoch die einfachen Cp-Summenformeln höher legierte komplexe Legierungen nicht allgemeingültig beschreiben können, sind als Verbesserungsvorschlag eigene stahlgruppenabhängige Cp-Formeln zu verwenden, um mit dieser einfachen Berechnungsmethode weiterzuarbeiten. Zum Verbessern von Cp-Formeln sind vorallem die folgenden Ansätze der CALPHAD basierenden Regressionsformeln interessant, wie z.B. die separate Berechnung von  $c_A^*$  und  $c_B^*$ , das Berücksichtigen von gegenseitige Wechselwirkungen (A+B oder A\*B) und die Selbstbeeinflussungen bei höheren Legierungselementgehalten (z.B.  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $e^A \dots$ ).

Tabelle 5-9: Zusammenfassung, sowie Vor- und Nachteile der verschiedenen Berechnungsmethoden.

Methode	Berechnungsergebnis & Methodik	Komplexität & Wechselwirkungen	Vorteile	Nachteile	Potential der Methode
<b>Cp-Formeln</b>	<p>äquivalenter Kohlenstoffgehalt</p> <p>Verschiebung von <math>c_A^*</math> u. <math>c_B^*</math>, wobei deren Abstand konstant bleibt (= 0,07 %C)</p> <p>Aufsummierung der Produkte aus Legierungselementen (<math>C_i</math>) mit jeweiligen dimensionslosen Wirkfaktoren (<math>X_i</math>).</p>	<p>Komplexität [K]: sehr niedrig</p> <p>Wechselwirkungen [WW]: keine, nur binäre Fe-X</p>	<p>sehr einfache Summenformeln</p> <p>gut bei niedrigen Legierungsgehalten</p> <p>stark verbreiteter betrieblicher Einsatz und viel Erfahrung</p>	<p><math>c_A^*</math> u. <math>c_B^*</math> werden nicht separat betrachtet</p> <p>keine Wechselwirkungen der Legierungselemente untereinander</p> <p>falsche Ergebnisse bei höheren Konzentrationen</p> <p>kein Gültigkeitsbereich angegeben</p>	<p>Gegeben, da das Modell sehr einfach und praxisnahe ist</p> <p>oft basiert auf tatsächlichen Anlagebeobachtungen (TVK)</p> <p>sehr leicht ausbaufähig</p> <p>weitweit in Verwendung</p>
<b>Kagawa-Modell</b>	<p>vollständige pseudo-binäre Fe-C Phasendiagramme im Hochtemperaturbereich</p> <p>direkter Einfluss von Legierungselementen (X) auf die charakteristischen Punkte <math>c_A^*</math>, <math>c_B^*</math> u. <math>c_C</math></p> <p>Addition von einfachen geometrischen Beziehungen</p>	<p>[K]: mittel</p> <p>[WW]: einfache ternäre Fe-C-X Systeme werden betrachtet</p>	<p>vollständige pseudo-binäre Phasendiagramme</p> <p>separate Betrachtung von <math>c_A^*</math>, <math>c_B^*</math> u. <math>c_C</math></p> <p>gute Berechnung der Liquidustemperatur</p>	<p>keine praktische Validierung vorhanden und keine betrieblichen Anwender bekannt</p> <p>keine Wechselwirkungen der Legierungselemente untereinander</p> <p>zum Teil falsche Ergebnisse, z.B. bei Fe-C-1%Si System</p> <p>kein Gültigkeitsbereich angegeben</p>	<p>Gering, auch sind keine Referenzen vorhanden</p> <p>Die mäßigen Ergebnisse dieses Modells rechtfertigen nicht dessen Aufwand</p>
<b>Mikrosegmentierungsmodelle</b>	<p>vollständige pseudo-binäre Fe-C Phasendiagramme im Hochtemperaturbereich</p> <p>Addition von einfachen geometrischer Beziehungen = vergleichbar mit dem Kagawa-Modell</p>	<p>[K]: mittel</p> <p>[WW]: keine, nur binäre Fe-X</p>	<p>vollständige pseudo-binäre Phasendiagramme</p> <p>separate Betrachtung von <math>c_A^*</math>, <math>c_B^*</math> u. <math>c_C</math></p> <p>gute Berechnung der Liquidustemperatur</p>	<p>keine praktische Validierung vorhanden und keine betrieblichen Anwender bekannt</p> <p>keine Wechselwirkungen der Legierungselemente untereinander</p> <p>kein Gültigkeitsbereich angegeben</p>	<p>Gering, auch sind keine Referenzen vorhanden</p> <p>Die mäßigen Ergebnisse dieses Modells rechtfertigen nicht dessen Aufwand</p>

Methode	Berechnungsergebnis & Methodik	Komplexität & Wechselwirkungen	Vorteile	Nachteile	Potential der Methode
CALPHAD (FactSage, ThermoCalc, ...)	vollständige Phasendiagramme von 200 bis 2000°C umfassende thermodynamische Berechnungen von Phasendiagramme und thermophysikalischen Daten (z.B. Wärmekapazität, Dichte) kommerzielle ΔG-Minimierer	[Kj]: sehr hoch [WW]: binäre, ternäre u. teilweise quaternär WW, abhängig von der verwendeten Datenbank Möglichkeit zur Extrapolation bei Multikomponentensystemen	komplexe thermodynamische Berechnungen von Multikomponentensystemen einziges Model mit einer gewissen „Prognosefähigkeit“ kommerzielle thermodyn. Datenbanken basieren auf ausgewählten primären experimentellen Daten	sehr komplex und aufwendig teure Softwareprogramme Berechnungen sind nur so gut wie die verwendeten thermodyn. Datenbanken es lässt sich praktisch „alles Berechnen“ ohne jedoch ein Feedback über die Richtigkeit der Ergebnisse zu bekommen	Sehr groß, gut ausbaufähig u. optimierbar weitverbreitete Standardmethode zur Berechnung von Phasenumwandlungen in Stählen optimierte thermody. Berechnungen können für weitere kinetische Betrachtungen verwendet werden (z.B. Mikrosegmentierungs- u. Erstarrungsberechnungen, Gefügeumwandlung und Ausscheidungskinetik, ZTU-Diagramme...)
Blazek-Formel (ThermoCalc basierend)	CALPHAD basierenden Regressionsformeln für die separate Berechnung von $c_A$ , $u$ , $c_B$ Regressionsanalysen von ausgewählten ThermoCalc Berechnungen [unbekannte Datenbank, Jahr 1999]	[Kj]: niedrig bis mittel [WW]: teilweise werden einfache ternäre WW berücksichtigt, z.B. Al*Si, Cr*Ni und auch die Selbstbeeinflussung, z.B. Al <sup>2</sup> , Cr <sup>2</sup>	sehr einfache Summenformeln separate Betrachtung von $c_A$ , $u$ , $c_B$ ausgewiesener Konzentrationsbereich praktische Verwendung bei Arcelor Mittal - Burns Harbor	Die Berechnungen basieren auf einer alten, unbekanntem, ThermoCalc Datenbank Aluminium wird extra als Element angeführt mit einem gültigen Konzentrationsbereich bis 2%, jedoch sind die Ergebnisse falsch! Auffällig hoher Wert für $c_B$	Gering, da das Modell auf einer alten, unbekanntem thermodynamischen Datenbank basiert weilers ist das Modell schwer ausbaufähig und die durchgeführten Regressionsanalysen sind nur schwer nachvollziehbar
Shepherd-Formel (FactSage basierend)	CALPHAD basierenden Regressionsformeln für die separate Berechnung von $c_A$ , $c_B$ und $c_C$ Regressionsanalysen von ausgewählten FactSage Berechnungen [unbekannte Datenbank, wahrscheinlich SGTE Solution]	[Kj]: mittel [WW]: unterschiedliche komplexe WW werden mit unterschiedlichen Termen berücksichtigt, z.B. (Mn*Si*Al), (Mn+Si+Al) <sup>3</sup> u. (Mn+Si+Al) <sup>4</sup> , ... sowie umfassende Selbstbeeinflussung, z.B. Al, Al <sup>2</sup> , Al <sup>3</sup> , Si, Si <sup>2</sup> , e <sup>Mn</sup> , e <sup>Si</sup> , ...	sehr einfache Summenformeln separate Betrachtung von $c_A$ , $c_B$ und $c_C$ ausgewiesener Konzentrationsbereich Praktische Verwendung bei Thyssen Krupp Steel Europe AG Duisburg - Beckerwerth	Die Berechnungen basieren auf einer unbekanntem Datenbank, wahrscheinlich SGTE Solution Datenbank Aluminium wird extra als Element angeführt mit einem gültigen Konzentrationsbereich bis 2%, jedoch sind die Ergebnisse falsch! Komplexe WW höherer Ordnung werden zwischen Si, Al u. Mn aufgezeigt, wobei diese Systeme bis dato weder experimentell untersucht noch thermodynamisch beschrieben sind. Auffällig hoher Wert für $c_B$	Gering, da das Modell auf einer alten, unbekanntem thermodynamischen Datenbank basiert weilers ist das Modell schwer ausbaufähig und die durchgeführten Regressionsanalysen sind nur schwer nachvollziehbar

## 6 Praktische Evaluierung von ausgewählten Labormethoden

Die folgende „*praktische Evaluierung von ausgewählten Labormethoden*“ basiert auf den Erkenntnissen der Literaturrecherche von **Kapitel 4**. Für die „*Untersuchung der Wirkung von Legierungselementen auf die peritektische Phasenumwandlung in Stählen*“ sind entsprechend der in **Kapitel 4.5** durchgeführten „*Zusammenfassung und Gewichtung der Untersuchungsverfahren*“ indirekte Untersuchungsmethoden die Methode der Wahl. Nur die in **Kapitel 4.3** beschriebenen indirekten Methoden ermöglichen es, effizient den Einfluss von Legierungselementen auf das pseudo-binäre Fe-C System zu untersuchen.

Der Fokus bei der praktischen Evaluierung von ausgewählten Labormethoden liegt somit in der Untersuchung von thermoanalytische (Standard)methoden. Folgende Methoden standen im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung und wurden evaluiert:

- DTA und DSC
- Dilatometer (DIL)
- HT-LSCM (als TOA für GGW-Untersuchungen)

In dieser Arbeit wurden keine praktischen Untersuchungen mit den in **Kapitel 4.2** beschriebenen direkten Methoden (HT-LSCM und HT-Synchrotron) durchgeführt, da diese nicht zur Verfügung standen und auch kein Schwerpunkt dieser Arbeit waren. Diesbezüglich ist auf die Dissertation von Griesser, S. [61] zu verweisen, der mittels HT-LSCM in-situ Erstarrungsversuche den Einfluss von Legierungselementen auf die Kinetik und Mechanismus der peritektischen Phasenumwandlung untersuchte.



Praktischen Untersuchungen mit den in **Kapitel 4.4** beschriebenen Erstarrungsexperimenten und Sonderverfahren wurden am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie abseits dieser Arbeit durchgeführt. Die Masterarbeit von Schneller, F. [172] wurde parallel zu der vorliegenden Dissertation durchgeführt und beschreibt die „*Möglichkeiten und Grenzen der experimentellen Bestimmung des Schrumpf- und Kontraktionsverhaltes bei Stahl mit Hilfe des SSCC-Versuches*“. Dabei wurden sowohl vereinfachte „Dipping-Tests“ wie auch eine Methodenentwicklung des SSCC-Versuches durchgeführt. Aufgrund des hohen Versuchsaufwandes (Zeit und Kosten), der eingeschränkten Auflösung hinsichtlich der exakten Bestimmung der charakteristischen Punkte  $c_A$ ,  $c_B$  und  $c_C$ , sowie der noch nicht vollkommenen Methodenentwicklung betreffend der Prüfkörpergeometrie und des Versuchsablaufs (Haltezeiten, Überhitzung der Schmelze) werden SSCC-Versuche in dieser Arbeit nicht näher behandelt.

## 6.1 Methodik und Modelllegierungen für die Methodenentwicklung

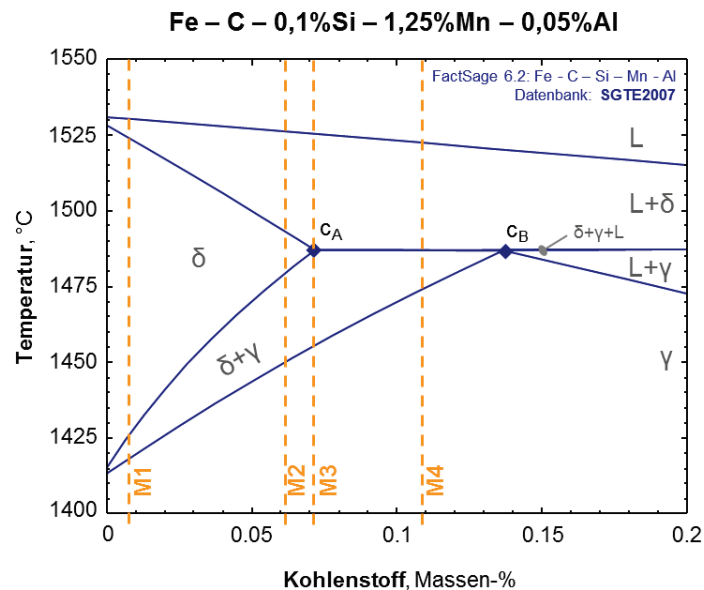
Vor der eigentlichen Bewertung der vier verschiedenen Labormethoden wurde jeweils eine Methodenentwicklung durchgeführt, mit dem Ziel das Anlagenverhalten kennen zu lernen und die besten Messbedingungen und Parameter zu ermitteln. Erst nachdem von jeder Methode die optimalen Einstellungen und Probenanforderungen bestimmt wurden, erfolgten weitere Untersuchungen. Dazu wurden in dieser Arbeit ausgewählte Modelllegierungen mit definierten Umwandlungscharakteristika hergestellt und diese mit den entsprechenden Labormethoden analysiert. Um das Potential der Labormethoden zu evaluieren, dienten folgende Fragestellungen als Kriterien:

- Lässt sich ein peritektischer Stahl zwischen  $c_A$  und  $c_B$  eindeutig identifizieren, und wie hoch ist die Auflösung, um Legierungen unmittelbar links/rechts von  $c_A/c_B$  zu unterscheiden?
- Welche Phasenumwandlungstemperaturen ( $T_{\alpha \rightarrow \gamma}$ ,  $T_{\gamma \rightarrow \delta}$ ,  $T_{\text{Solid}}$ ,  $T_{\text{Perit.}}$ ,  $T_{\text{Liquid}}$ ) im Gleichgewicht lassen sich untersuchen und mit welcher Genauigkeit?
- Wie groß ist der Aufwand für die Versuchsdurchführung und -Auswertung, sowie für die Probenvorbereitung, und wie wirkt sich die Probenqualität (roh/geschmiedet) aus?

Auf Basis der Beantwortung dieser Fragestellung wurde ein Ranking der Labormethoden durchgeführt und die Methode der Wahl bestimmt.

Für die Methodenentwicklung wurden gezielt ausgewählte Laborlegierungen hergestellt, um vergleichbare Bedingungen für alle Versuche zu haben. Dafür wurde zuerst basierend auf den Arbeiten von Jernkontoret [131] ein niedrig legiertes Fe – C – 0,1%Si – 1,25%Mn System ausgewählt. Dieses Legierungssystem hat eine große Praxisnähe und wurde außerdem am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie bereits für viele andere Arbeiten (SSCT- und SSCC-Versuche) verwendet. **Abbildung 6-1** visualisiert die Lage der Modelllegierungen im pseudo-binären Fe-C System, deren chemische Analysen in **Tabelle 6-1** zusammengestellt sind. Die Modelllegierungen sind dabei so positioniert, dass die Legierung M4 definitiv mittig zwischen  $c_A$  und  $c_B$  liegt, die Legierung M3 unmittelbar bei  $c_A$  (etwas rechts davon) und die Legierung M2 links von  $c_A$  liegt. Die Legierung M0 enthält keinen Kohlenstoff (nur die 0,007% C als Spurenelement) und stellt somit rein das Fe – 0,1%Si – 1,25%Mn System dar.

Die in **Tabelle 6-1** berechneten  $C_p$ -Werte nach der Formel von Xia G. 2001 [85] anhand der tatsächlichen Analyse zeigt auf, dass die Legierung M2 ( $C_p = 0,09\%$ ) und M3 ( $C_p = 0,1\%$ ) jeweils genau links / rechts von  $c_A$  liegen dürfte.



**Abbildung 6-1:** Lage der Modelllegierungen im Systems Fe – C – 0,1%Si – 1,25%Mn (+Al<sub>Desox.</sub>).

**Tabelle 6-1:** chemische Analyse der am offenen Induktionsofen hergestellten Laborlegierungen des Systems Fe – C – 0,1%Si – 1,25%Mn (+Al<sub>Desox.</sub>).

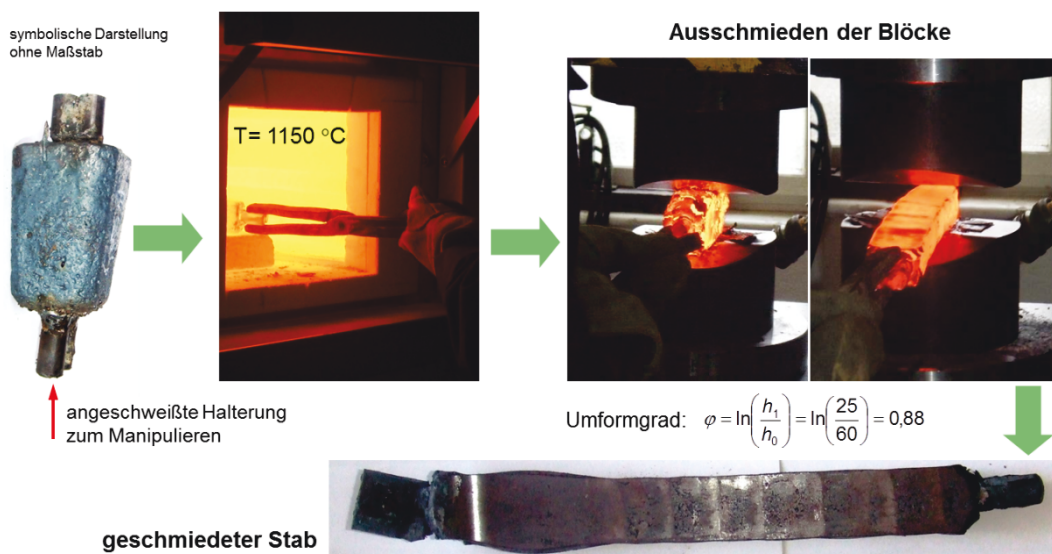
Modell- legierung	$C_p$ Xia2001	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Ti	N <sub>2</sub>	Al
M1	0,03	0,007	0,090	1,204	0,003	0,006	0,011	0,009	0,002	0,014	0,001	0,0013	0,0007	0,0085	0,0202
M2	0,09	0,061	0,095	1,208	0,004	0,007	0,012	0,009	0,002	0,014	0,001	0,0012	0,0007	0,0073	0,0429
M3	0,10	0,070	0,119	1,241	0,004	0,008	0,012	0,008	0,002	0,014	0,001	0,0011	0,0007	0,0072	0,0106
M4	0,14	0,109	0,109	1,238	0,004	0,008	0,012	0,009	0,002	0,014	0,001	0,0011	0,0007	0,0084	0,0086
Reineisen Einsatz		0,001	0,0035	0,02	0,002	0,0022	0,01	0,01	-	0,01	-	-	0,001	0,0033	0,0002

Die Herstellung der Laborlegierungen M1 bis M4 erfolgte am kleinen offenen Induktionsofen des Lehrstuhls für Eisen- und Stahlmetallurgie. Die Schmelze wurde aus Reineisen, Kohlenstoff, FerroSilizium, metallischem Mangan aufgebaut und mit 0,05% Aluminium des-oxidiert. Da die Schmelze im ständigen Kontakt mit der Atmosphäre stand, kam es zu einem teils starken Aluminiumabbrand, und der Zielwert von 0,05% wurde nicht erreicht, wie in **Tabelle 6-1** ersichtlich. **Abbildung 6-2** visualisiert die Herstellung, wobei von jeder Modelllegierung (M1 bis M4) jeweils zwei kleine Blöcke (~2,5kg) mit identischer Zusammensetzung händisch abgegossen wurden.

Von jeder Modelllegierung wurde jeweils einer der so hergestellten Versuchsblöcke umgeformt, um die Gussstruktur zu zerstören, Poren zu schließen, die Homogenität zu erhöhen und den Querschnitt zu vermindern. Die Umformung erfolgt mit der Schmiedepresse am Lehrstuhl für Umformtechnik und ist in **Abbildung 6-3** dargestellt. Dabei wurden die Böcke in einem Kammerofen zuerst auf 1150°C erwärmt und während der Umformung einmal nachgewärmt. Dabei wurde ein Umformgrad von ca. 0,9 erreicht.



**Abbildung 6-2:** Herstellung der Modelllegierungen am offenen Induktionsofen.



**Abbildung 6-3:** Ausschmieden der kleinen Probenblöcke.

Anschließend wurden die so hergestellten geschmiedeten Stäbe abgefräst und abgedreht und, wie in **Abbildung 6-4** und **Abbildung 6-5** dargestellt, einzelne Probensegmente für die unterschiedlichen Analyseverfahren hergestellt. Um die Spannungen aus den vorhergehenden Arbeitsschritten zu entfernen, wurden die Probenstäbe für die Dilatometeruntersuchungen bei 550°C mit 1 Stunde Haltezeit und Ofenabkühlung spannungsarm gegläht.

Entsprechend dieser Vorgehensweise standen von jeder Legierung zwei Arten von Proben zur Verfügung, wie in **Abbildung 6-4** dargestellt: Proben, welche direkt aus dem unteren Teil des Gussblockes entnommen wurden und eine dendritische Erstarrungsstruktur aufweisen, sowie Proben aus den geschmiedeten Blöcken. Anhand dieser gezielt unterschiedlichen Probenqualitäten (roh/geschmiedet), soll bei den ersten Untersuchungen (DIL und DTA) festgestellt werden, ob und wie sich Probenherstellung bei den Messungen auswirkt.

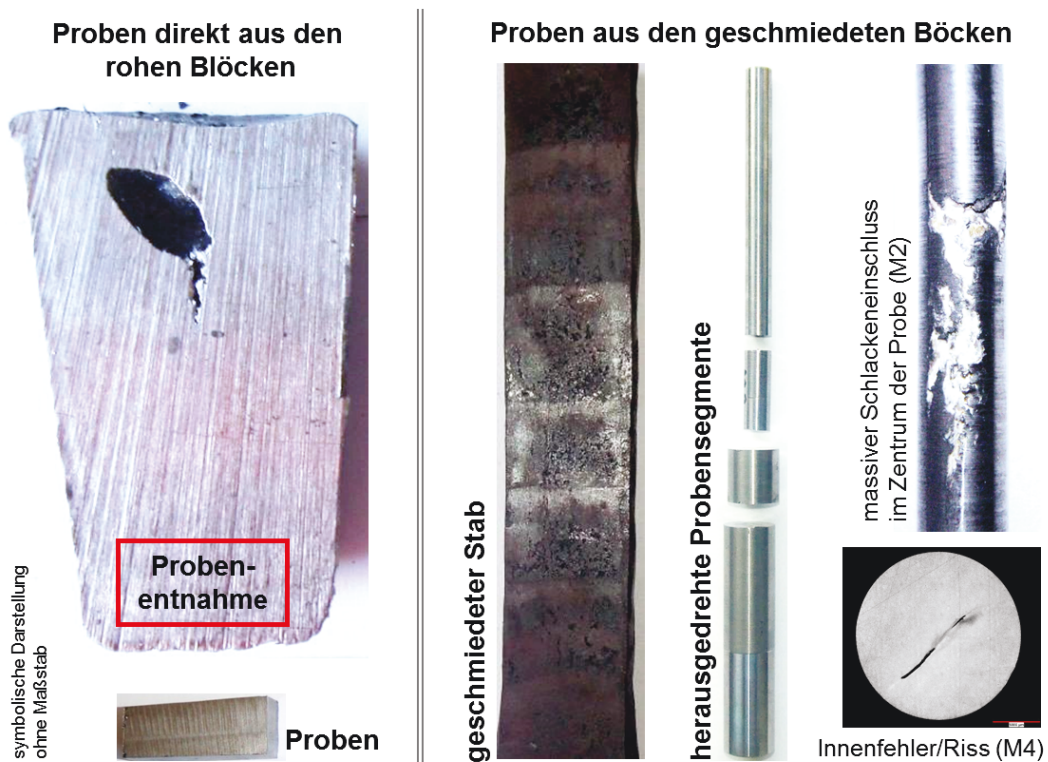


Abbildung 6-4: Unterschiedliche Probenarten (roh / geschmiedet).

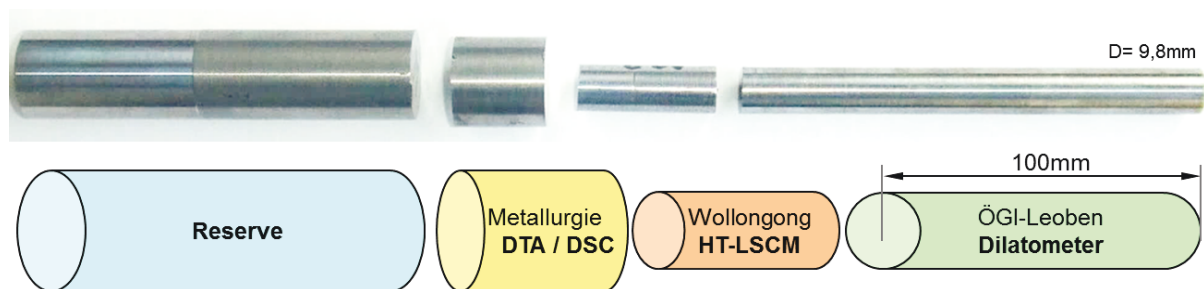
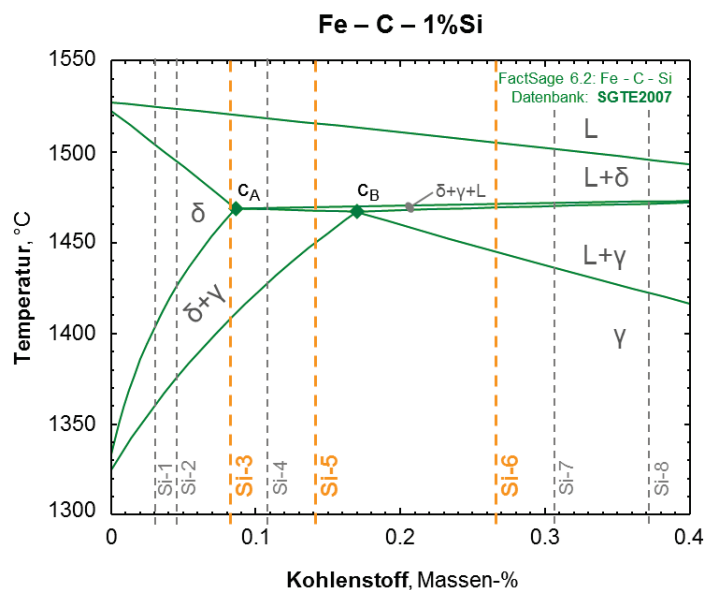


Abbildung 6-5: Probensegmente für die unterschiedlichen Analysen (geschmiedeter Stab).

Bei der weiteren Probenfertigung der Dilatometerproben zeigten sich im Zentrum der geschmiedeten Proben teilweise starke Innenfehler (z.B. bei M4) und sogar ein massiver Schlackeneinschluss (bei M2), der auch zu einer Beschädigung des Messzylinders des Dilatometers führte. Neben diesen Mängeln bei den geschmiedeten Proben zeigten die DTA und DIL Versuche schließlich auch auf, dass sich das gewählte Fe – C – 0,1%Si – 1,25%Mn (+Al<sub>Desox.</sub>) Legierungssystem nur bedingt für eine Methodenentwicklung eignet. Grund dafür ist einerseits die hohe Entkohlungsneigung und die sich überlagernde Wechselwirkung der Legierungselemente. So ergeben die ThermoCalc und FactSage Berechnungen dieser Legierungen untereinander teils Abweichungen >5°C. Da zu Beginn dieser Arbeit weder die Anlagendichtheit, noch die Gasversorgung und die Verwendung von Gettern ausgereift waren, bestand die Gefahr von erhöhten Restsauerstoffgehalten in der Atmosphäre. Dies führt zu einer Oxidation der Probe, bzw. wenn diese nur einen geringen Anteil stark sauerstoffaffiner Elemente aufweist, zu einer Entkohlung der Probe. Eine Entkohlung, wie in **Abbildung 6-27** skizziert, ist besonders kritisch, da nicht der Originalzustand der Probe gemessen wird, sondern ein um einen unbekanntem Betrag erniedrigter Kohlenstoffgehalt. Dementsprechende Untersuchungen sind im Detail in **Kapitel 6.3** beschrieben.

Aufgrund dieser Erkenntnisse, wurden eine neues Legierungssystem und ein anderes Schmelzverfahren für die Herstellung neuer Modelllegierungen der DSC und HT-LSCM Methodenentwicklung gewählt. Ausgewählt wurde das ternäre Fe – C – 1%Si System, welches thermodynamisch von Miettinen J. [196] beschrieben ist und auch in **Kapitel 5.4.1** exemplarisch zur Erklärung der CALPHAD-Methode verwendet wurde. **Abbildung 6-6** visualisiert die Lage der Modelllegierungen im pseudo-binären Fe-C System, deren chemische Analysen in **Tabelle 6-2** zusammengestellt sind.



**Abbildung 6-6:** Lage der Modelllegierungen im Systems Fe – C – 1%Si.

**Tabelle 6-2:** chemische Analyse der mittels HFU hergestellten Laborlegierungen des Systems Fe – C – 1%Si.

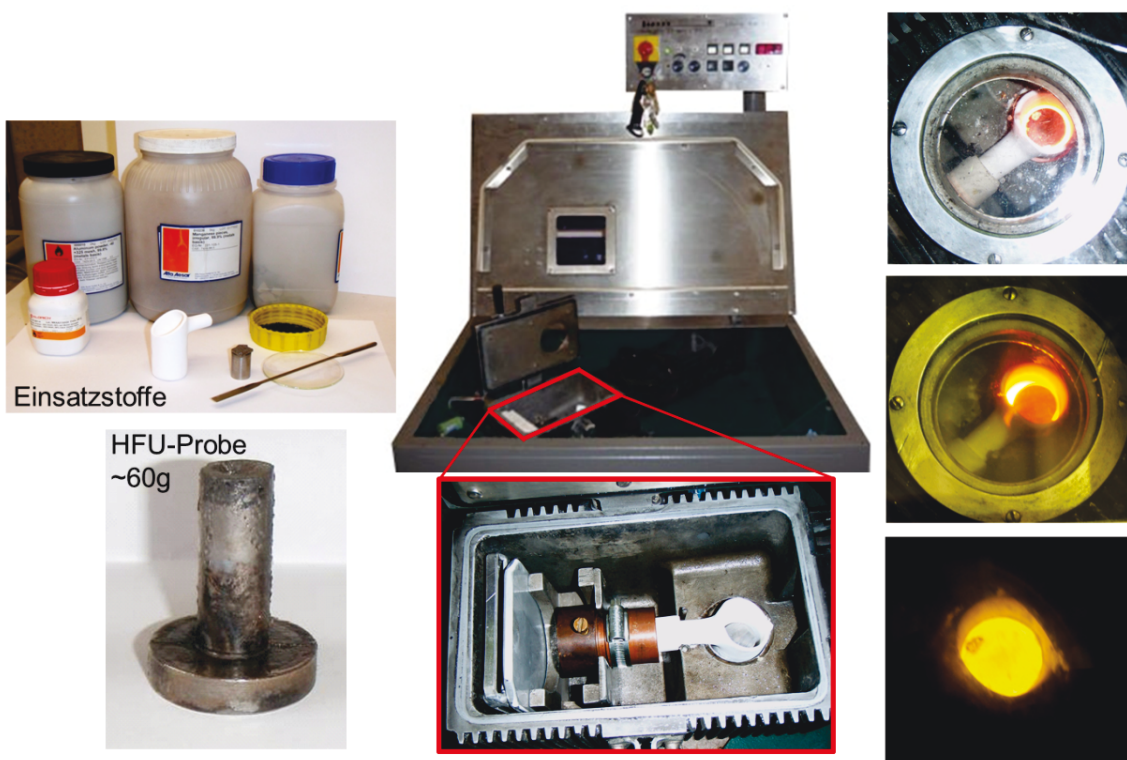
Modell- legierung	Proben- bezeichnung	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Ti	N <sub>2</sub>	Al
Si-1	N-00(A)	0,031	1,04	0,044	0,002	0,005	0,010	0,012	0,000	0,007	0,001	0,000	0,001	0,0019	0,020
Si-2	N-0(C)	0,046	1,03	0,024	0,002	0,002	0,011	0,003	0,001	0,007	0,001	0,000	0,001	0,0027	0,002
Si-3	N-I(A)	0,084	0,99	0,024	0,002	0,002	0,011	0,004	0,001	0,008	0,001	0,000	0,001	0,0021	0,004
Si-4	N-II(A)	0,109	0,99	0,023	0,002	0,002	0,011	0,003	0,000	0,033	0,001	0,000	0,001	0,0018	0,004
Si-5	N-III(B)	0,142	0,98	0,023	0,002	0,002	0,010	0,004	0,000	0,007	0,001	0,000	0,001	0,0020	0,004
Si-6	N-IV(A)	0,256	0,99	0,023	0,002	0,002	0,011	0,003	0,000	0,007	0,001	0,000	0,001	0,001	0,003
Si-7	N-V(A)	0,307	1,02	0,045	0,003	0,004	0,009	0,011	0,000	0,007	0,001	0,000	0,001	0,001	0,019
Si-8	N-V(B)	0,381	1,03	0,042	0,003	0,005	0,009	0,012	0,000	0,006	0,001	0,000	0,001	0,002	0,019
Mittelwert:		1,007	0,931	0,022	0,002	0,003	0,010	0,007	0,000	0,010	0,001	0,000	0,001	0,002	0,009
Stabw:		0,022	0,011	0,000	0,001	0,001	0,004	0,000	0,009	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008

Von den in **Abbildung 6-6** visualisierten Legierungen, wurden für die Methodenentwicklung zuerst nur die Modelllegierungen Si-3, Si-4 und Si-5 verwendet. Wobei nach Abschluss der Methodenentwicklung das komplette pseudobinäre Fe – C – 1%Si System bis 0,4%C mit allen Legierungen von **Tabelle 6-2** bestimmt wurde. Die entsprechenden Messergebnisse des Fe-C-Si Systems sind in **Kapitel 8.3** vorgestellt und detailliert in **Anhang D** beschrieben. (Diese experimentellen Untersuchungen zeigen auch auf, dass der in **Abbildung 6-6** dargestellte Punkt  $c_A$  bei einem etwas zu tiefen Kohlenstoffgehalt berechnet wurde. Der neu bestimmte Punkt  $c_A$  liegt hingegen bei einem höheren Kohlenstoffgehalt von 0,095%.)

Ein weiterer Vorteil des Fe – C – 1%Si Systems ist, dass 1% Si die peritektische Temperatur um ca. 20°C erniedrigt und somit die thermische Belastung der Messgeräte im Hochtemperaturbereich etwas reduziert wird. Auch ist, wie in **Abbildung 6-6** und **Abbildung 8-3** dargestellt, der Einfluss von 1%Si auf die Lage von  $c_A$  und  $c_B$  nur minimal, und somit ergibt sich ein klassisches (pseudo-binäres) Fe-C System, welches sich bestens für die Methodenentwicklung eignet. Die 1%Si wirken außerdem auch stark sauerstoffaffin und stabilisieren/schützen somit den Kohlenstoff etwas, was sich positiv auf die Legierungsstabilität bei den Analysen auswirkt (eine minimale Si-Oxidation wirkt sich auf die zu untersuchenden Phasenumwandlungen praktisch nicht aus, hingegen führt eine Veränderung >0,01%C bereits zu einem deutlich messbaren Effekt). Auch geht ein Silizium legierter Stahl keine Reaktionen mit dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegelmaterial ein und zeigt auch keine Verdampfungstendenzen beim Aufschmelzen (wie z.B. Mangan).

Die Legierungsherstellung von Laborproben für die thermische Analyse wurde grundlegend verändert und optimiert. Defizite bei der in **Abbildung 6-2** visualisierten Herstellung am offenen Induktionsofen sind der direkte Kontakt der Schmelze mit der Atmosphäre, sowie der Abguss über die Gießschнауze durch Kippen des Tiegels. Dabei können folgende Probleme auftreten; Oxidation der Schmelze, Mitlaufen von Schlacke und Losreißen von Teilen aus dem Schlackenkranz. Weiters ungünstig ist die Neigung zur Bildung von Erstarrungsporositäten und eines Zentrumsunkers. Daher wurde eine interne Methodenentwicklung zur Legierungsherstellung durchgeführt und neben dem offenen Induktionsofen auch ein Tammannofen und eine Hochfrequenz-Umschmelzanlage (HFU) umfassend getestet.

Als beste verfügbare Methode zur Herstellung von Laborproben erwies sich das Einschmelzen von hochreinen Legierungsstoffen unter Argon-Schutzgas mit der HFU und dem zentrifugalem Schleudern der Schmelze in eine Kupferkokille. Dazu wurde eine HFU des Typs Lifumat Met. 3.3 vac vom Hersteller Linn High Term GmbH aus dem Jahre 1994 verwendet, mit der Proben bis zu 60g erschmolzen werden können. **Abbildung 6-7** gibt einen Überblick über die Probenherstellung mittels der HFU, wobei ausschließlich hochreine Legierungselemente und Einweg  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel verwendet werden. Eine Dokumentation über die Probenherstellung mittels der HFU befindet sich im **Anhang A**.



**Abbildung 6-7:** Probenherstellung mittels der HFU.

Vorteil dieser Anlage ist die geschlossene und inerte Schmelzkammer mit Argonspülung, das schlackenfreie Einschmelzen, die kurze Versuchsdauer (ca. 2min) und die sehr rasche Erstarrung, sowie die einfache Arbeitsvorbereitung und Anlagenbedienung. Durch das zentrifugale Schleudern der Schmelze in eine Kupferkokille werden dichte und homogene Proben erzeugt, die in der Regel direkt für die thermische Analyse verwendet werden können.

Der ursprüngliche Plan zur Durchführung aller Versuche mit jeweils dem gleichen Probenmaterial, wie in **Abbildung 6-5** visualisiert, wurde aufgrund der Erfahrungen bei den DIL und DTA Versuchen abgeändert. Die eingesetzten Modelllegierungen waren, wie folgt:

**DIL und DTA** = Fe – C – 0,1%Si – 1,25%Mn (+Al<sub>Desox.</sub>) Legierungssystem  
offener Induktionsofen mit zwei Varianten: roh und geschmiedet.

**DSC und HT-LSCM** = Fe – C – 1%Si Legierungssystem  
Hochfrequenz-Umschmelzanlage mit Argon-Schutzgas und  
zentrifugales Schleudern der Schmelze in eine Kupferkokille.

Die zeitliche Abfolge der Methodenentwicklungen war:

DIL (2009), DTA (2010), DSC (2010-2013), HT-LSCM (2012).

Um eine entsprechende Kontinuität zu gewährleisten, wurde die Modelllegierung M4 des Fe – C – 0,1%Si – 1,25%Mn Systems sowohl mit der DTA, wie auch mit der DSC gemessen. Ergänzend zu den experimentellen Untersuchungen wurden alle Modelllegierungen mit den  $\Delta G$ -Minimierern ThermoCalc für Windows 5.0 [Datenbank: FCFE6] und FactSage 6.2 [Datenbank: SGTE2007] berechnet, wie auch in **Abbildung 6-1** und **Abbildung 6-6** visualisiert.

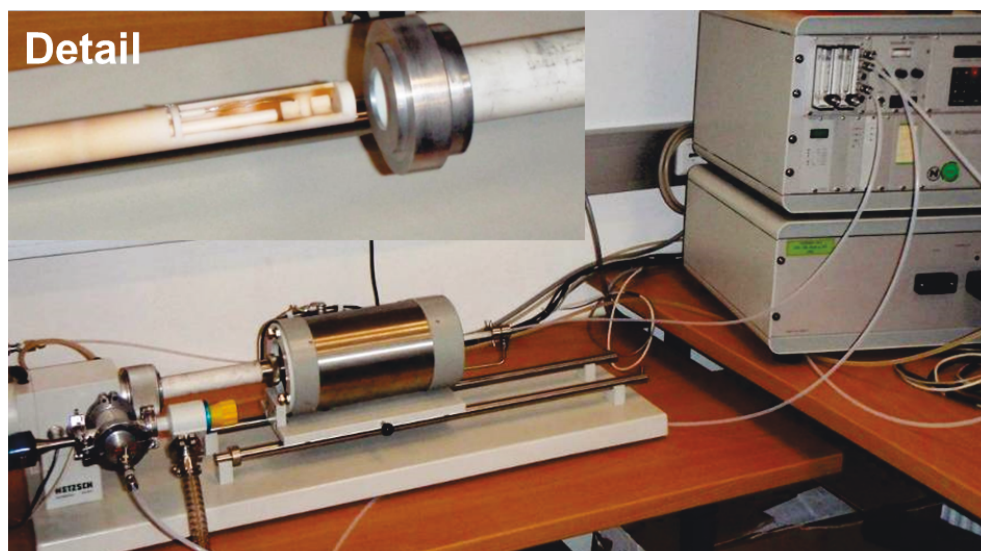
## 6.2 Dilatometer

Die Funktionsweise des Dilatometers (DIL) ist theoretisch in **Kapitel 4.3.5** beschrieben. Da DIL-Messungen zur Untersuchungen von peritektischen Legierungen bisher nicht bekannt sind, handelt es sich hierbei um eine „Feasibility Study“. Verwendet wurde für diese Arbeit ein Hochtemperatur-Schubstangendilatometer der Firma Netzsch Gerätebau GmbH des Typs 402E, Baujahr 1991, am Österreichischen Gießerei-Institut (ÖGI), abgebildet in **Abbildung 6-8** und auch schematisch dargestellt in **Abbildung 4-28**. Das verwendete Hochtemperatur-Schubstangendilatometer mit einer langsamen Beheizung mit Strahlungswärme eignet sich besonders zur Durchführung von Gleichgewichtsuntersuchungen.

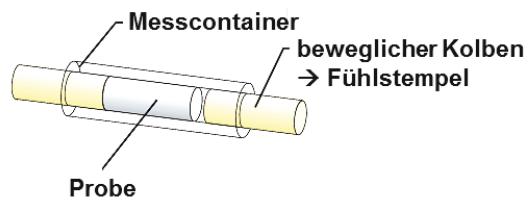


Die Versuche, sowie die Probenendfertigung wurden am ÖGI von Dr. Kaschnitz durchgeführt. Für die durchgeführten Versuche im Rahmen der Methodenentwicklung wurde folgendes Setup verwendet, welches sich besonders für Messung der Gleichgewichtsumwandlungstemperaturen der Hochtemperaturphasenumwandlungen eignet:

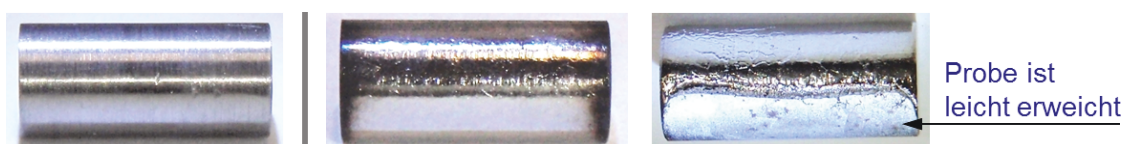
- Argon-Schutzgasatmosphäre, mit vorigen Evakuieren und Spülen,
- SiC-Ofen, Typ-S Thermoelemente, max. Temperatur 1.550°C,
- Proben, feingedreht auf L= 12mm, d= 5,5mm, zwei Varianten: roh und geschmiedet,
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Messcontainer (D<sub>i</sub>= 6,5mm), wie in **Abbildung 6-8** dargestellt,
- Zeit-Temperatur-Programm:
  - Langsames kontinuierliches Aufheizen von RT bis 1.510°C mit 5K/Min
  - Während der Abkühlung wurden keine Messungen durchgeführt.



Messcontainer und Kolben aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

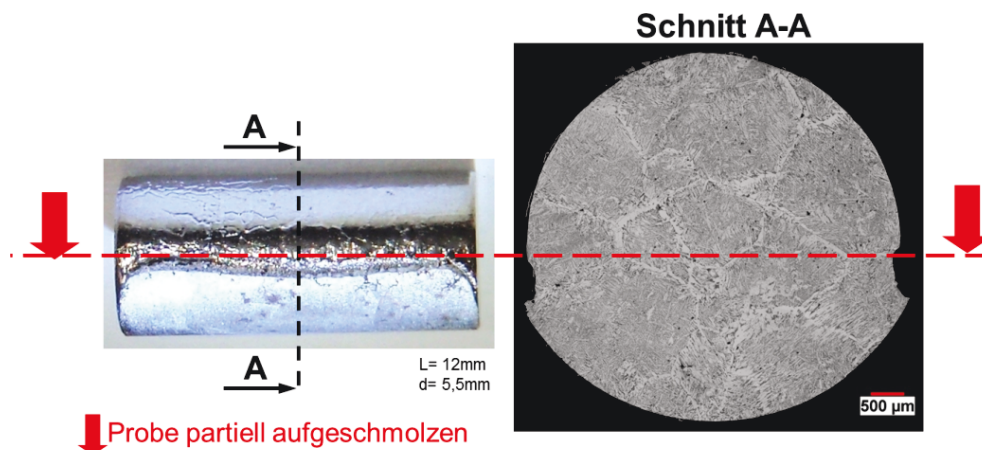


**Abbildung 6-8:** NETZSCH 402E Dilatometer und Detailansicht des Messcontainers.



**Abbildung 6-9:** Dilatometerproben vor (links) und nach dem Versuch (mitte, rechts).

Die verwendeten Dilatometerproben ( $L = 12\text{mm}$ ,  $d = 5,5\text{mm}$ ) sind in **Abbildung 6-9** dargestellt, wo links eine rohe Probe und in der Mitte und rechts eine Probe nach dem Versuch abgebildet sind. Die dargestellte Probe rechts wurde partiell aufgeschmolzen, und ist im Detail in **Abbildung 6-10** visualisiert. Dabei ist im Schnitt deutlich ersichtlich, dass sich die Probe im fest-flüssig 2-Phasengebiet befunden hat und auf der Unterseite aufgeschmolzen ist.



**Abbildung 6-10:** Partiiell aufgeschmolzene Dilatometerprobe (M4).

Solche Dilatometerversuche, wo die Proben partiell aufgeschmolzen werden, sind eine Besonderheit und können nur durchgeführt werden, wenn sich die Proben in einem speziellen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Messcontainer befinden, wie in **Abbildung 6-8** dargestellt. Dieser Messcontainer, der die Anlage vor der Schmelze schützt, ist eine Präzisionskeramik, und muss vor der Verwendung eigens kalibriert werden. Mittels eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Vergleichskörpers der eine definierte temperaturabhängige Ausdehnung aufweist, wurde die temperaturabhängige Eigenausdehnung des Systems (DIL+Messcontainer) und die Gerätekonstante nach DIN 51045 bestimmt.

Da bei einem vollständigen Aufschmelzen der Probe jeweils ein neuer, teurer, Messcontainer benötigt wird, wurde die maximale Temperatur auf  $1.510^\circ\text{C}$  und somit noch im fest-flüssig Zweiphasengebiet begrenzt. Trotzdem kam es mehrmals vor, dass die Probe mit dem Messcontainer verschmolzen ist und sich nicht mehr entfernen ließ. Dies führt zu einer starken Erhöhung der Versuchskosten und war auch letztlich ein ausschlaggebender Grund, warum nach dieser Methodenentwicklung keine weiteren Dilatometermessungen durchgeführt wurden.

Sobald die Solidustemperatur erreicht ist, beginnt die zylindrische Probe zu „kollabieren“, d.h. sie verliert, wie in **Abbildung 6-10** visualisiert, ihre Form, geht in die Breite, füllt langsam den Messcontainer auf und kann auch keine Kraft mehr aufbauen. Da bei diesem partiellen Aufschmelzen die DIL-Probe ihre Form verliert, ist es auch nicht sinnvoll die Abkühlung zu messen. Eine weitere Besonderheit des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Messcontainers sind die exakt eingepassten

und geschliffenen Kolben, wie in **Abbildung 6-8** dargestellt. Diese Kolben übertragen die Ausdehnung der Probe exakt, können jedoch Kontraktionen der Probe aufgrund ihrer internen Reibung im Messcontainer oft nicht perfekt folgen. Demzufolge lassen sich Reaktionen, die zu einer Ausdehnungen führen (z.B.  $\gamma \rightarrow \delta$ -Umwandlungen und die thermische Ausdehnung) sehr gut messen. Hingegen lassen sich bei Reaktionen, die zu einer Kontraktionen führen (z.B.  $\alpha \rightarrow \gamma$ -Umwandlung, Erweichen der Probe beim Aufschmelzen) nur der Beginn der Umwandlung, jedoch nicht deren weiterer Verlauf und das Reaktionsende messen.

Die Aufheizversuche sind in der gewählten Konfiguration „sehr nahe am Gleichgewicht“ und der Einfluss der Heizrate (K/min) ist zu vernachlässigen. Bei den Dilatometerversuchen ging es primär um die genaue Bestimmung der Umwandelungspunkte und nicht um die absolute thermische Ausdehnung. Dadurch wurde hinsichtlich der relativen Dehnung bewusst eine „hohe Messunsicherheit“ (aufgrund der kurzen Proben und der Verwendung von Messcontainern) in Kauf genommen. Die gemessene „relative Dehnung“ ist somit nicht für die Bestimmung der Dichte, bzw. des Volumens geeignet. Die erweiterte Messunsicherheit beträgt für das gewählte Setup:

- Längenänderung:  $\pm 0,08\%$  relative Dehnung, das entspricht  $\sim 10\mu\text{m}$
- Temperatur: Thermoelement Typ-S  $\pm 5^\circ\text{C}$

Die Genauigkeit der Temperaturmessung wurde überprüft durch die doppelte Messung von Reineisen (GoodFellow, ARMCO, C  $< 0,02\%$  - Mn  $< 0,08\%$  - P  $< 0,02\%$  - S  $< 0,015\%$ ), wie in **Abbildung 6-11** dargestellt. Die gemessenen Temperaturen der  $\alpha \rightarrow \gamma$  und der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung weichen weniger als  $\pm 5^\circ\text{C}$  von den Werten der Literatur ab. Somit wurden die Rohdaten der Temperaturmessung direkt ohne Justierung verwendet. Die Kalibrierungsmessung zeigt deutlich die Phasenübergänge  $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$  anhand von Sprüngen der relativen Dehnung. Dieses Verhalten entspricht den in **Kapitel 2.2.1** beschriebenen Erkenntnissen der Literatur und der in **Abbildung 2-9** schematisch dargestellte Dilatometermessung von Reineisen. Die durchgeführten DIL-Reineisenmessungen zeigten, dass sich die Phasenübergänge  $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$  deutlich bestimmen lassen, die beiden Messungen reproduzierbar sind und gut mit den Materialdaten aus der Literatur übereinstimmen.

Auf Basis dieser Vorversuche wurden alle Modelllegierungen jeweils zwei Mal je Probenzustand gemessen. Die erste Messserie (blau und grün) bestand aus einer doppeltem Messung der geschmiedeten Probe und die zweite Messserie (braun und violett) auf einer doppelten Messung der rohen Proben aus dem abgossenen Block, wie in **Abbildung 6-4** dargestellt. Die Farbcodierung der durchgeführten Messungen (1. blau, 2. grün, 3. braun, 4. violett) wurde für alle Modelllegierungen beibehalten, wie z.B. in der Legende von **Abbildung 6-13** und **Abbildung 6-14** ersichtlich.

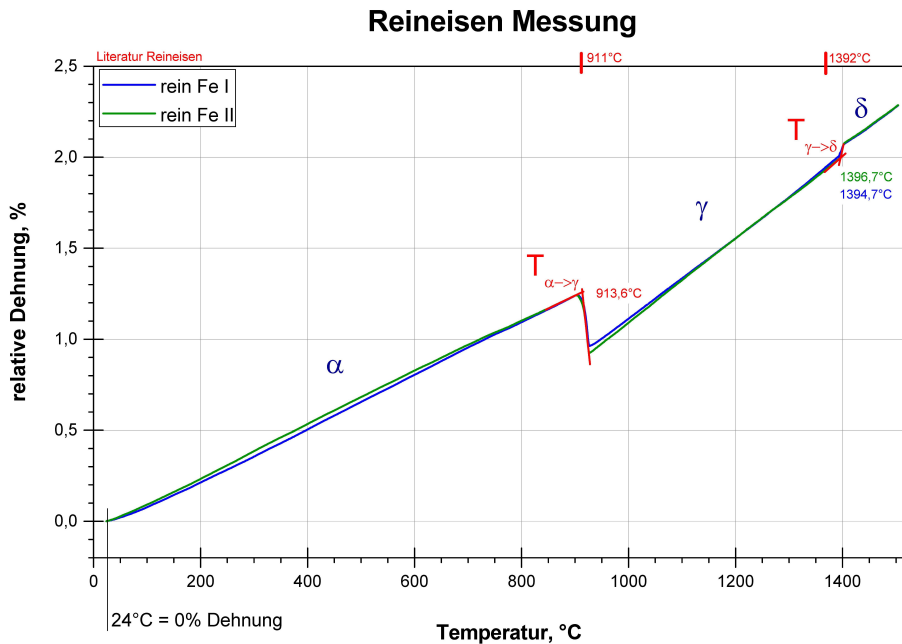


Abbildung 6-11: DIL-Messung von Reineisen zur Kalibrierung.

Rohdaten der DIL-Messungen sind jeweils die Temperatur in °C und die relative temperaturabhängige Längenänderung in %, wobei die Messungen jeweils bei 24°C = 0% relative Dehnung begannen. Die Auswertung der Temperatur-Ausdehnungskurve erfolgte per „Tangentenkonstruktion“, d.h. die Umwandlungstemperatur ist der Tangentenschnittpunkt (= extrapolierter Peakstarttemperatur / extrapolierte Onset-Temperatur). Durchgeführt wurde die Auswertung mit dem Programm OriginPro 9.1 indem die Tangenten mittels automatischen linearen Regressionsgeraden konstruiert wurden, wie z.B. in **Abbildung 6-11**.

**Abbildung 6-12** zeigt die DIL-Messungen der Modelllegierung M1 im Überblick und im Hochtemperaturbereich im Detail. Die Messungen zeigen deutlich anhand des Anstiegs der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung zu höheren Temperaturen den Einfluss der Legierungselemente (0,007%C – 0,09%Si – 1,20%Mn) im Vergleich zur Reineisenmessung. Auch ist bei der Messung der Modelllegierung M1 deutlich das Ende der  $\gamma + \delta \rightarrow \delta$  Umwandlung messbar.

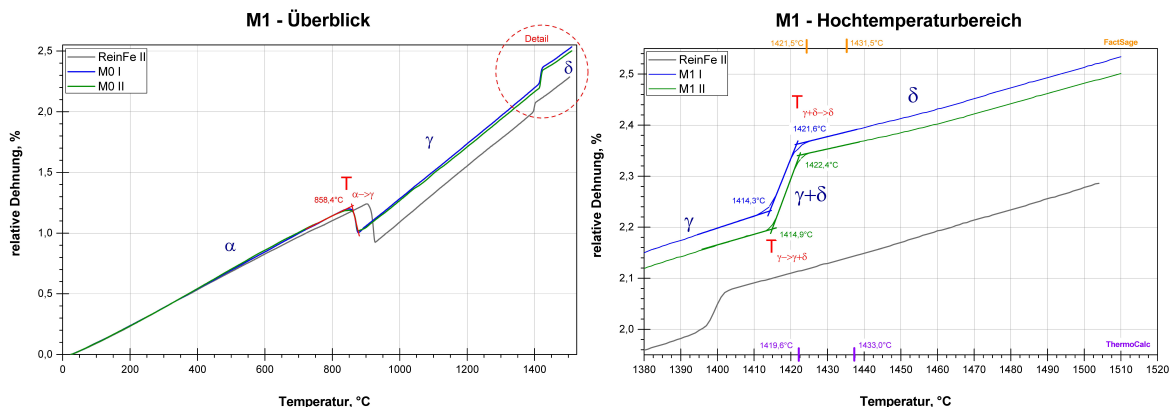
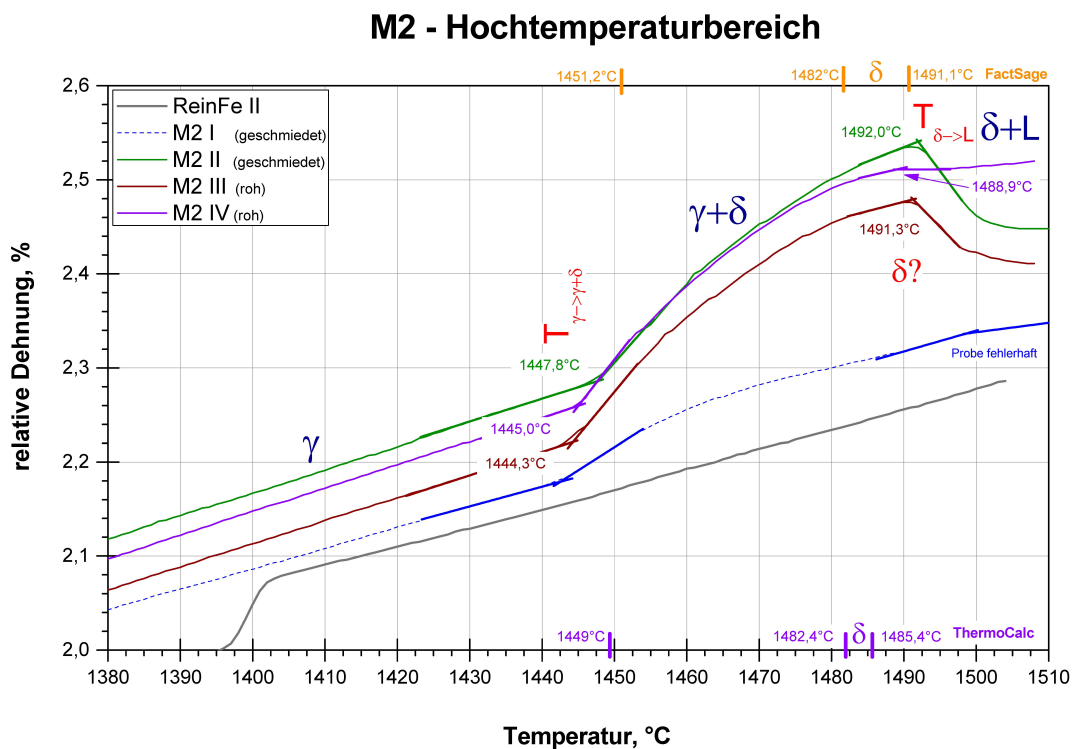


Abbildung 6-12: DIL-Messung der Legierung M1 Fe – 0,007%C – 0,09%Si – 1,20%Mn (+Al<sub>Desox</sub>).

Zusätzlich zu den Messergebnissen sind auch die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen mittels ThermoCalc 5.0 [FCFE6] und FactSage 6.2 [SGTE2007] als Vergleich jeweils unten, bzw. oben auf der Abszisse eingetragen, siehe rechts in **Abbildung 6-12** und in allen folgenden Abbildungen der Hochtemperaturbereiche.

Die vier Messungen der Modelllegierung M2, die knapp links von  $c_A$  liegt, sind in **Abbildung 6-13** visualisiert. Die Probe M2 I (geschmiedet) erwies sich als fehlerhaft und zerstörte auch beim partiellen Aufschmelzen den  $Al_2O_3$  Messcontainer. Detailliertere Untersuchungen des Probenmaterials zeigten im Zentrum des geschmiedeten Stabes einen Schlackeneinschluss, wie rechts in **Abbildung 6-4** dargestellt. Die Messungen der Proben M2 II (geschmiedet) und M2 III und IV (roh) sind trotz des unterschiedlichen Ausgangszustand sehr gut reproduzieren und identisch. Die Untersuchungen der Legierung M2, aber auch der Legierungen M3 und M4 zeigen deutlich, dass der Ausgangszustand des Probenmaterials auf die Messung der Hochtemperaturphasenumwandlungen keinen Einfluss hat. Grund dafür dürfte die in-situ Diffusionsglühung sein, welche beim langsamen Aufheizen der kleinen Proben im Hochtemperaturbereich stattfindet. Somit wird der unterschiedliche Ausgangszustand der Proben ausgeglichen, und für die in **Abbildung 6-3** dargestellte extra Umformung der Proben besteht keine Notwendigkeit.

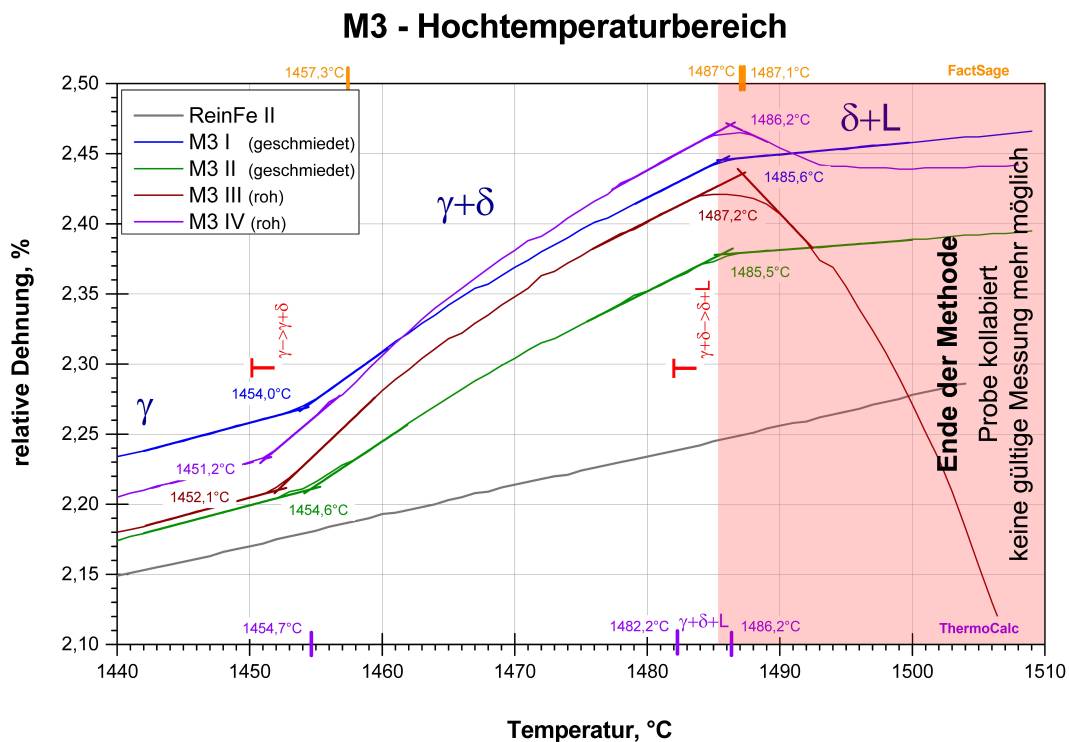


**Abbildung 6-13:** DIL-Messung der Legierung M2 Fe – 0,061%C – 0,1%Si – 1,21%Mn (+Al<sub>Desox</sub>) im Detail im Hochtemperaturbereich.

Während bei der Messung der Modelllegierung M2 der Beginn der  $\gamma \rightarrow \gamma + \delta$  Umwandlung bei allen Proben deutlich zu erkennen ist, lässt sich die  $\gamma + \delta \rightarrow \delta$  Umwandlung und somit der Beginn des reinen  $\delta$ -Ferrit Gebietes messtechnisch nicht darstellen, siehe **Abbildung 6-13**.

Eine mögliche Erklärung für den fließenden Verlauf der Phasenumwandlung bei der Legierung M2 lässt sich aus dem in **Abbildung 6-18** dargestelltem Phasendiagramm ableiten. Beim Aufheizen folgt nach dem reinen Austenitgebiet (Packungsdichte 74%) ein  $\gamma$ - $\delta$ -Zweiphasengebiet, wobei der Delta-Ferritanteil (Packungsdichte 68%) stetig ansteigt, bis am Ende 99%  $\delta$  vorliegen. Da der  $\delta$ -Ferrit im Vergleich zum Austenit eine geringe Packungsdichte (= größeres Volumen) hat, kommt es zu einem signifikant stärkeren Anstieg der relativen Dehnung. Der Übergang von 99% auf 100%  $\delta$ , gefolgt von einem sehr kleinen reinen  $\delta$ -Gebiet (=100%  $\delta$ ) ergibt keine signifikante Längenänderung, da sich lediglich 1%  $\gamma$  umwandelt und danach keine weitere Änderung/Umwandlung mehr folgt. Daraus lässt sich ableiten, dass bei Legierungen links von  $c_A$ , mit einem sehr kleinen  $\delta$ -Gebiet von wenigen °C, sich die  $\gamma + \delta \rightarrow \delta$  Umwandlung nicht, bzw. nur unzureichend messen lässt.

Die Messungen der Legierung M3, die in unmittelbarer Nähe von  $c_A$  liegt, sind in **Abbildung 6-14** dargestellt und zeigen sehr deutlich durch den starken Anstieg der relativen Dehnung den Beginn der  $\gamma \rightarrow \gamma + \delta$  Umwandlung an. Jedoch lässt anhand der einzelnen Messung nicht feststellen, ob die Legierung links oder rechts von  $c_A$  liegt und somit peritektisch ist.



**Abbildung 6-14:** DIL-Messung der Legierung M3 Fe – 0,07%C – 0,12%Si – 1,24%Mn (+Al<sub>Desox</sub>) im Detail im Hochtemperaturbereich.

Erst durch die Messung der definitiv peritektischen Legierung M4, bei der die Probe bei  $\sim 1485^\circ\text{C}$  zu „kollabieren“ beginnt, wie in **Abbildung 6-15** dargestellt, erkennt man die peritektische Temperatur. Da die Legierung M3 ebenfalls bei  $\sim 1485^\circ\text{C}$  und somit bei der peritektischen Temperatur zu „kollabieren“ beginnt, wie in **Abbildung 6-14** dargestellt, liegt die Legierung zwischen  $c_A$  und  $c_B$  und ist somit peritektisch. Die Messung der Legierung M3 zeigt deutlich, dass sich die Breite des  $\gamma$ - $\delta$ -Zweiphasengebiets sehr gut darstellen lässt. Die thermodynamischen Berechnungen stimmen sehr gut mit den Messergebnissen überein.

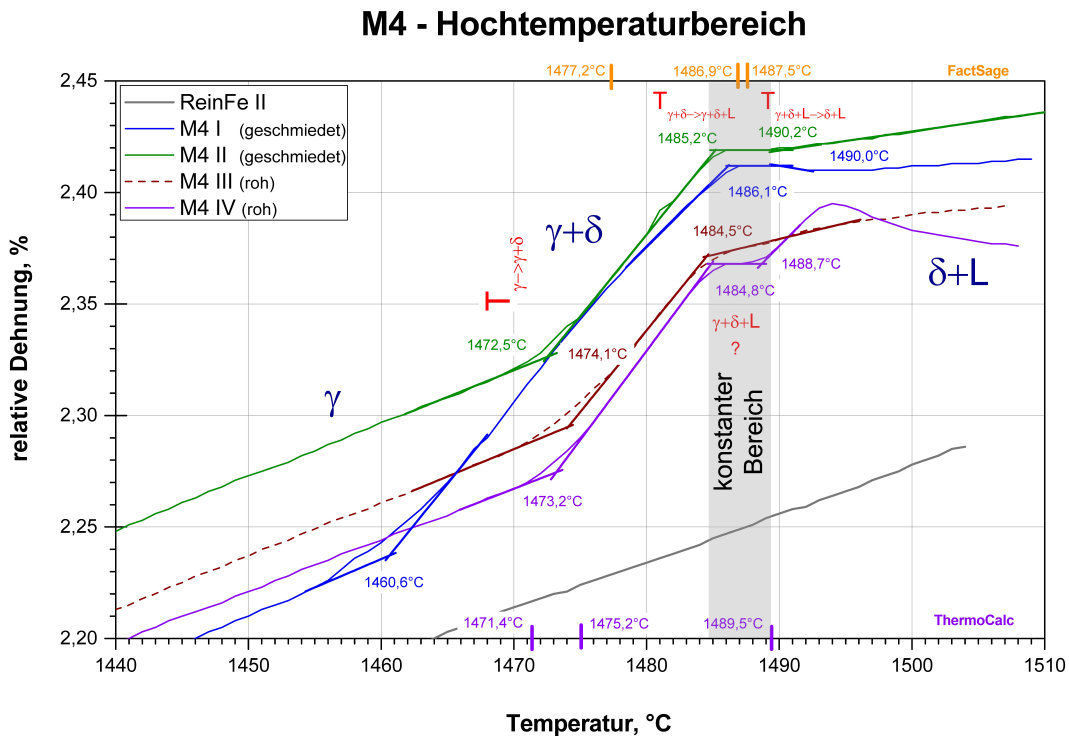
Gleich wie bei der Legierung M2 zeigen die Messungen der Legierung M3 beim Aufschmelzen der Proben einen deutlichen Knick im Verlauf der relativen Dehnung. Sobald die erste flüssige Phase beim Erreichen der Solidus-, bzw. der peritektischen Temperatur auftritt und die Probe aufzuschmelzen beginnt, verliert sie ihre Form, fängt an zu „kollabieren“ und kann auch keine Kraft mehr aufbauen. Dieses Verhalten ist sehr gut reproduzierbar und stimmt auch mit den thermodynamischen Berechnungen überein. Nach dem Aufschmelzen und „kollabieren“ der Probe ist ein vernünftiges und reproduzierbares Messen im fest-flüssig Zweiphasengebiet nicht möglich.

Dieser Punkt stellt somit nicht nur das Erreichen der Solidus-, bzw. der peritektischen Temperatur dar, sondern auch das Ende der Dilatometer-Methode, wie der rote Bereich in **Abbildung 6-14** zeigt. Die relative Längenänderung erfolgt nach Erreichen dieses Punktes von Versuch zu Versuch unterschiedlich. Gemessen wurden nach einem deutlichen Knick rapide Abfälle, kurze Abfälle die linear weiter verlaufen und flach verlaufende lineare Anstiege. All diese Messergebnisse stehen in keinen Zusammenhang mit dem zu erwartenden starken Anstieg der Längenänderung aufgrund des Abfalls der Dichte (=Volumenvergrößerung) beim Auftreten der flüssiger Phase. Die starke Dichteabnahme von Reineisen, bzw. von einem peritektischen Stahl beim Aufschmelzen ist auch in **Abbildung 2-9**, **Abbildung 2-10** und **Abbildung 4-9** dargestellt.

Die Messkurven nach dem Auftreten der Flüssigphase lassen sich viel mehr aufgrund des Erweichens der Probe erklären. Die Expansion in Folge der auftretenden flüssigen Phase wird nicht an den „Fühlstempel“ übertragen, sondern führt dazu, dass die Probe in die Breite geht. Erst wenn die Probe ( $d_A = 5,5\text{mm}$ ) vollständig aufgeschmolzen, und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Messcontainer ( $D_i = 6,5\text{mm}$ ) komplett ausgefüllt ist, wäre es möglich die relative Längenänderung der reinen flüssigen Phase weiter zu messen. Da ein vollständiges Aufschmelzen der Probe aufgrund des drohenden Verlustes der teuren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Messcontainer nicht erwünscht war, wurden alle Messungen im fest-flüssig Zweiphasengebiet auf  $1.510^\circ\text{C}$  begrenzt. **Abbildung 6-10** zeigt eine partiell aufgeschmolzene Dilatometerprobe nach dem Versuch.

Die Messungen der Legierung M4, die mittig zwischen  $c_A$  und  $c_B$  liegt, sind in **Abbildung 6-15** dargestellt. Die Messungen zeigen, wie schon bei den Legierungen M2 und M3, sehr deutlich durch den starken Anstieg der relativen Dehnung den Beginn der  $\gamma \rightarrow \gamma + \delta$  Umwandlung an. Der erhöhten Messschwankungen bei dieser Umwandlung stehen im Zusammenhang mit Defiziten bei der Probenqualität. Eine Besonderheit bei der Messung der Legierung M4 ist die Phasenabfolge  $\gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta + L \rightarrow \delta + L$  und der peritektische Dreiphasenraum.

Die peritektische Phasenumwandlung ist bei Dilatometermessungen ein bisher nicht beschriebenes Phänomen. Es scheint, dass beim Vorliegen der drei Phasen  $\gamma + \delta + L$  die relative Dehnung kurz konstant bleibt, d.h. keine charakteristische Längenänderung stattfindet. Sobald das Dreiphasengebiet endet, kommt es zu einem Knick und der weitere Verlauf im  $\delta + L$ -Gebiet verläuft wie schon bei den Legierungen M2 und M3 (= „Kollabieren“ der Probe und ein nicht mehr reproduzierbarer Verlauf im fest-flüssig Zweiphasengebiet).



**Abbildung 6-15:** DIL-Messung der Legierung M4 Fe – 0,109%C – 0,11%Si – 1,24%Mn (+Al<sub>Desox</sub>) im Detail im Hochtemperaturbereich.

Eine mögliche Erklärung für den kleinen Temperaturbereich (4-5°C) mit konstanter relativer Dehnung liegt im Zusammenspiel von zwei konkurrierenden Prozessen. Wie im Phasendiagramm in **Abbildung 6-18** visualisiert, ist die Phasenzusammensetzung unmittelbar unterhalb der peritektischen Temperatur 65% $\gamma$  und 35% $\delta$  und darüber 90% $\delta$  und 10%L. Bei der peritektischen Phasenumwandlung laufen folgende zwei konkurrierende Prozesse ab, das beginnende Kollabieren der Probe (erstes Auftreten von flüssiger Phase) und eine starke



Volumenzunahme aufgrund der  $\delta$ -Bildung. Anscheinend kann die Probe aufgrund der restlichen  $\gamma \rightarrow \delta$ -Umwandlung beim Erreichen der peritektischen Temperatur noch „eine ausreichend hohe Kraft ausüben“, dass sie sich für einen kleinen Temperaturbereich dem Kollabieren der Probe entgegensetzt. So kommt es zu diesen kurzen konstanten Bereich, beim Aufschmelzen von Legierungen M4, die mittig zwischen  $c_A$  und  $c_B$  liegen. Ob dieses Verhalten bei allen peritektische Legierungen reproduzierbar zutrifft, ist mit dieser Untersuchung noch nicht gesichert.

Eine über-peritektische Legierung, die zwischen  $c_B$  und  $c_C$  liegt, wurde bei dieser Methodenentwicklung nicht untersucht. Entsprechende Legierungen, die im Phasendiagramm von **Abbildung 6-18** rechts von  $c_B$  liegen, weisen keine  $\gamma \rightarrow \delta$ -Umwandlung auf. Die einzige messbare Umwandlung im Hochtemperaturbereich wäre das Aufschmelzen der Probe. Diese  $\gamma \rightarrow L + \gamma$  Umwandlung, welche der Solidustemperatur entspricht, geht mit dem Kollabieren der Probe einher. Das zu messende Signal wäre vergleichbar wie das Aufschmelzen der in **Abbildung 6-13** dargestellten Legierung M2, nur ohne der vorherigen  $\gamma \rightarrow \delta$ -Umwandlung.

Eine Zusammenstellung der Messergebnisse ist in **Abbildung 6-16** und **Abbildung 6-17** dargestellt, dazu wurde jeweils eine Messung von jeder Modelllegierung ausgewählt. Für die Auswertung und Interpretation der Messungen ist ausschließlich die Lage der Tangentschnittpunkt (= extrapolierte Onset-Temperatur) relevant. Die Dilatometermessungen im Hochtemperaturbereich zeigen deutlich den Beginn der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung und auch die Breite des  $\gamma + \delta$  Zweiphasengebietes (bei M1, M3 und M4). Anhand dieser Ergebnisse ist eine anschauliche Reihung der Modelllegierungen M1 bis M4 mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt möglich. Die DIL-Messung ermöglicht somit die eindeutige Unterscheidung von kleinsten Legierungsvariationen von 0,01%C, wie die Messergebnisse der Legierung M2 (0,06%C) und M3 (0,07%C) zeigen. Jedoch ermöglicht die DIL-Methode nicht das Bestimmen des Endes der  $\gamma + \delta \rightarrow \delta$  Umwandlung und des kleinen  $\delta$ -Ferrit Phasengebietes bei der Legierung M2, wie in **Abbildung 6-13** im Detail beschrieben und visualisiert ist.

Neben der Messung der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung ermöglicht die DIL-Methode mit dem gewählten Setup auch die Bestimmung des Aufschmelzens der Probe, also der Solidus- bzw. peritektischen Temperatur. Diese zeigt sich durch einen deutlichen finalen Knick im Verlauf der relativen Dehnung, bevor die Probe zu „kollabieren“ beginnt und ihre Form verliert. Dieser Punkt stellt somit das Ende der DIL-Methode dar, wie der Verlauf der Solidus- bzw. peritektischen Temperatur im Phasendiagramm von **Abbildung 6-18** anzeigt. Die peritektische Legierung M4 zeigt im Bereich des  $\gamma + \delta + L$ -Dreiphasenraum einen kleinen Bereich, wo die relative Dehnung konstant bleibt. Bei der unmittelbar rechts von  $c_A$  liegenden ebenfalls peritektischen Legierung M3 ist dieses Phänomen jedoch nicht zu erkennen.

### Überblick - Vergleich der Legierungen M1 bis M4

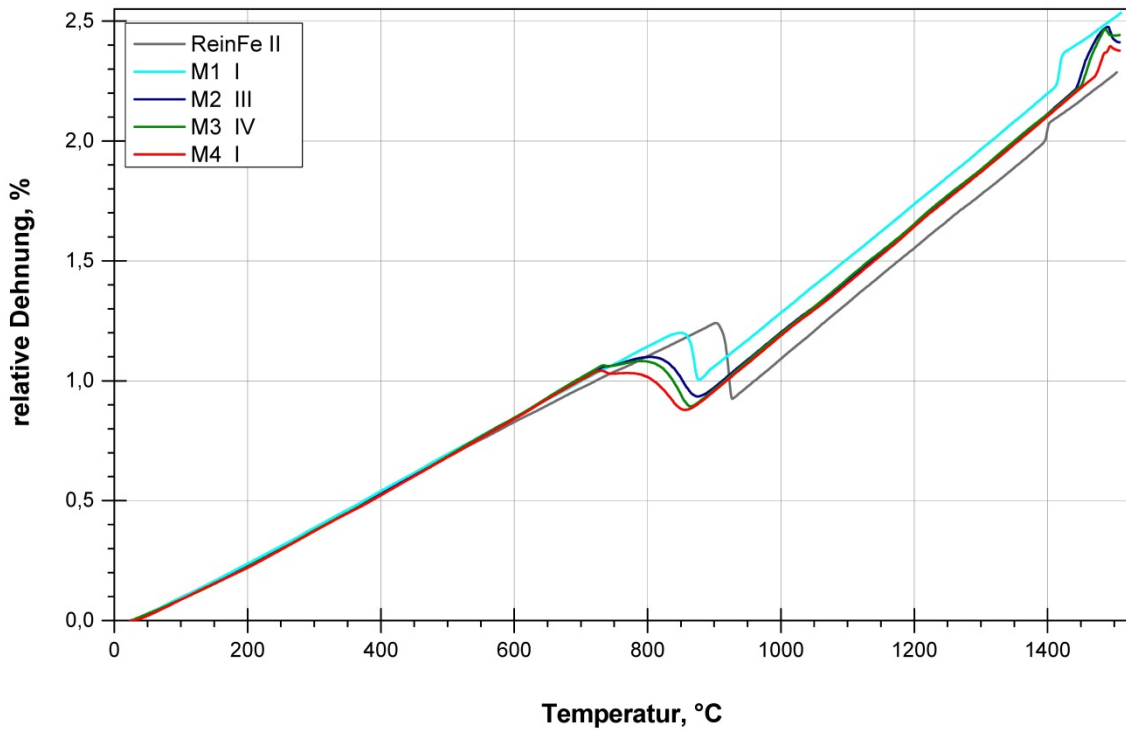


Abbildung 6-16: Zusammenstellung der DIL-Messung der Legierung M1 bis M4 im Überblick.

### Hochtemperaturbereich - Vergleich der Legierungen M1 bis M4

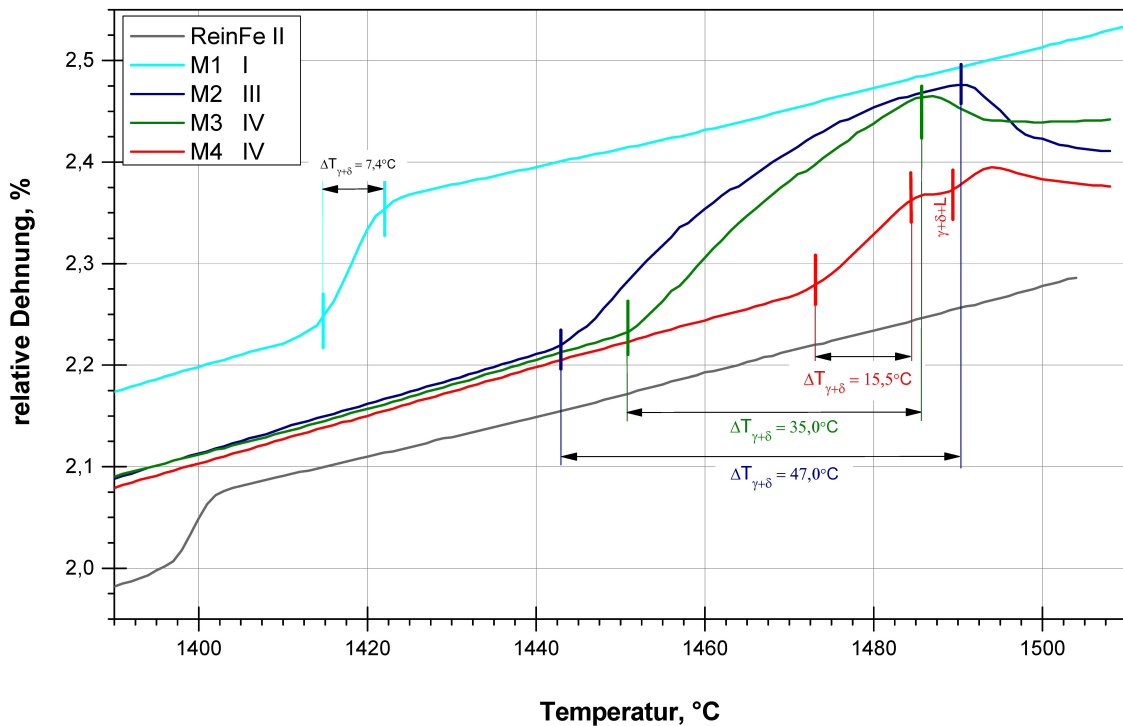


Abbildung 6-17: Zusammenstellung der DIL-Messung der Legierung M1 bis M4 im Detail.

Die Erkenntnisse der Dilatometer-Methodenentwicklung sind in **Abbildung 6-18** zusammengefasst und die gemessenen thermodynamischen Daten in **Tabelle 6-3** zusammengestellt. Dabei wurde in **Abbildung 6-18** folgende Darstellungsweise gewählt: Die grüne Fläche zeigt den mögliche Messbereich der Dilatometermethode an, die roten Punkte die Messergebnisse der Modellegierungen M1 bis M4, wobei deren Durchmesser jeweils der Standardabweichung entspricht.

#### Zusammenfassung des Potentials der DIL-Methode:

- sehr genauen Bestimmung des Beginns der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung.
- Bestimmung der Solidus- bzw. peritektischen Temperatur.
- hohe Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit und somit auch die Möglichkeit kleine Legierungsunterschiede aufzuzeigen.
- der Ausgangszustand des Probenmaterials (roh oder geschmiedet) hat keinen Einfluss auf die Messung der Hochtemperaturphasenumwandlungen.
- peritektische Legierungen zwischen  $c_A$  und  $c_B$ , mit einem ausgeprägten  $\gamma + \delta + L$ -Dreiphasenraum zeigen einen Bereich, wo die relative Dehnung kurz konstant bleibt.

#### Einschränkungen und Nachteile der DIL-Methode:

- Aufheizmessungen nur bis zum Aufschmelzen der Probe.
- Bei Reaktionen, die zu einer Kontraktionen (z.B.  $\alpha \rightarrow \gamma$ -Umwandlung, Erweichen der Probe beim Aufschmelzen) führen, lassen sich nur der Beginn der Umwandlung, jedoch nicht deren weiterer Verlauf und das Reaktionsende messen.
- sehr kleine Phasengebiete, z.B. das reine  $\delta$ -Gebiet in unmittelbarer Nähe von  $c_A$ , lassen sich nicht erfassen.
- Ohne zweiter Methode, bzw. weiterer DIL-Messungen (Legierungsvariation um den „Punkt von Interesse“) ist eine einzige Messung eines unbekanntes Stahls (z.B. Untersuchung ob eine Legierung links oder rechts von  $c_A$  liegt, wie bei den Modelllegierungen M2 und M3) oft nicht ausreichend.
- Sehr langsame Versuche, bei denen die  $Al_2O_3$ -Messcontainer, die vor ihren Einsatz jeweils eigens kalibriert werden müssen, ein Hauptkostenfaktor sind.
- aufwendige Probenfertigung (Feindrehen, hohe Anforderung an die Maßhaltigkeit).

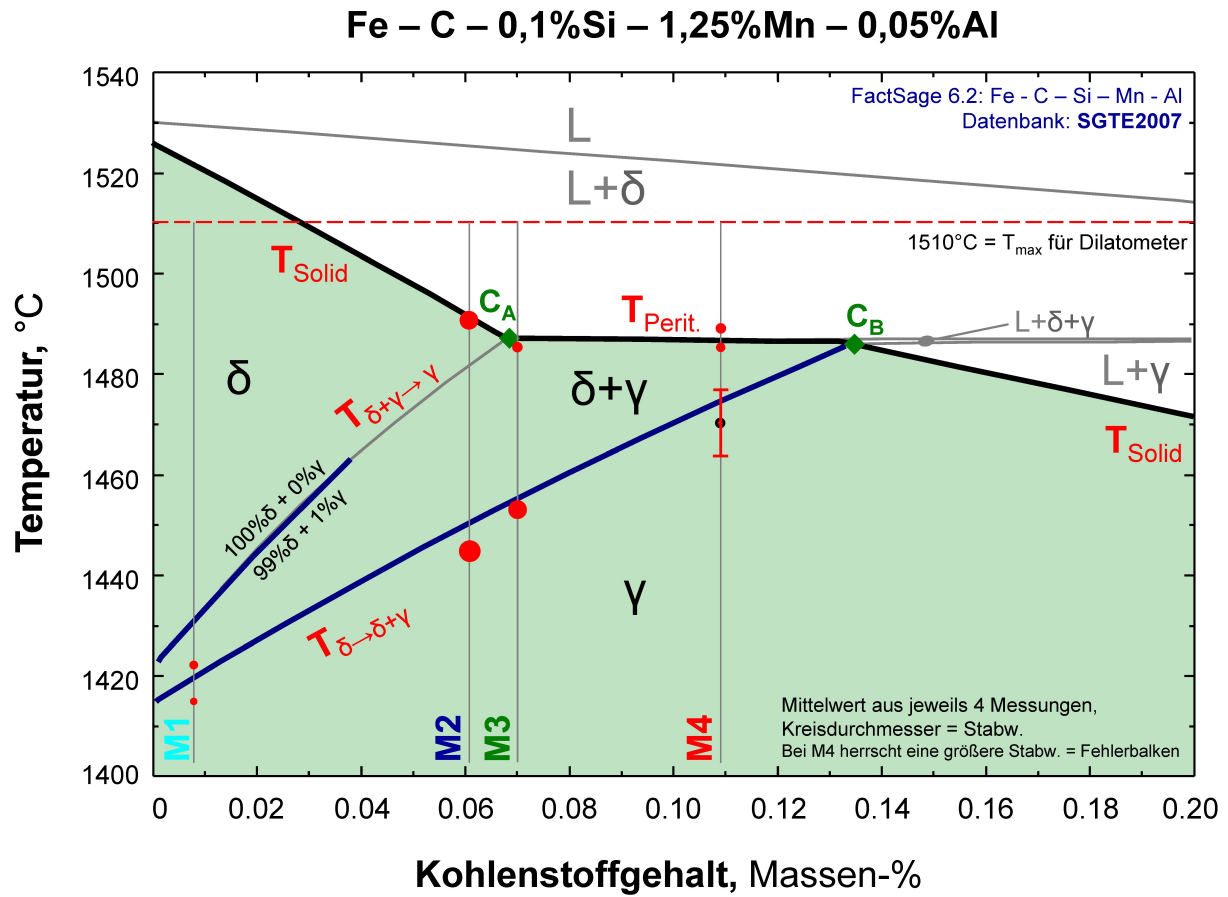


Abbildung 6-18: Messbereich der Dilatometermessungen.

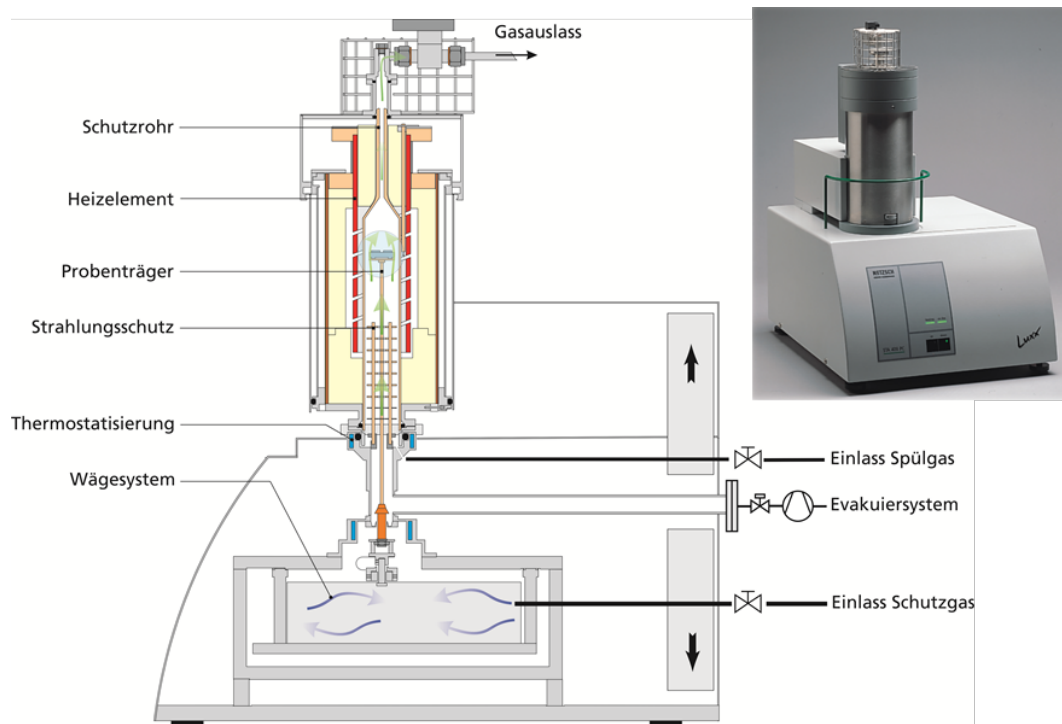
Tabelle 6-3: Messergebnisse aller Dilatometermessungen.

Modell- legierung	Umwandlung	DIL I		DIL II		DIL III		DIL IV		DIL Messungen		Fact Sage	Thermo Calc	Übereinstimmung mit Thermodyn.daten			Reproduzierbarkeit		
		geschmiedet	gegossen	MW	Stabw.	ΔFS	ΔTC	allg.											
Rein Eisen	α → γ	913,6				913,6		-		911,0		2,6		sehr gut		sehr gut			
	γ → δ	1394,7	1396,7			1395,7		-		1392,0		3,7		sehr gut					
M1	γ → γ+δ	1414,3	1414,9			1414,6		0,4		1421,5		1419,6		-6,9 -5,0		mittel			
	γ+δ → δ	1421,6	1422,4			1422,0		0,6		1431,5		1433,0		-9,5 -11,0		schlecht			
M2	γ → γ+δ	1442,6	1447,8	1444,3	1445	1445,7		1,9		1451,2		1449,0		-5,5 -3,3		gut			
	γ+δ → δ	nicht darstellbar						-		-		1482,0		1482,4		ΔT des δ-Gebietes sind nur 3°C (TC)		gut/mäßig	
	δ → δ+L	1498,6	1492	1491,3	1488,9	1490,7		1,6		1491,1		1485,4		-0,4 5,3		gut			
M3	γ → γ+δ	1454	1454,6	1452,1	1451,2	1453,0		1,6		1457,3		1454,7		-4,3 -1,7		sehr gut			
	γ+δ → γ+δ+L	nicht darstellbar						-		-		1487,0		1482,2		ΔT des 3-Phasengebietes sind nur 0,06°C (TC)		sehr gut	
	γ+δ+L → δ+L	1485,6	1485,5	1487,2	1486,2	1486,1		0,8		1487,1		1486,2		-1,0 -0,1		sehr gut			
M4	γ → γ+δ	1460,6	1472,5	1474,1	1473,2	1470,1		6,4		1477,3		1471,4		-7,2 -1,3		gut			
	γ+δ → γ+δ+L	1486,1	1485,2	1484,5	1484,8	1485,2		0,7		1486,9		1475,2		-1,8 10,0		gut			
	γ+δ+L → δ+L	1490	1490,2	-	1488,7	1489,6		0,8		1487,5		1489,5		2,1 0,1		sehr gut			

## 6.3 DTA

Die Methode der Differenz-Thermoanalyse sowie wichtige Erkenntnisse aus der Literatur sind theoretisch beschrieben in **Kapitel 4.3.3**. Die DTA-Methode ist eine der wichtigsten thermoanalytischen Methoden für die Erstellung von Phasendiagrammen. DTA-Messungen zur Untersuchung von peritektischen Stählen sind auch grundsätzlich bekannt. So wurde eine der umfangreichsten Arbeiten diesbezüglich von Yamada, H. *et al.* [141] durchgeführt. Jedoch gibt es weder ein publiziertes Detailwissen noch praktisches Knowhow über die besten Messbedingungen und -Parameter zur Durchführung von Messungen auf modernen DTA-Anlagen. Ziel der DTA-Methodenentwicklung ist, das Potential der Methode zu evaluieren und die in **Kapitel 6.1** definierten Kriterien zu untersuchen.

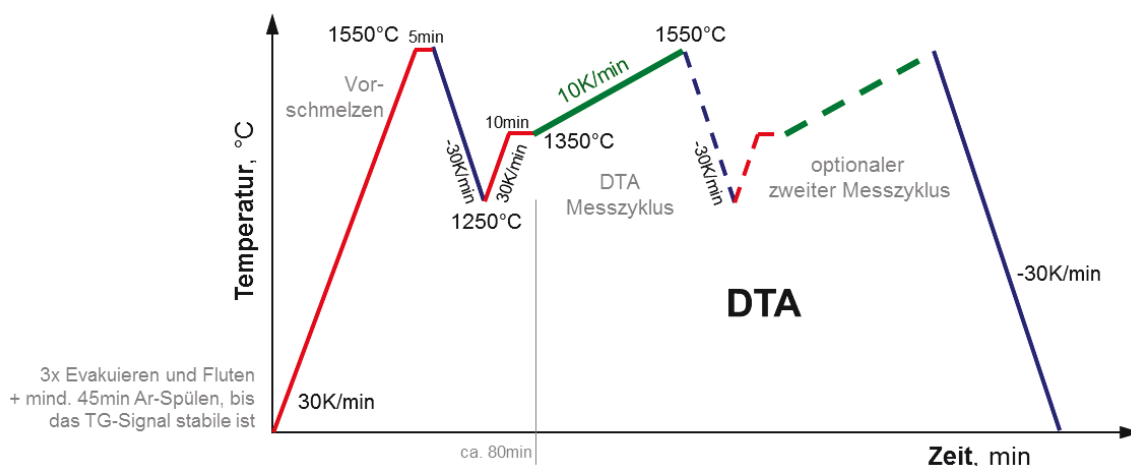
Verwendet wurde für diese Arbeit ein Anlage zur Simultanen-Thermischen-Analyse (STA) der Firma NETZSCH Gerätebau GmbH des Typs STA409PG *Luxx*, Baujahr 2003, am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie, abgebildet in **Abbildung 6-19**. Bei dieser Anlage handelt es sich um ein Multifunktionsgerät, mit dem je nach Probenträger TA, DTA oder DSC Messungen durchgeführt werden können. Simultan dazu wird die Gewichtsänderung der Probe gemessen und somit auch eine thermogravimetrische Untersuchung (TG) durchgeführt.



**Abbildung 6-19:** Anlage zur Simultanen Thermischen Analyse der Firma NETZSCH [207].

Im Rahmen dieser Methodenentwicklung wurde die zur Verfügung stehende Anlage mit einem DTA-TG Probenträger betrieben, wie links in **Abbildung 4-16** dargestellt. Die Anlage besteht aus einem vertikal ausgerichteten vakuumdichten Rohrofen, der Ofentemperatur Mess- und Steuereinrichtung, einem austauschbaren Probenträger (TA, DTA oder DSC) und dem oberhalb angeordnetes Wägesystem im Unterteil der Anlage. Weitere technische Anlagendetails sind im **Anhang B**, in **Tabelle B-1** zusammengestellt. Die simultane thermogravimetrischer Untersuchung (TG) hat nichts mit der eigentlichen Messung von peritektischen Stählen zu tun. Jedoch ist die zeit- und temperaturabhängige Messung der Gewichtsänderung der Probe ein wichtiges Instrument zur Qualitätskontrolle während der DTA/DSC-Messung. So zeigt ein abnehmendes TG-Signal einen Gewichtsverlust aufgrund des Abdampfens von Legierungselementen an und ein ansteigendes TG-Signal eine Oxidation der Probe. Beides sind negative Ereignisse, die es zu verhindern gilt. Eine thermogravimetrische Messung einer allfällige Entkohlung lässt sich jedoch aufgrund der nur minimalen Gewichtsänderung (100mg Probe die um 0,02%C entkohlt = -0,02mg) nicht messen.

Da die zur Verfügung stehende Anlage, die STA409PG *Luxx*, zuvor noch nicht zur Messung der Phasenumwandlungen im Hochtemperaturbereich von niedrig legierten Stählen Verwendung fand, wurde eine umfassende Methodenentwicklung anhand der peritektischen Modelllegierung M4 durchgeführt. Ziel dieser Entwicklung war das Erarbeiten der optimalen Messparameter wie Probenmasse, Heizrate, Zeit-Temperatur-Programm, Anlageneinstellungen und Auswertetechnik. Die Ergebnisse dieser grundlegenden Methodenentwicklung sind in der Bachelorarbeit „*Charakterisierung eines peritektischen Stahls mittels Differenz-Thermo-Analyse*“ von Tazreiter, A. und B. Doppelhofer [208] dokumentiert. **Abbildung 6-20** visualisiert das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Zeit-Temperatur-Programm. Die eigentliche DTA-Messung der zu untersuchenden Legierungen findet während des kontinuierlichen Aufheizens mit 10K/min von 1.350 bis 1.550°C statt.



**Abbildung 6-20:** Zeit-Temperatur-Programm der DTA Untersuchungen.

Die Auswahl der optimalen Heizraten- und Probenmassenkombination ist besonders wichtig, da diese beiden Faktoren maßgeblich das Messsignal beeinflussen. So führen eine große Probenmasse und eine schnelle Heizrate zu einem starken DTA-Signal [ $\mu\text{V}$ ], welches jedoch einen großen Trägheitseinfluss und eine starke Peaküberlappung zeigt. Eine geringe Probenmasse und niedrige Heizrate zeigen hingegen nur einen sehr geringen Anlagen-Trägheitseinfluss und sind somit gleichgewichtsnäher und „schärfer“, jedoch ist das zu messende DTA-Signal nur sehr schwach, was wiederum die Auswertung erschwert.

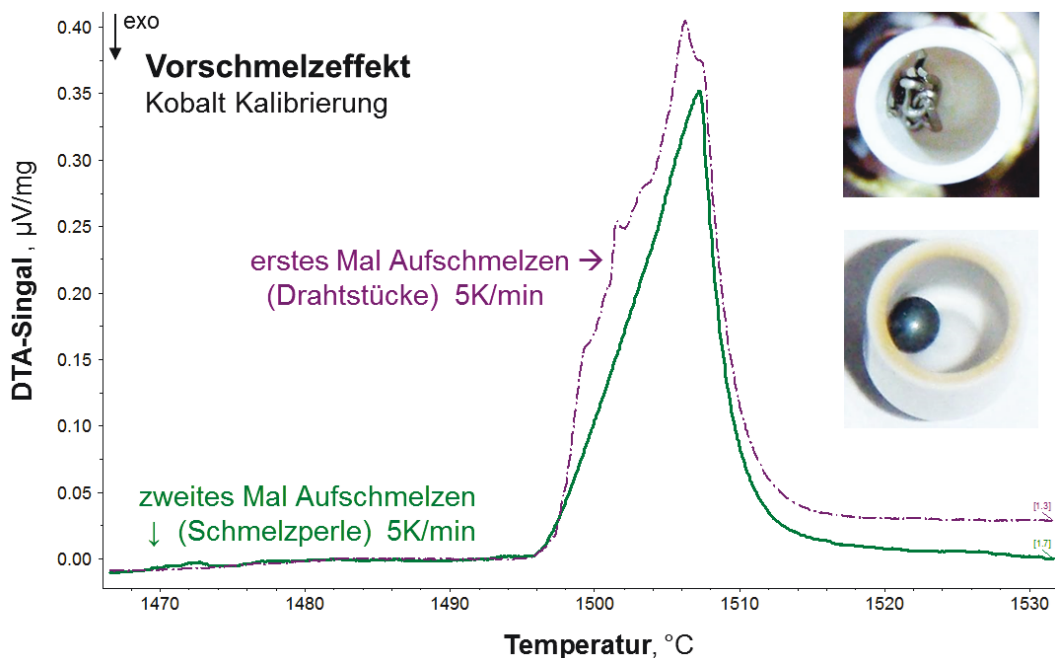
Nähere Informationen zur DTA/DSC-Signalentstehung und dem Anlageneinfluss (Heizrate, Probenmasse...) auf die Messung sind im Detail in **Kapitel 7.3** beschrieben. Im Rahmen der Methodenentwicklung stellte sich die Kombination von einer 100mg schweren Probe und einer Heizrate von 10K/min als Optimum für die Untersuchung der peritektischen Modelllegierung M4 heraus. Für die durchgeführten Versuche im Rahmen der Methodenentwicklung wurde folgendes Setup erarbeitet, welches sich besonders für Messung der Gleichgewichtsumwandlungstemperaturen der Hochtemperaturphasenumwandlungen eignet:

- Argon-Schutzgasatmosphäre mit 40ml/min, mit 3x zu vorigen Evakuieren und Spülen,
- SiC-Ofen, Typ-S Thermoelemente, max. Temperatur 1.550°C,
- DTA-TG Probenträger mit Typ-S Thermoelementen,
- 100mg Proben, geschnitten mittels Nassschleiftrennmaschine und entgratet  
Abmessungen: 2,1 x 2,1 x 3mm
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DTA-Tiegel (D<sub>i</sub>= 6,1mm) mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Deckel, wie in **Abbildung 4-16** dargestellt.
- Referenz, leerer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DTA-Tiegel mit Deckel,
- Mehrpunkt-Temperaturkalibrierung, wie in **Kapitel 7.2** beschrieben.
- Zeit-Temperatur-Programm, wie in **Abbildung 6-20** visualisiert:
  - Schnelles Vorschmelzen mit 30K/min bis 1.550°C und 5min isotherm halten
  - Abkühlen bis 1.250°C mit -30K/min, damit auch die  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung vollständig abläuft und Wiederaufheizen auf 1.350°C für 10min isotherm gehalten wird.
  - Die eigentliche DTA-Messung findet während des kontinuierlichen Aufheizens mit 10K/min von 1.350 bis 1.550°C statt.
  - Abkühlen mit -30K/min bis Raumtemperatur, oder Durchführung eines optionalen zweiten Messzyklus, wie es für Kalibrierungsmessungen typisch ist.

Eine absolute Notwendigkeit vor dem eigentlichen DTA-Messzyklus ist der sogenannte Vorschmelzzyklus, bei dem die quaderförmige Probe, die zu Beginn nur einen „Punktkontakt“ mit dem Tiegel hat, aufschmilzt und dabei eine Schmelzperle bildet. Dieses Verhalten ist schematisch dargestellt rechts in **Abbildung 4-16** und anhand von Fotos in **Abbildung 6-21**

und auch in **Abbildung 6-28**. Diese Notwendigkeit des Vorschmelzens bei DTA-Messungen wird auch in der Literatur von Yamanda, H. *et al.* [141] ausführlich beschrieben.

Erst danach herrscht ein guter Kontakt zwischen der Probe und dem Tiegel mit dem Thermoelement und es ist zulässig eine gültige DTA-Messung durchzuführen. Auch wird das Messsignal nicht negativ beeinflusst durch das erstmalige Aufschmelzen der Probe und dem Zusammensinken im Tiegel. Diese negativen Auswirkungen auf das DTA-Signal sind dargestellt in **Abbildung 6-21** anhand einer Kalibrierungsmessung von Kobalt und in **Abbildung 6-22** anhand der Messung der Legierung M4. Die Kobaltmessung in **Abbildung 6-21** zeigt deutliche Artefakte beim erstmaligen Aufschmelzen des Kobaltdrahtes, wobei diese durch die Verwendung der gleichen Heizrate überschaubar sind. Beim Vorschmelzen der Legierung M4 wurde eine Heizrate von 30K/Min gewählt und eine quaderförmige Probe, die nur einen schlechten Kontakt mit dem Tiegel hat, wie auch in **Abbildung 6-28** dargestellt. Bei diesen Randbedingungen lässt sich beim Vorschmelzen überhaupt nichts erkennen.

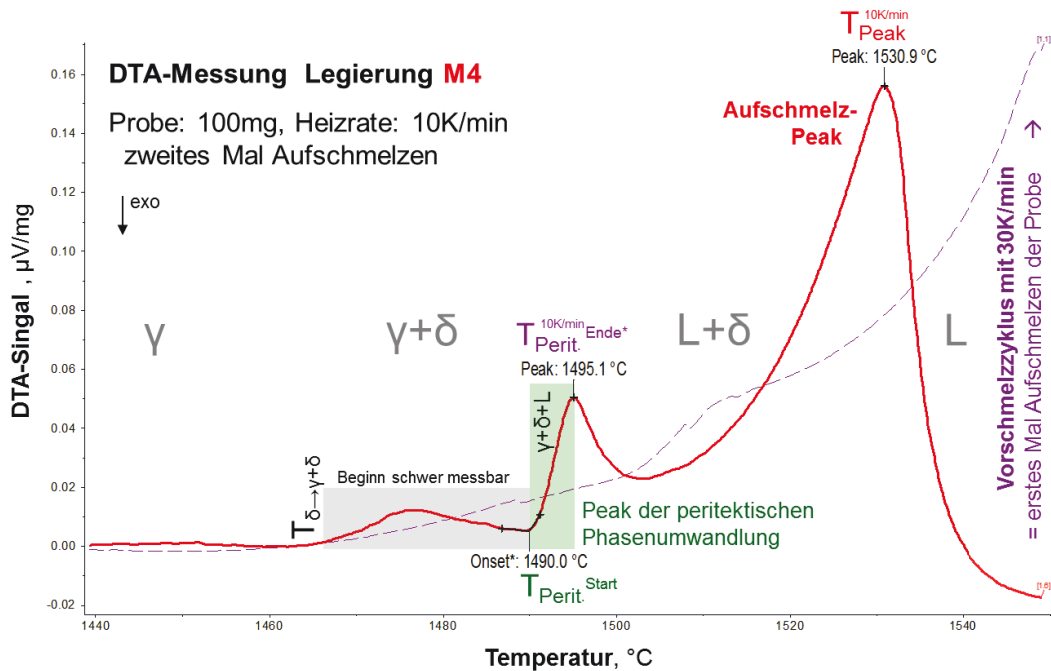


**Abbildung 6-21:** DTA-Kalibrierung mit Kobalt – Vorschmelzeffekt.

Die Messung der hypo-peritektischen Legierung M4, die mittig zwischen  $c_A$  und  $c_B$  liegt, ist in **Abbildung 6-22** dargestellt. Die DTA-Messung zeigt von 1.350 bis  $\sim 1.465^\circ\text{C}$  eine gerade Basislinie ohne Umwandlungen. Die  $\gamma \rightarrow \gamma + \delta$  Umwandlung erscheint nur als leichter endothermen Anstieg, deren Anfangspunkt nur schwer zu bestimmen ist. Bei  $1.490^\circ\text{C}$  zeigt sich ein kleiner separater Peak, mit einem steilen Anstieg der Peakflanke, wie er für gewöhnlich bei Reinstoffen zu erwarten ist. Dieser signifikante Peak wird durch die peritektische



Phasenumwandlung verursacht, die mit einem Enthalpiesprung einhergeht. Gleich darauf folgt das vollständige Aufschmelzen ( $L+\delta \rightarrow L$ ) der Multikomponentenlegierung als gekrümmter endothermer Anstieg und die Ausbildung eines Peakmaximums bei  $1530,9^\circ\text{C}$ . Danach fällt das DTA-Messsignal ab als  $e^{(-t/\tau)}$ -Funktion, wie auch symbolisch in **Abbildung 4-17** dargestellt. Die experimentell ermittelte Umwandlungssequenz der Legierung M4 lautet:



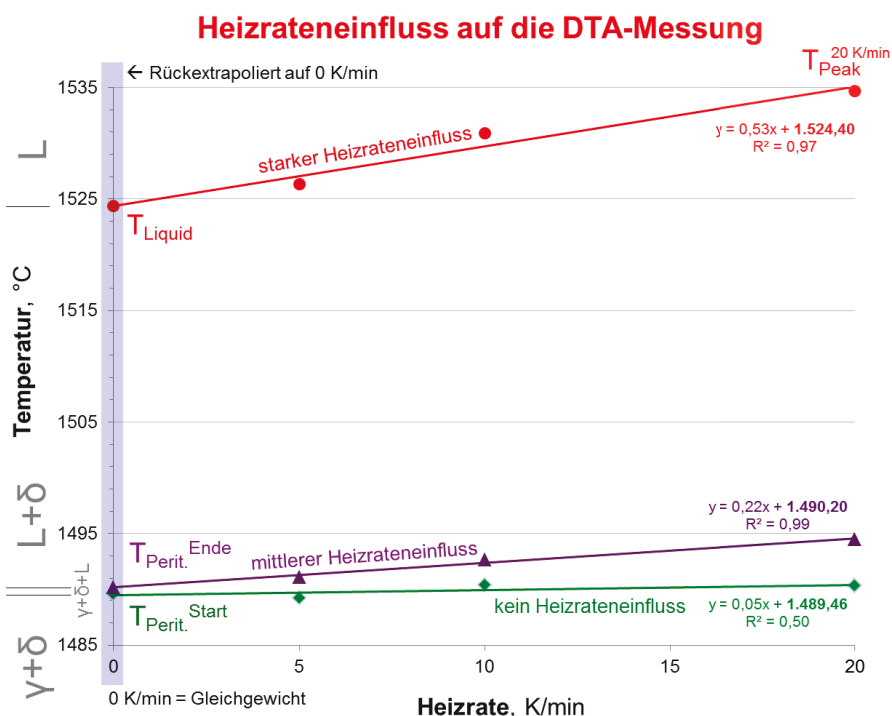
**Abbildung 6-22:** DTA-Messung der Legierung M4 Fe – 0,109%C – 0,11%Si – 1,24%Mn (+Al<sub>Desox</sub>).

Wie schon zu Beginn erwähnt, wird jedes DTA-Messsignal maßgeblich von der Heizrate beeinflusst. Da zur Signalentstehung immer eine gewisse Heizrate notwendig ist, ist folglich auch jede DTA-Messung vor der jeweiligen Heizrate und somit der Geschwindigkeit und auch der Trägheit des Messsystems beeinflusst. Zusätzlich zu der in **Abbildung 6-22** dargestellten Messung der Legierung M4 mit 10K/min wurden vergleichbare DTA-Messungen mit jeweils 5 und 20K/min durchgeführt. Diese Ergebnisse sind in **Abbildung 6-23** in Abhängigkeit zur Heizrate zusammengestellt. Dabei ist deutlich der Heizrateneinfluss auf die Peaktemperaturen  $T_{\text{Peak}}$  und  $T_{\text{Perit. Ende}^*}$  zu erkennen, hingegen wird der Umwandlungsbeginn der Onset von  $T_{\text{Perit. Start}}$  nicht von der Heizrate beeinflusst. Der Heizrateneinfluss ist für jede Umwandlung unterschiedlich stark und primär abhängig vom Energieumsatz pro Zeit/Temperaturintervall der zu messenden Umwandlung. Diese Zusammenhänge sind auch gut erkennbar in **Abbildung 6-23**. So hat der große Aufschmelzpeak  $T_{\text{Peak}}$ , der durch eine große Enthalpieänderung verursacht wird, einen deutlich stärkeren Heizrateneinfluss von 0,53x, als der kleine Peak der peritektischen Phasenumwandlung  $T_{\text{Perit. Ende}^*}$  mit nur 0,22x. Bei den meis-

ten Festkörperumwandlungen, die nur eine geringe Umwandlungsenthalpie haben, ist der Heizrateneinfluss, sofern die Heizrate nicht zu hoch ist, zu vernachlässigen. Nähere Informationen zur DTA/DSC-Signalentstehung und dem Anlageneinfluss (Heizrate, Probenmasse...) auf die Messung sind im Detail in **Kapitel 7.3** beschrieben.

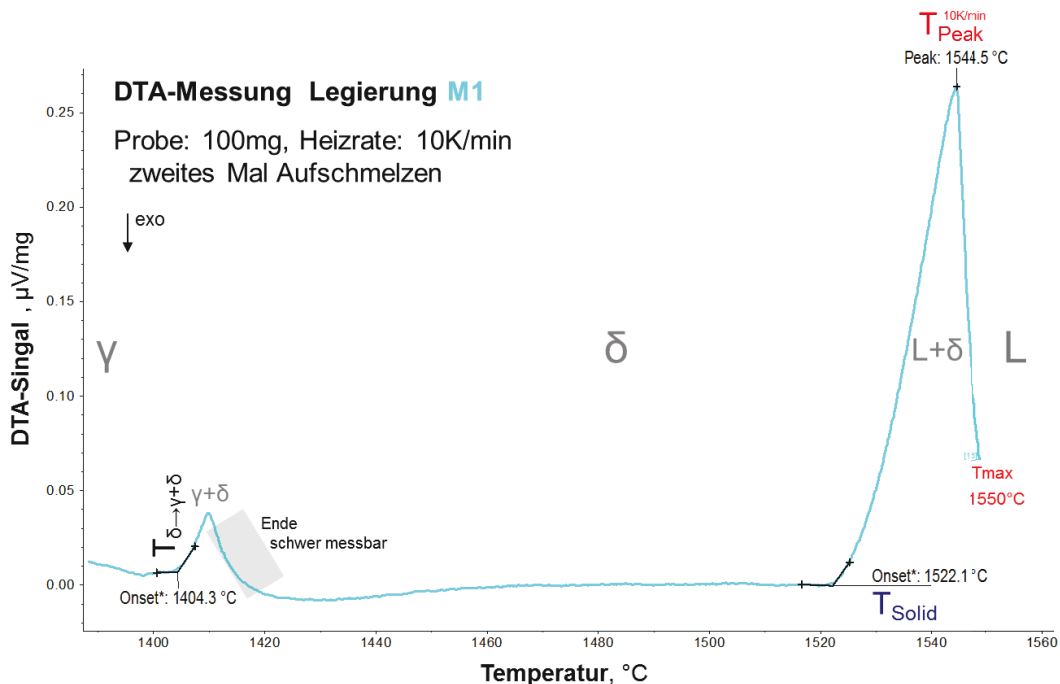
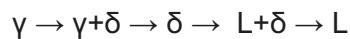
Alle in **Abbildung 6-23** aufgezeigten Zusammenhänge gelten nur für 100mg Proben, unter den verwendeten Messbedingungen. Änderungen des Messsetup, besonders der Probe-masse haben eine starke Auswirkung auf den Heizrateneinfluss. Bei gleichen Messbedin-gungen folgt der Heizrateneinfluss auf die Peaktemperatur im Bereich von 5 bis 20K/min einem eindeutigen linearen Zusammenhang. Entsprechend diesem Zusammenhang ist es möglich den Heizrateneinfluss aus der Messung herauszurechnen, indem eine lineare Rück-extrapolation auf 0 K/min durchgeführt wird. Diese Methode ist auch beschreiben von Chap-man, L.A. [209] und Wunderlich, R. K. *et al.* [210], wobei die heizratenkorrigierten Peak-Temperaturen entsprechen dann der Gleichgewichtsumwandlungstemperatur  $T_{\text{Perit. Ende}}$  und  $T_{\text{Liquid}}$ . Die so ermittelte Liquidustemp. liegt bei 1.524,4°C und stimmt gut mit einer signalkorrigierten DSC-Messung überein, bei der eine Liquidustemp. von 1.525,0°C bestimmt wurde.

Das Verständnis, dass die gemessene Peak-Temperatur NICHT der Liquidustemperatur entspricht, ist von großer Bedeutung. Dementsprechend ist es mit einer einzelnen DTA-Messung, z.B. mit 10K/min, auch nicht möglich die Gleichgewichtstemperaturen  $T_{\text{Perit. Ende}}$  und  $T_{\text{Liquid}}$  zu bestimmen. Dieser grundlegende Zusammenhang wird leider bei vielen Arbeiten in der Literatur nicht berücksichtigt und ist auch mit ein Grund für oft ungenaue Daten.



**Abbildung 6-23:** Heizrateneinfluss auf die DTA-Messung der Legierung M4.

**Abbildung 6-24** zeigt die DTA-Messungen der Modelllegierung M1, wobei das Ausklingen ( $e^{-t/\tau}$ ) des Liquiduspeak durch die Begrenzung der maximale Ofentemperatur von  $1.550^{\circ}\text{C}$  nicht vollständig dargestellt werden kann. Die Messung zeigt deutlich bei  $1.404,3^{\circ}\text{C}$  einen separaten kleinen Peak, welcher der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung entspricht. Während der Beginn der  $\gamma \rightarrow \gamma + \delta$  Umwandlung sich deutlich bestimmen lässt, ist mit dieser Methode das Ende der  $\gamma + \delta \rightarrow \delta$  Umwandlung nicht messbar. Nachdem die  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung abgeschlossen ist, folgt eine gerade Basislinie, bis die Legierung bei  $1.522,1^{\circ}\text{C}$  zum Aufschmelzen ( $\delta \rightarrow L + \delta$ ) beginnt. Während die Solidustemperatur unabhängig von der Heizrate ist, ist die Peak-Temperatur wiederum stark heizratenabhängig. D.h. zur Bestimmung der Gleichgewichtsliquidus-temperatur müsste eine extra Heizratenvariation durchgeführt werden. Die experimentell ermittelte Umwandlungssequenz der Legierung M1 lautet:



**Abbildung 6-24:** DTA-Messung der Legierung M1 Fe – 0,007%C – 0,09%Si – 1,20%Mn (+Al<sub>Desox</sub>).

Die Messungen der ebenfalls links von  $c_A$  liegenden Legierung M2, sind in **Abbildung 6-25** dargestellt. Im Vergleich zur Legierung M1, wo die  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung sehr konzentriert in einem Temperaturbereich unter  $10^{\circ}\text{C}$  vorliegt und einen separaten Peak ausbildet, erstreckt sich bei der Legierung M2 das  $\gamma + \delta$ -Gebiet über  $\sim 45^{\circ}\text{C}$ . Dementsprechend sind der Beginn und das Ende dieser Festkörperumwandlung aufgrund der niedrigen Enthalpieänderung in dem großen Temperaturintervall und der geringen Messauflösung der DTA-Methode nur bedingt möglich. Das Aufschmelzen der Legierung M2 erfolgt gleich wie bei der Legierung M1 und die ermittelte Umwandlungssequenz lautet ebenfalls:  $\gamma \rightarrow \gamma + \delta \rightarrow \delta \rightarrow L + \delta \rightarrow L$ .

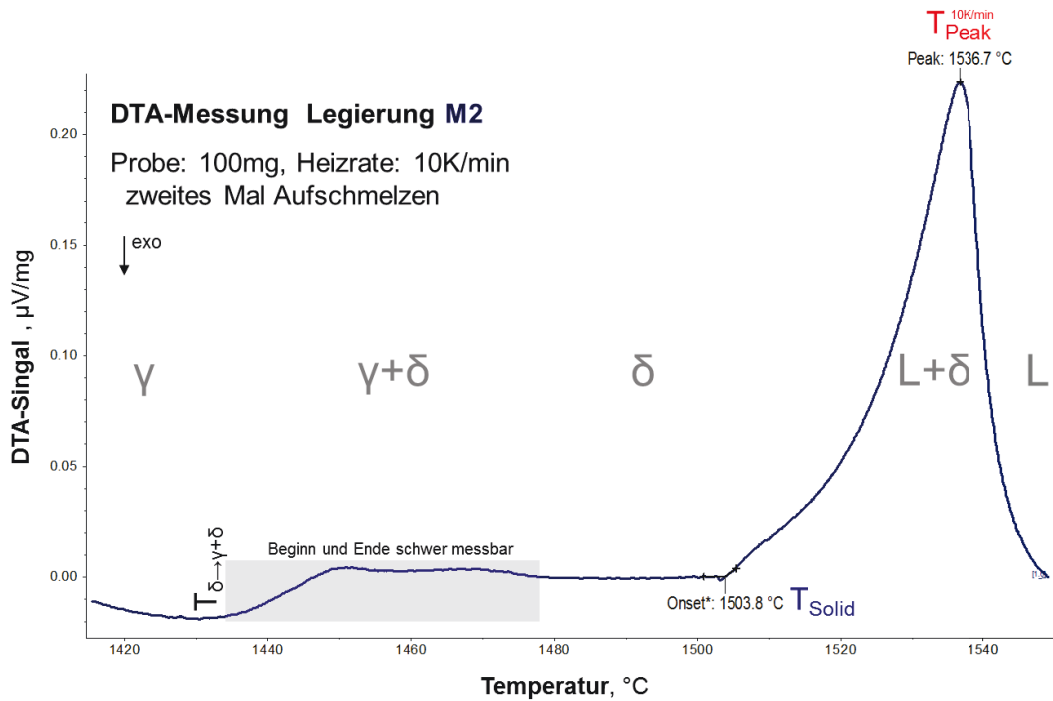


Abbildung 6-25: DTA-Messung der Legierung M2 Fe – 0,061%C – 0,1%Si – 1,21%Mn (+Al<sub>Desox</sub>)

Abbildung 6-26 zeigt die Messungen der Modelllegierung M3, deren DTA-Signal gleich wie bei der Legierung M2 eine Lage links von  $c_A$  anzeigt. Dies steht im Widerspruch zur DIL-Messung, deren Messung auf eine Legierung zwischen  $c_A$  und  $c_B$  schließen lässt.

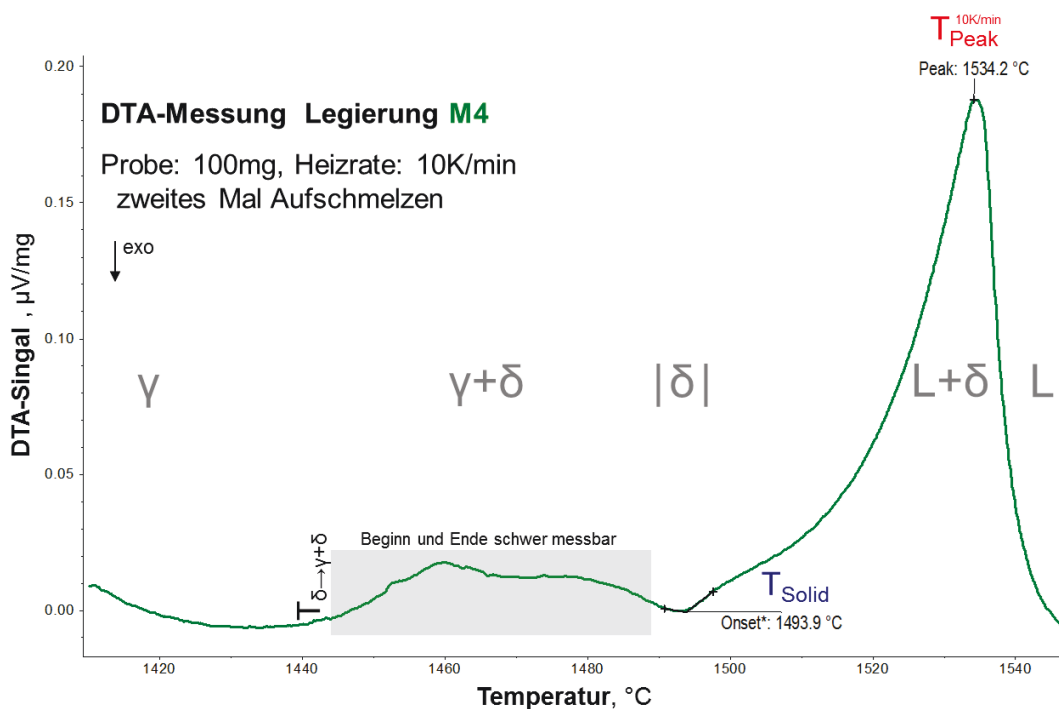
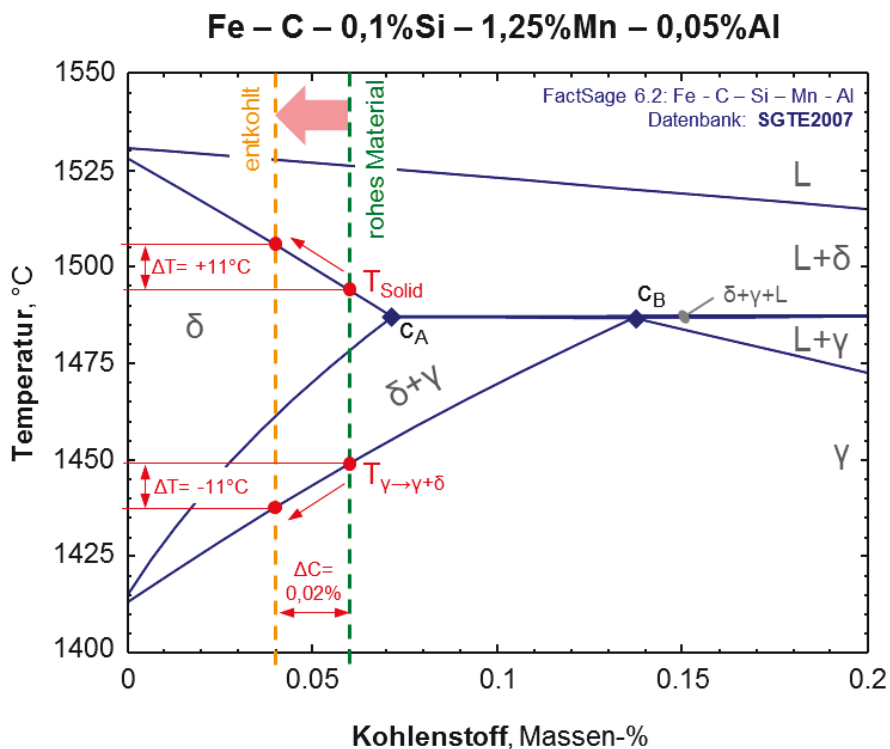


Abbildung 6-26: DTA-Messung der Legierung M3 Fe – 0,07%C – 0,12%Si – 1,24%Mn (+Al<sub>Desox</sub>)

Die übrige Messung der Legierung M3 ist vergleichbar mit M2, nur der Bereich der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung ist in einem Temperaturbereich von  $\sim 35^\circ\text{C}$  konzentriert. Auffällig ist, dass die mittels DTA-Messung ermittelte Solidustemperatur von M3 bei  $1.493,9^\circ\text{C}$  um  $7,8^\circ\text{C}$  höher ist als die peritektische Temperatur der DIL-Messung. Bei Legierung M2 beträgt die Differenz zwischen DTA und DIL bei der Solidustemperatur sogar  $13,1^\circ\text{C}$ .

Der Vergleich der DTA- mit den DIL-Messungen zeigt signifikante Unterschiede: So ist bei allen DTA Messungen die  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung bei niedrigeren und die Solidustemperatur bei deutlich bei höheren Temperaturen. Auch wenn der alleinige Vergleich der beiden Methoden DIL und DTA noch keine abgesicherte Aussage zum Fe – C – 0,1%Si – 1,25%Mn (+Al<sub>Desox.</sub>) Legierungssystem zulässt, so besteht doch der dringende Verdacht, dass bei den DTA-Messungen ein systematischer Fehler vorliegt. Auch wenn die Wiederholpräzision der DTA Messungen sehr hoch ist, erscheinen die kleinen 100mg DTA-Proben nach den Versuchen nicht mehr metallisch glänzend, sie sind dunkel und außerdem mit den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegeln verschmolzen. Diese Beobachtung, in Kombination mit dem Abfall der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung und dem Anstieg der Solidustemperatur, deuten auf eine Oxidation und Entkohlung der Probe hin, wie in **Abbildung 6-27** skizziert. Entsprechend den geometrischen Zusammenhängen im Phasendiagramm entspricht ein Anstieg der Solidustemperatur von  $11^\circ\text{C}$  einer Entkohlung von  $0,02\% \text{C}$ , wie dies z.B. bei der Legierung M2 stattgefunden haben dürfte.

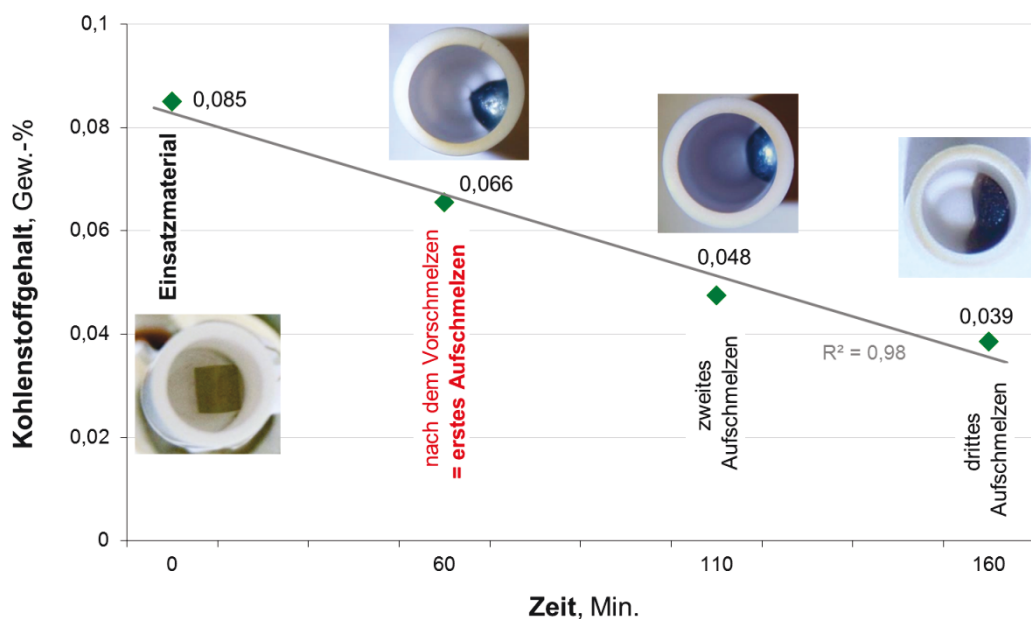


**Abbildung 6-27:** Entkohlung im Modelllegierungen im Systems-M (idealisiert).

Um den Verdacht der Entkohlung und die Überlegung von **Abbildung 6-27** experimentell zu überprüfen, wurden entsprechende Versuche durchgeführt. Dabei wurden Stahlproben während einer DTA-Messung wiederholend jeweils 1 bis 3x aufgeschmolzen und nachträglich der Kohlenstoffgehalt analysiert. Die 100mg DTA-Proben stellen gerade noch eine Probengröße dar, die analysiert werden kann. Die Kohlenstoffanalysen wurden mittels LECO-Verbrennungsanalyse durchgeführt und das gesamte Versuchsprogramm zur Mittelwertbildung einmal wiederholt. Die Untersuchungsergebnisse sowie Fotos von den DTA-Proben nach den Versuchen sind in **Abbildung 6-28** zusammengestellt.

Die LECO Untersuchungen der DTA-Proben bestätigten deutlich den Verdacht der Entkohlung, wobei ein einmaliges Aufschmelzen einen Kohlenstoffverlust von  $\sim 0,02\%C$  darstellt. Die Veränderung der Proben während der Versuche zeigt sich auch optisch. So werden die Proben mit zunehmendem Aufschmelzen dunkler und das Benetzungsverhalten verändert sich, sodass sich keine runde Schmelzperle mehr bildet, sondern die Probe „zerfließt“. Auch verschmilzt die Proben mit dem Tiegel und lässt sich nicht mehr entfernen, was ebenfalls ein Hinweis für die Bildung von Oxiden ist, die mit dem  $Al_2O_3$ -Tiegel reagieren.

### Entkohlung während der DTA-Versuche beim Wiederaufschmelzen



**Abbildung 6-28:** Entkohlung während der DTA-Versuche beim Wiederaufschmelzen.

Entsprechend dieser Ergebnisse sind alle zuvor mittels DTA-Messungen bestimmten Umwandlungstemperaturen ungültig. Auch wenn die DTA-Messungen für sich reproduzierbar sind, so beziehen sie sich auf jeweils um  $\sim 0,02\%C$  entkohlte Proben. Demzufolge ist ein Vergleich der DIL- und DTA-Messergebnissen nicht sinnvoll. Auch wenn es zu dieser unvermeidbaren Entkohlung der Proben gekommen ist, so zeigen die durchgeführten DTA-

Messungen gut das Potential der Methode auf. Dies gilt besonders für die Identifizierung von hypo-peritektischen Legierung, wie in **Abbildung 6-22** und **Abbildung 6-23** dargestellt.

Da auf der gleichen Anlage, der STA409PG *Luxx*, auch in der Folge die DSC-Messungen durchgeführt wurden, waren umfassende Verbesserungen hinsichtlich der Atmosphäre und der Entkohlungsproblematik notwendig. All diese Maßnahmen und Erkenntnisse sind separat im Detail in **Kapitel 7.1** beschrieben. Dadurch lässt sich zwar eine deutliche Verminderung der Entkohlung während des Aufschmelzens erreichen, jedoch nicht vollständig vermeiden. So ist selbst bei besten Anlagenbedingungen von einem Kohlenstoffverlust von  $\sim 0,01\%$ C beim Aufschmelzen von niedriglegierten Stählen auszugehen. Dieser Wert gilt für sämtliche thermoanalytische Methoden im Hochtemperaturbereich, wo sehr kleine Stahlproben aufgeschmolzen werden. Doch gerade zur Untersuchung von neuen Legierungen ist eine Entkohlung von über  $0,01\%$  unzulässig.

Demzufolge müsste der Vorschmelzzyklus gänzlich vermieden werden, damit die Probe nicht schon vor dem eigentlichen Messzyklus entkohlt. Doch wie in **Abbildung 6-21** und in **Abbildung 6-22** dargestellt, ist ein Vorschmelzen der DTA-Probe unbedingt nötig. Folglich ist die Entkohlungsproblematik und die Notwendigkeit des Vorschmelzens der Proben ein absolutes Knock-Out Kriterium für die DTA-Methode bei niedrig legierten Stählen.

Diese Erkenntnis ist auch der Grund für die Favorisierung der DSC-Methode, wo aufgrund eines Flächenkontaktes zwischen Probe und Thermoelement kein Vorschmelzen notwendig ist und der rohe Originalzustand der Probe gemessen wird. Außerdem wurde für die weitere Methodenentwicklung der DSC und des HT-LSCM das Modelllegierungssystem geändert, wie bereits in **Kapitel 6.1** beschrieben. Das für die DIL und DTA Methodenentwicklung verwendete Fe – C –  $0,1\%$ Si –  $1,25\%$ Mn (+Al<sub>Desox.</sub>) Legierungssystem M1 bis 4 zeichnete sich im Nachhinein durch eine schlechte Probenqualität und eine besondere Entkohlungsempfindlichkeit aus, welche durch den niedrigen Gehalt an sauerstoffaffinen Legierungselementen wie Al und Si besonders begünstigt wird.

Die DTA hat jedoch im Vergleich zur DSC-Methode eine Berechtigung bei hoch legierten Stählen wie TRIP/TWIP-Stählen, diverse Werkzeugstähle und vor allem höher Mangan legierte Stählen. Bei diesen Stählen neigen die Legierungselemente, vor allem Mangan beim Aufschmelzen stark abzdampfen. Dieser Mangandampf ist für die Platin DSC-Messensoren und Thermoelemente „Gift“ und zerstört diese. Da DTA Sensoren hingegen deutlich billiger und robuster sind, können unter der Verwendung von speziellen Deckeln, entsprechende Untersuchungen solcher Stähle durchgeführt werden. Auch ist die Entkohlungsproblematik bei hochlegierten Stählen mit stark sauerstoffaffinen Elementen deutlich geringer, sodass der Verlust beim Vorschmelzen „in Kauf“ genommen werden kann.

Die Bewertung der praktischen DTA Methodenentwicklung anhand von vier Modelllegierungen, die ebenfalls mit dem DIL untersucht wurden, zeigt folgenden Potentiale und Einschränkungen auf. Die dabei getroffenen Erkenntnisse basieren stark auf den bereits in der Literatur in **Kapitel 4.3.3** beschriebenen Informationen.

Zusammenfassung des Potentials der DTA-Methode mit der STA409PG:

- Erkennung von peritektischen Stählen und deren Lage bezüglich  $c_A$ ,  $c_B$  und  $c_C$  anhand eines signifikanten peritektischen Peaks.
- Bestimmung der Gleichgewichtstemperaturen von  $T_{\text{Solid}}$ ,  $T_{\text{Perit.}}^{\text{Start}}$ ,  $T_{\text{Perit.}}^{\text{Ende}}$  und  $T_{\text{Liquid}}$ .
- Hohe Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit bei allen fest-flüssig Phasenumwandlungen, die mit einer deutlichen Enthalpieänderung einhergehen.
- Unabhängigkeit des Ausgangszustand des Probenmaterials (roh oder geschmiedet) und eine einfache Probenfertigung.
- DTA-Messsensoren sind deutlich billiger und auch robuster als Platin DSC-Messsensoren und eignen sich somit zur Untersuchung von höher legierten Stählen, bei denen Legierungselemente beim Aufschmelzen abdampfen.

Einschränkungen und Nachteile der DTA-Methode mit der STA409PG:

- Ein Vorschmelzzyklus vor der eigentlichen DTA-Messung ist absolut notwendig. Erst danach herrscht ein guter Kontakt zwischen der Probe und dem Tiegel mit dem Thermolement und es ist zulässig eine gültige DTA-Messung durchzuführen. Jedoch führt dieses Vorschmelzen selbst bei besten Bedingungen immer zu einer kleinen Entkohlung der Probe und stellt somit für niedrig legierte Stähle ein **absolutes Knock-Out Kriterium** für die DTA-Methode dar!
- Die Bestimmung der Gleichgewichtstemperaturen von  $T_{\text{Perit.}}^{\text{Ende}}$  und  $T_{\text{Liquid}}$  ist durch die notwendige Heizratenvariation mit drei verschiedenen Heizraten und jeweils neuen Proben entsprechend aufwendig.
- Die Messauflösung der DTA-Methode ist für die Untersuchung der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung zu gering, besonders wenn sich die niedrige Enthalpieänderung dieser fest-fest Umwandlung über ein größeres Temperaturintervall verteilt. Die Bestimmung der  $\gamma + \delta \rightarrow \delta$  Umwandlung ist praktisch unmöglich.

Neben diesen Potentialen und Einschränkungen bestehen sehr viele Gemeinsamkeiten zwischen der DTA und DSC Methode, wie z.B. die in **Kapitel 7.2** beschriebenen Mehrpunkt-Temperaturkalibrierung und die in **Kapitel 7.3** beschriebenen DTA/DSC-Signalentstehung.



## 6.4 DSC

Die Dynamische-Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (DSC) ist eine direkte Weiterentwicklung der DTA, wobei sich dies primär auf die Konstruktion des in **Abbildung 6-29** dargestellten Messensors bezieht. Die DSC-Methode sowie wichtige Erkenntnisse aus der Literatur sind theoretisch beschrieben in **Kapitel 4.3.4**. Verwendet wurde für diese Arbeit, gleich wie bei den DTA-Messungen in **Kapitel 6.3**, ein Anlage zur Simultanen-Thermischen-Analyse (STA) der Firma NETZSCH Gerätebau GmbH des Typs STA409PG *Luxx*, Baujahr 2003, am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie, abgebildet in **Abbildung 6-19**.

Jedoch handelt es sich bei dieser verwendeten Anlage um keine „vollwertige Wärmestrom-DSC“, da anlagentechnisch keine Zentrierung des DSC-Messensors im Ofen möglich ist, wie vom Prinzip her in **Abbildung 4-25** dargestellt ist. Da es sich bei der STA409PG *Luxx* um ein Multifunktionsgerät handelt, bei dem simultan permanent die Gewichtsänderung der Probe gemessen wird, ist eine freie Beweglichkeit des DSC-TG Messensors in der Anlage notwendig. Eine Fixierung des Messensors würde die Waage in der Anlage blockieren und ist auch nicht anlagentechnisch vorgesehen. Dadurch ist jedoch der Messsensor konstruktionsbedingt nicht immer auf der gleichen Position im Ofen, und es können daher keine reproduzierbaren DSC-Lehrkurven sowie kalorische Messungen durchgeführt werden. Auch gewährleistet der einfache SiC-Ofen der STA409PG *Luxx* kein stabiles Temperaturfeld, welches ebenfalls dafür notwendig wäre. D.h. die durchgeführten Untersuchungen entsprechen hinsichtlich der Umwandlungstemperatur und der Bestimmung und Auflösung von Phasenumwandlungen jener von DSC-Messungen. Jedoch sind mangels der zuvor beschriebenen Einschränkungen reproduzierbare und somit gültige Messungen der Umwandlungsenthalpie  $\Delta H$  und spezifischen Wärmekapazitäten  $c_p$  nicht möglich.

Der primäre Vorteil der DSC-Methode besteht in dem guten thermischen Kontakt zwischen Probe, Probenschale und DSC-Messsensor durch den Flächenkontakt von Beginn an der Messung. Dies wird erreicht durch die ebene Konstruktion der Auflagefläche des DSC-Messensors, der Verwendung von flachen Probenschalen und plangeschliffenen Proben, wie rechts oben in **Abbildung 6-29** dargestellt. Die Abmessungen der quaderförmigen Proben sind an die sich bildende Schmelzperle so angepasst, sodass das erstmalige Aufschmelzen direkt für die DSC-Messung verwendet werden kann. Dabei wird das DSC-Messsignal nicht negativ durch das Aufschmelzverhalten beeinflusst, im Gegensatz zu den in **Abbildung 6-21** und **Abbildung 6-22** dargestellten DTA-Messungen.



**Abbildung 6-29:** DSC-TG Probenhalter mit Zr- und Ti-Getter und den 50mg Proben.

Der anlagentechnische Unterschied zwischen der Durchführung von DTA- oder DSC-Messungen mit der STA409PG *Luxx* besteht ausschließlich in der Wahl des Messensors. Jedoch wurden während der Methodenentwicklung zahlreiche Verbesserungen an der Anlage durchgeführt, wie in der Chronologie im **Anhang B, Kapitel 2** aufgelistet. Neben diversen Reparaturen betrafen die Verbesserungen vor allem die Vakuumdichtheit der Anlage und den Einsatz von metallischen Gettern im Ofenraum direkt unterhalb des DSC-Sensors, wie in **Abbildung 6-29** dargestellt. All diese Maßnahmen, die das Ziel verfolgen Stähle ohne Oxidation und Entkohlung sicher zu messen, sind im Detail extra in **Kapitel 7.1** beschrieben.

Durch diese Verbesserungen sowie der Verwendung der DSC-Methode, ist kein extra Vorschmelzzyklus mehr notwendig, wie bei der zuvor beschriebenen DTA-Methode. Dadurch ist die Entkohlungsproblematik nur noch minimal ( $\Delta C \ll 0,01\%C$ ), und es kann sicher das Verhalten des originalen Probenzustandes untersucht werden. Auch kommt es durch diese Verbesserungen zu keiner Reaktion der Probe mit der Probenschale, wie in **Abbildung 6-29** rechts oben dargestellt, sodass auch die Probenschalen öfters verwendet werden können.

Die DSC-Methodenentwicklung baute direkt auf den Erkenntnissen der vorherigen DTA-Entwicklung auf, zumal beide Messmethoden mit der gleichen Grundanlage, der STA409PG *Luxx* durchgeführt wurden. Für die DSC-Messungen stellte sich die Kombination von 50mg schwerer Probe und einer Heizrate von 10K/min als Optimum für gleichzeitige Untersuchung sämtlicher Phasenumwandlungen in Stählen heraus.

Rein zur Analyse des Aufschmelzverhaltens (große Enthalpieänderung), wären durchaus kleinere Probenmassen von 10 bis 25mg aufgrund deren noch geringeren Trägheit zu wählen. Zur Untersuchung der Festkörperphasenumwandlungen (niedrige Enthalpieänderung), wären hingegen größere Probenmassen von 100 bis 250mg aufgrund deren stärkerer Signale von Vorteil. Die ausgewählte Kombination von 50mg Proben und 10K/min stellt einen guten Kompromiss dar, um alle Phasenumwandlungen gleichzeitig mit einer DSC-Messung zu untersuchen. Für die durchgeführten Versuche im Rahmen der Methodenentwicklung wurde folgendes Setup erarbeitet:

- Argon-Schutzgasatmosphäre mit 40ml/min, mit 3x zu vorigen Evakuieren und Spülen,
- SiC-Ofen, Typ-S Thermoelemente, max. Temperatur 1.550°C,
- DSC-TG Probenträger mit Typ-S Thermoelementen,
- 50mg Proben, geschnitten mittels Nassschleiftrennmaschine, entgratet und feingeschliffen, Abmessungen: 2,1 x 2,1 x 1,5mm  
(spezial 250mg Probe für fest-fest Untersuchungen: 3,5 x 3,5 x 2,6mm)
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DSC-Probenschalen (D<sub>i</sub>= 6,8mm) mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Deckel mit Loch.
- Referenz, leerer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DSC-Probenschalen mit Deckel,
- Getter: Zirkon-Ringe und Titan-Bleche im Ofen
- Mehrpunkt-Temperaturkalibrierung, wie in **Kapitel 7.2** beschrieben.
- Zeit-Temperatur-Programm, wie in **Abbildung 6-30** visualisiert:
  - schnelles Aufheizen mit 30K/min auf mind. > 400°C, damit die Getter wirken.
  - isotherm Halten für 15min, 50-100°C unterhalb der zu erwartenden  $\alpha \rightarrow \gamma + \alpha$  Umwandlung
  - Messsegment der  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung mit 10K/min, bis 50-100°C über deren Ende.
  - schnelles Aufheizen mit 20K/min, bis zu 50-70°C unterhalb der nächsten zu erwartenden Hochtemperatur-Umwandlung ( $T_{\gamma \rightarrow \gamma + \delta}$ , oder  $T_{\text{Perit.}}$ , oder  $T_{\text{Solid.}}$ ).
  - isotherm Halten für 5min im Hochtemperaturbereich.
  - Messsegment der Hochtemperatur-Umwandlung mit 10K/min, bis 15-25°C über  $T_{\text{Liquid}}$
  - Bei Bedarf eines zweiten Aufschmelzzyklus (z.B. Kontrolle der Reproduzierbarkeit):
    - schnelles Abkühlen mit -20K/min auf -150°C unterhalb der  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung oder der Solidustemperatur (damit diese trotz Unterkühlung) vollständig abläuft.
    - schnelles Wiederaufheizen mit 20K/min, bis zur gleichen Haltetemperatur im Hochtemperaturbereich mit 5min isothermen Halten, sowie Wiederholung des Messsegment der Hochtemperatur-Umwandlung mit 10K/min, bis 15-25°C über  $T_{\text{Liquid}}$ .
  - schnelles Abkühlen mit -20K/min bis 1000°C, dann mit -30K/min bis RT.

Die isothermen Haltesegmente vor der  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung und vor den Hochtemperaturphasenumwandlungen dienen zum Stabilisieren der DSC-Basislinie (Basisliniendrift) des beweglichen Messensors im Ofenraum nach dem Aufheizen. Weiters dient das isotherme Haltesegment auch zum Temperatenausgleich des Systems Ofen-Messsensor-Probe und zum in-situ Glühen vor der eigentlichen DSC-Messung. Bei einer „vollwertige Wärmestrom-DSC“ mit einer mechanischen Zentrierung des Messensors im Ofen wäre ein kontinuierliches Aufheizen von  $400^\circ\text{C}$  bis  $T_{\text{Liquid}}^{+15-25^\circ\text{C}}$  das Zeit-Temperatur-Programm der Wahl.

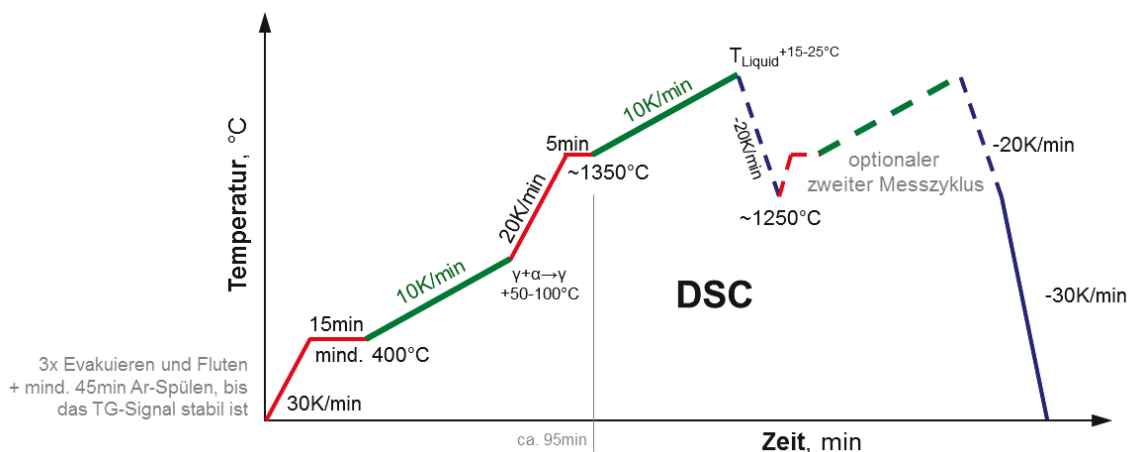


Abbildung 6-30: Zeit-Temperatur-Programm der DSC Untersuchungen.

Einen Überblick über die Ergebnisse der durchgeführten DSC-Methodenentwicklung gibt **Abbildung 6-31**. In dieser Darstellung sind sowohl die DSC-Messsignale der Modelllegierungen Si-3, Si-5 und Si-6 abgebildet, wie auch deren Messergebnisse im pseudo-binären Fe – C – 1%Si Phasendiagramm eingetragen. Der Vergleich der experimentell ermittelten Umwandlungstemperaturen mit der thermodynamischen Berechnung zeigt deutlich, dass mit der DSC-Methode alle Phasenumwandlungen bestimmt werden können und die Unterschiede zwischen den Messergebnissen und der FactSage [SGTE2007] Berechnung nur geringfügig sind. Die DSC-Messungen erlauben eine eindeutige Klassifizierung der unterschiedlichen Umwandlungscharakteristika im Fe-C System, wie in **Tabelle 2-4** zusammengestellt.

So befindet sich die Legierung Si-3 links von  $c_A$  im Bereich I, die Legierung Si-5 zwischen  $c_A$  und  $c_B$  im Bereich II und die Legierung Si-6 zwischen  $c_B$  und  $c_C$  im Bereich III, wie die DSC-Messsignale des Aufschmelzverhalts in **Abbildung 6-31** zeigen. Dabei ist die Signalentstehung identisch wie bei der in **Kapitel 6.3** beschriebenen DTA-Methode. Die mittels DSC gemessene hypo-peritektische Legierung Si-5 zeigt gleich wie die mittels DTA gemessene hypo-peritektische Legierung M4, einen signifikanten peritektischen Peak. Eine genaue Diskussion der DSC-Messsignale der Modelllegierungen Si-3, Si-5 und Si-6 wird gemeinsam mit den HT-LSCM Gefügebeobachtungen in **Kapitel 6.5** beschrieben.

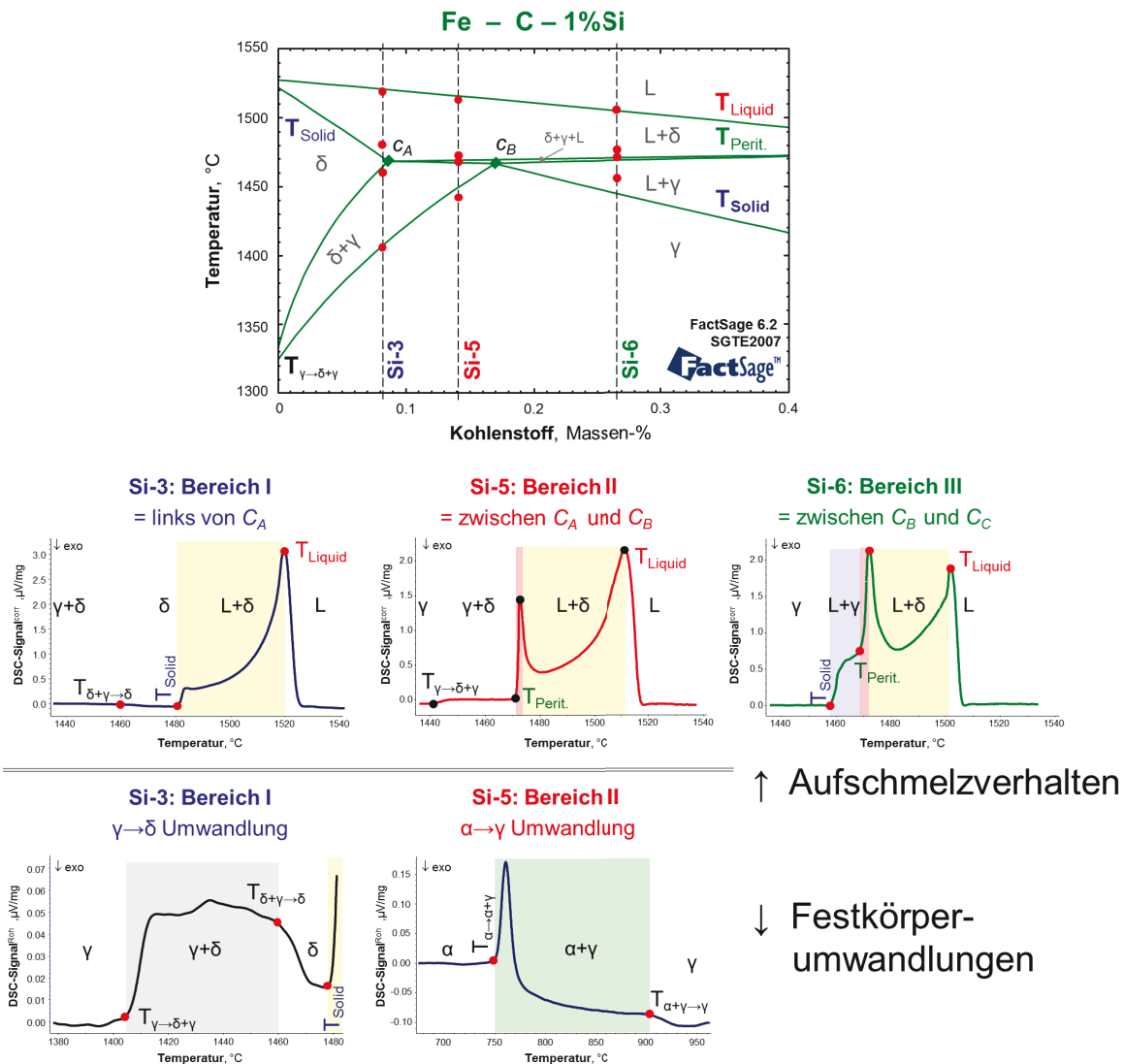


Abbildung 6-31: Zusammenstellung der DSC-Messung der Legierung Si-3, Si-5 und Si-6.

Da sich im Rahmen der in **Kapitel 6.6** durchgeführten Methodenbewertung die DSC-Methode als „Methode der Wahl“ herausstellte, werden die entsprechenden Details zur DSC Methode extra in **Kapitel 7** und deren Unterkapiteln behandelt. **Kapitel 7.1** beschreibt die Verbesserungen und Anforderungen hinsichtlich Schutzgas, Gettersystem und Messtechnik, um Stähle ohne Oxidation und Entkohlung sicher zu messen. **Kapitel 7.2** beschreibt die Mehrpunkt-Temperaturkalibrierung, welche essentiell für eine genaue Temperaturmessung ist. **Kapitel 7.3** beschreibt die DTA/DSC Signalentstehung für die unterschiedlichen Umwandlungscharakteristika im Fe-C System, sowie deren Simulation aus den Temperatur-Enthalpiedaten. Die numerischen DSC Signalkorrektur zur Ermittlung der Gleichgewichtsumwandlungstemperaturen aus nur einer Messung ist in **Kapitel 7.4** beschrieben. Zusätzlich werden in **Kapitel 7.5** die Besonderheiten bei DSC-Abkühlmessungen vorgestellt. Ergänzend zu den wissenschaftlichen Abhandlungen ist die praktische DSC-Probenfertigung, Versuchsdurchführung und Auswertung separat im **Anhang B** beschrieben.

Eine Besonderheit der in **Abbildung 6-31** dargestellten Aufschmelzmessungen ist, dass es sich dabei nicht um die rohen Messdaten handelt, sondern bereits um eine signal- und somit heizratenkorrigierte Darstellung. Die numerischen DSC Signalkorrektur, welche detailliert in **Kapitel 7.4** beschrieben ist, rechnet den Einfluss der Messbedingungen (in diesem Fall eine Heizrate von 10K/min und eine Probenmasse von 50mg) und der Anlage (thermischer Kontakt zwischen dem System Thermoelemente-Proben-Träger-Tiegel-Probe) aus dem DSC-Signal heraus. Das somit berechnete korrigierte Aufschmelzsignal entspricht bereits den Gleichgewichtsbedingungen (= 0 K/Min) und kann direkt ausgewertet werden.

Im Vergleich zur DTA-Methode ist somit keine Heizratenvariation (5-10-15 K/Min) wie in **Abbildung 6-23** dargestellt, notwendig um die Gleichgewichtsumwandlungstemperaturen zu bestimmen. Die Umwandlungstemperaturen  $T_{\text{Solid}}$  und  $T_{\text{Perit.}}^{\text{Start}}$ , welche jeweils den Umwandlungsbeginn einer fest-flüssig Umwandlung beschreiben, sind unabhängig von der Heizrate und somit auch von der DSC Signalkorrektur. Die niedrigenergetischen  $\alpha \rightarrow \gamma$  und  $\gamma + \delta$  Festkörperumwandlungen können ebenfalls direkt anhand der rohen DSC-Messung ohne Signalkorrektur ausgewertet werden, da diese Umwandlungen nur minimal und somit vernachlässigbar durch die verwendete Heizrate beeinflusst werden.

Auch die Messempfindlichkeit der DSC-Methode für kleine Enthalpieänderungen ist im Vergleich zur DTA-Methode signifikant höher. So können auch niedrigenergetische Festkörperumwandlungen, d.h die  $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \gamma$  und die  $\gamma \rightarrow \gamma + \delta \rightarrow \delta$  oder  $L + \gamma + \delta$  Umwandlung untersucht werden, wie exemplarisch in **Abbildung 6-31** dargestellt. In Spezialfällen, wo das Interesse an schwer zu untersuchenden Festkörperumwandlungen liegt, z.B. ein  $\gamma \rightarrow \delta + \gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung, die sich über mehrere hundert °C erstreckt, empfiehlt es sich optional 250mg Proben zu verwenden, um diese niedrigenergetischen Effekte besser aufzulösen. So wurde bei der Untersuchung des Systems Fe - hoch Si - 0,15%C, dargestellt in **Abbildung 8-5**, ab einem Si-Gehalt von 2,2% die  $\gamma \rightarrow \delta + \gamma$  Umwandlung mittels 250mg Proben untersucht.

Basierend auf den ersten DSC-Messungen von **Abbildung 6-31** wurde in Folge das gesamte pseudo-binären Fe – C – 1%Si, wie bereits in der FactSage Berechnung in **Abbildung 6-6** visualisiert, experimentell untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse dieser und auch weiterführender Untersuchungen des ternären Fe-C-Si Systems sind in **Kapitel 8.3** und auch im **Anhang D** zusammengestellt. Die Bewertung der praktischen DSC Methodenentwicklung anhand von drei Modelllegierungen, die ebenfalls mit dem HT-LSCM untersucht wurden, zeigt folgende Potentiale und Einschränkungen auf. Die dabei getroffenen Erkenntnisse basieren stark auf den bereits in der Literatur in **Kapitel 4.3.4** beschriebenen Informationen. Die Ergebnisse dieser Methodenentwicklung sind publiziert in den Veröffentlichungen [118,119].

Zusammenfassung des Potentials der DSC-Methode mit der STA409PG:

- Eindeutiges Erkennung von peritektischen Stählen und deren Lage bezüglich  $c_A$ ,  $c_B$  und  $c_C$  anhand eines signifikanten peritektischen Peaks.
- Bestimmung aller Gleichgewichtstemperaturen, d.h.  $T_{\text{Curie}}$ ,  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start}}$ ,  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Ende}}$ ,  $T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$ ,  $T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Ende}}$ ,  $T_{\text{Solid}}$ ,  $T_{\text{Perit.}}^{\text{Start}}$ ,  $T_{\text{Perit.}}^{\text{Ende}}$  und  $T_{\text{Liquid}}$  mit nur einer Messung. Dies wird ermöglicht mithilfe einer numerischen Signalkorrektur, wie in **Kapitel 7.4** beschrieben.
- Sehr hohe Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit bei allen fest-flüssig Phasenumwandlungen, die mit einer deutlichen Enthalpieänderung einhergehen und gute Messgenauigkeit bei allen fest-fest Phasenumwandlungen, die nur eine geringere Enthalpieänderung zeigen.
- Unabhängigkeit des Ausgangszustand des Probenmaterials (roh oder geschmiedet) und eine einfache Probenfertigung.
- Keine bzw. nur minimale Oxidations- / Entkohlungsproblematik und keine Reaktionen der Probe mit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probenschale. Sichere Untersuchung des originalen Probenzustandes durch das nur einmalige Aufschmelzen der Proben.

Die Einschränkungen und Nachteile der DSC-Methode mit der STA409PG:

- Deutlich teurerer Platin DSC-Messsensor, der auch sehr empfindlich gegen Verunreinigungen, sowie thermische und mechanische Belastungen ist.
- Kleine DSC-Proben, die etwas aufwendiger sind in der Fertigung, im Vergleich zu DTA-Proben. Aufgrund der Kleinheit der Proben besteht ebenfalls eine Entkohlungsgefahr, sofern keine Maßnahmen, wie in **Kapitel 7.1** beschrieben, getroffen werden.
- Die Messauflösung und auch die numerische Signalkorrektur sind immer abhängig von der vorliegenden Enthalpieänderung. So können Festkörperumwandlungen mit einer geringen Enthalpieänderung tendenziell schlechter aufgelöst werden. Gerade Phasengebiete mit einer minimalen Enthalpieänderung, z.B. kleine eingeschnürte Austenitgebiete in Stählen mit starken Ferrit-Bildnern (z.B. hoch Si-Stähle) lassen sich mit der DSC-Methode nur bedingt auflösen.
- Aufgrund der Durchführung der DSC-Messungen auf einer Anlage zur Simultanen-Thermischen-Analyse sind keine Messungen von kalorischen Daten möglich.

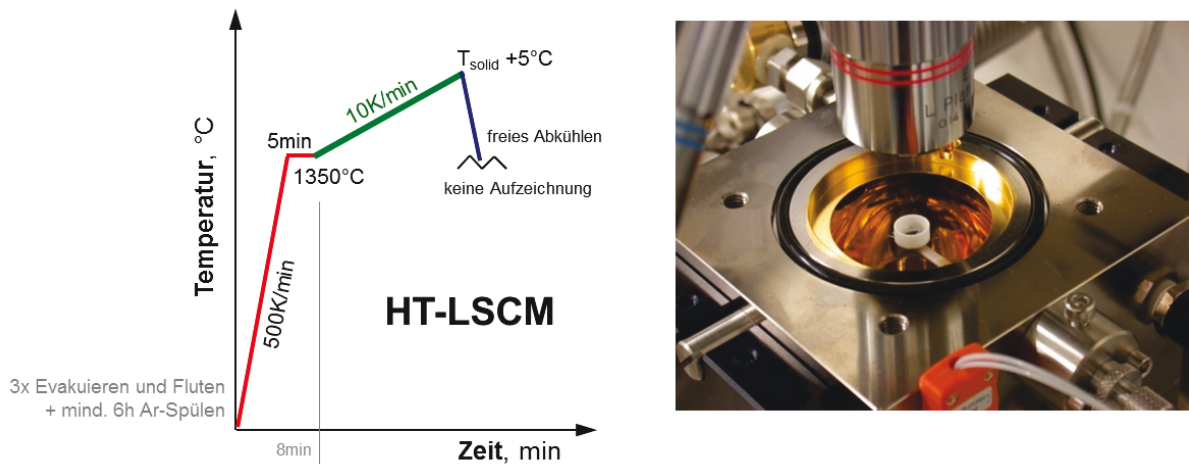
## 6.5 HT-LSCM (als TOA)

Die Funktionsweise des HT-LSCM ist allgemein beschrieben in **Kapitel 4.2.1**. Verwendet wurde für diese Arbeit ein YONEKURA VL 2000 DX mit SVF17SP der Firma Yonekura MFG Co, Baujahr 2010, am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie, abgebildet in **Abbildung 4-1**. Eine Besonderheit des elliptischen Hochtemperatur-Infrarot-Ofens in Leoben ist dessen Spiegelkonstruktion, welche ein möglichst flaches und gleichmäßiges Temperaturprofil in der Probe ergibt. Durch dieses gleichmäßige Temperaturprofil bildet sich beim Aufschmelzen der Stahlprobe aufgrund deren Oberflächenspannung sofort eine runde Schmelzperle. Infolge der stark gekrümmten Oberfläche sind weitere Beobachtungen der Probe nicht sinnvoll.

Die „Konzentrische-Erstarrungs-Methode“ mit dem partiellen Aufschmelzen der Probe, wie in **Abbildung 4-3** dargestellt, ist aufgrund der anderen Ofenkonstruktion (flaches Temperaturprofil) nicht möglich. Jedoch lassen sich mit dem HT-LSCM in Leoben gut Aufheizexperimente bis zum partiellen Aufschmelzen der Probe durchführen. Diese gleichgewichtsnahen Untersuchungen von peritektischen Stählen sind auch Inhalt der folgenden durchgeführten Methodenentwicklung. Die Proben- und Versuchsvorbereitung sowie das Setup sind ähnlich den anderen Verfahren der thermischen Analyse (DTA/DSC, DIL). Für die durchgeführten Versuche im Rahmen der Methodenentwicklung wurde folgendes Setup verwendet:

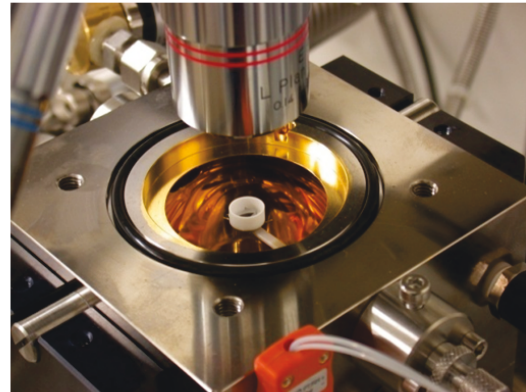
- Argon-Schutzgasatmosphäre, mit zuvorigem Evakuieren und Spülen
- Platin-Probenhalter mit Typ-S Thermoelement
- Aluminiumoxidtiegel, rund,  $D_i = 6,5\text{mm}$ , dargestellt in der Mitte von **Abbildung 4-2**.
- Proben,  $4 \times 4 \times 1\text{mm}$ , poliert, aber nicht geätzt (rohe HFU-Probe, siehe **Anhang A**), eine im HT-LSCM bereits eingebaute Probe ist in **Abbildung 6-33** dargestellt.
- Zeit-Temperatur-Programm, auch skizziert in **Abbildung 6-32**:
  - Schnelles Aufheizen mit  $500\text{ K/min}$  auf  $1.350^\circ\text{C}$  (ca.  $100^\circ\text{C}$  unterhalb der ersten zu erwartenden Hochtemperaturphasenumwandlung), um Versuchszeit zu sparen und die Oxidationsgefahr der Probe zu reduzieren.
  - Isothermes Halten von  $5\text{min}$  zum Temperatenausgleich der Probe und des Ofens.
  - Messsegment mit einer Heizrate von  $10\text{K/min}$ , bis die Probenoberfläche flüssig ist.
  - Freies Abkühlen bis zur Raumtemperatur (Abkühlmessung hat keine Bedeutung)
- Aufnahme eines Videos mit  $15\text{ Bilder/sek}$  und einer Auflösung von  $1024 \times 1024\text{ Pixel}$ .





**Abbildung 6-32 (links):** Zeit-Temperatur-Programm der HT-LSCM Untersuchungen.

**Abbildung 6-33 (rechts):** Eingesetzte Probe im HT-LSCM (bei offenen Deckel).



Ziel dieser Untersuchungen war die Visualisierung des Umwandlungsverhaltens der Modelllegierungen Si-3, Si-5 und Si-6. Die HT-LSCM Versuche im Hochtemperaturbereich wurden unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt, wie die in **Kapitel 6.4** beschriebenen DSC-Messungen. Daher werden in Folge auch die HT-LSCM Untersuchungen gemeinsam mit den DSC-Messsignalen interpretiert. Der Hauptunterschied zwischen beiden Methoden ist das Zeit-Temperaturprogramm und die Aufheizgeschwindigkeit. So werden bei den HT-LSCM Versuche nur 8 Minuten benötigt, bis das eigentliche Hochtemperaturmesssegment beginnt, hingegen vergehen bei den DSC-Messungen bis zu 95 Min. Ein Grund dafür ist, dass bei den DSC-Messungen gezielt die  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung mitgemessen wurde und nur Heizraten von max. 30 K/min möglich sind. Beim HT-LSCM hingegen sind Heizraten bis über 1.000 K/min möglich. Der eigentliche Grund ist aber, dass der Ofen des HT-LSCM nicht vakuumdicht ist, eine höhere Leckrate aufweist, und auch keine Getter im Ofenraum platziert werden können. Daher besteht eine viel größere Gefahr, dass die Proben oxidieren, und/oder entkohlen. Somit ist es äußerst zweckmäßig HT-LSCM Versuche so schnell wie möglich (Oxidation!) und so langsam wie nötig (Gleichgewichtsbedingungen) durchzuführen.

Die isotherme Haltezeit von 5 Min bei 1.350°C erwies sich dabei als ausreichend, um in der Probe einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Weiters wurde aufgrund der mangelnden Vakuumdichte des Ofens mindestens 6 Stunden vor dem Versuchsbeginn die Anlage mit Argon-Schutzgas gespült. Vor den HT-LSCM Versuchen wurde eine Temperaturreferenzierung mittels einer Stahlprobe durchgeführt, die extra mit einem Thermoelement instrumentiert war. Dabei zeigte sich im Hochtemperaturbereich von 1.400 bis 1.500°C bei den gegebenen Versuchsbedingungen eine Temperaturabweichung ca. -30°C. D.h. die gemessene Temperatur des Thermoelementes auf der Unterseite des Probenhalters zeigt im

Vergleich zur (instrumentierten) Proben temperatur einen um 30°C zu hohen Wert an. Infolgedessen wurden von den aufgenommenen Videos im Nachhinein alle aufgezeichneten Temperaturen korrigiert.

Während der HT-LSCM Versuche wurden zwar Notizen gemacht, die eigentliche Auswertung erfolgte aber erst im Nachhinein anhand der aufgenommenen Videos. Ein wichtiger Vorgang vor dem eigentlichen Messzyklus fand beim isothermen Halten auf 1.350°C statt. Dabei wurde zuerst ein schnell wachsendes Austenitkorn beobachtet, dessen Wachstum nach ca. 3 Minuten zum Stillstand kommt. Sobald sich das Kornwachstum stabilisiert hat, wird mittels der x/y-Manipulation des Probenhalters im Ofen eine Position für die weiteren Beobachtungen auf der Probe ausgewählt. Diese Position sollte dabei das Zentrum der Probe zeigen, ein möglichst gleichmäßige Korngröße aufweisen und keine Fehlstellen wie Poren, kleine Lunker, Verwerfungen im Korn oder Präparationsfehler (Kratzer) aufweisen. Weiters ist es besonders wichtig, dass die Probe planparallel aufliegt, um ein scharfes Bild zu beobachten und ein „Wandern“ der Probe beim Aufheizen auszuschließen.

Zuletzt ist auch die Auswahl des optischen Okulars, in Abhängigkeit der Korngröße, entscheidend für die Aufnahme des Bildausschnitts während der HT-LSCM Aufnahme. Da es beim folgenden Aufheizen zu einem weiteren starken Kornwachstum kam, wurde schon im Voraus ein möglichst kleines Okular (Nr. 5), mit einer niedrigen Vergrößerung gewählt, um einen entsprechend großen Bildausschnitt auf der Probe zu beobachten. Während des eigentlichen Mess-/Aufnahmesegmentes von 1.350°C bis zum Erreichen des Aufschmelzens wurde mit konstanten 10K/min Aufheizgeschwindigkeit die Probenoberfläche und somit die Gefügeentwicklung ohne Veränderungen der Position und der Vergrößerung aufgenommen. Da nach dem Aufschmelzen der Probe im HT-LSCM keine weiteren Untersuchungen mehr möglich waren, wurden alle Versuche abgebrochen, sobald die Probenoberfläche mit einem flüssigen Schmelzfilmes überzogen war.

Dieser Versuchsablauf, der ausschließlich darauf ausgerichtet ist die Phasenumwandlungen im Gleichgewicht zu untersuchen, entspricht somit einer Thermo-Optischen-Analyse, bzw. Thermomikroskopie, wie in **Kapitel 4.3.6** beschrieben.

Die erste Untersuchung in **Abbildung 6-34** zeigt sechs ausgewählte Aufnahmen (A1-I bis A1-VI) von der Modellegierung Si-3, die links von  $c_A$  liegt, zusammen mit der DSC-Messung und der Visualisierung der Messergebnisse in einem pseudobinären Fe-C-1%Si Phasendiagramm. Dabei sind die Korngrenzen der sich neu gebildeten Phase jeweils rot nachgezeichnet und in den einzelnen Körnern die entsprechende Phase ( $\gamma$  oder  $\delta$ ) eingetragen. Während des kontinuierlichen Aufheizens von 1.350°C bis 1406,5° zeigten sich sowohl in der DSC-Messung wie auch in der HT-LSCM Beobachtung keine Umwandlungen. Die DSC-Basislinie

verläuft gerade und das beobachtete Gefüge besteht aus 100% $\gamma$ -Körnern, die mit zunehmender Temperatur auf Kosten der kleineren  $\gamma$ -Körnern stark wachsen, wie der Übergang von Teilbild A1-I auf A1-II zeigt. Die erste Abweichung von der DSC-Basislinie findet bei 1406,5°C statt. Jedoch zeigt sich diese Umwandlung nur durch eine kleine Änderung im Signal [ $\mu\text{V}/\text{mg}$ ], was typisch ist für die  $\gamma \rightarrow \gamma + \delta$  Umwandlung. Da die  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung nur mit einer geringen Enthalpieänderung einhergeht, ist diese Umwandlung nur schwierig mit der DSC messbar. Das HT-LSCM Teilbild A1-II zeigt deutlich die Bildung einer neuen Phase, die an den  $\gamma$ -Korngrenzen und in den Triple-Punkten zu wachsen beginnt. Entsprechend der Phasenabfolge im Fe-C System kann es sich dabei nur um  $\delta$ -Ferrit handeln.

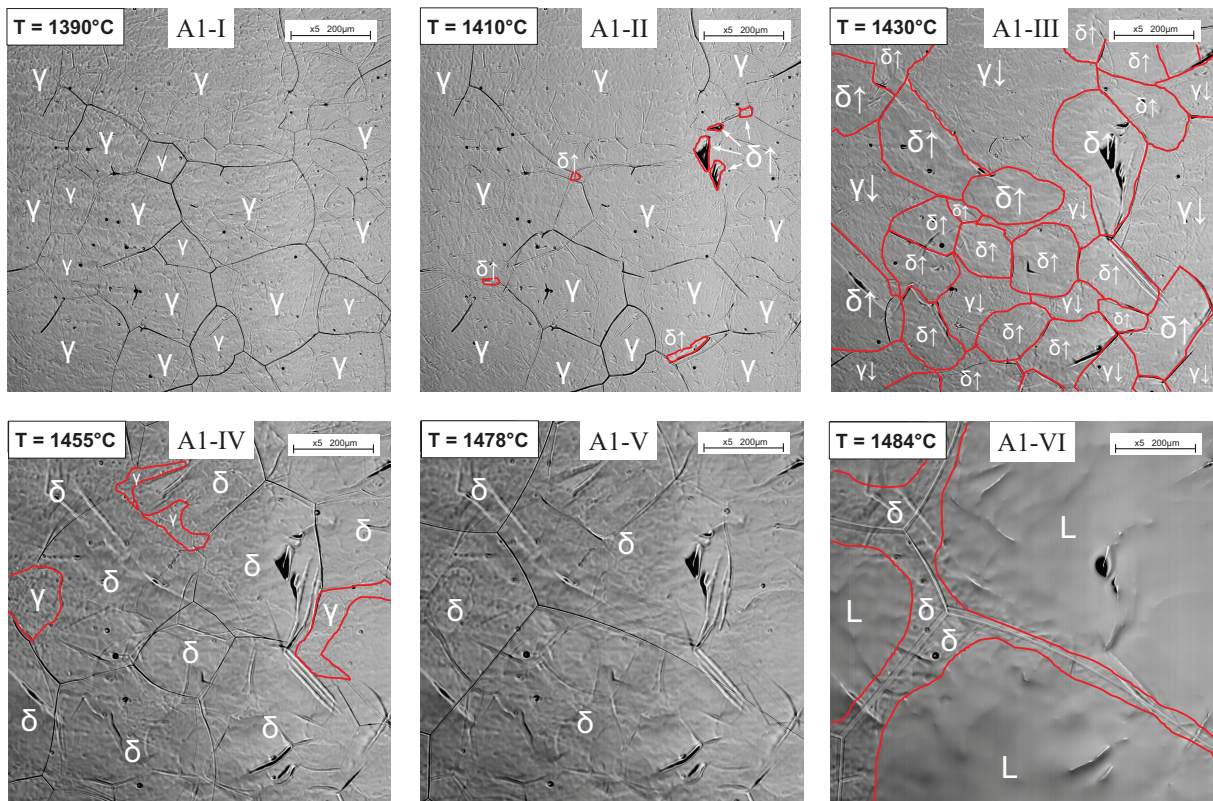
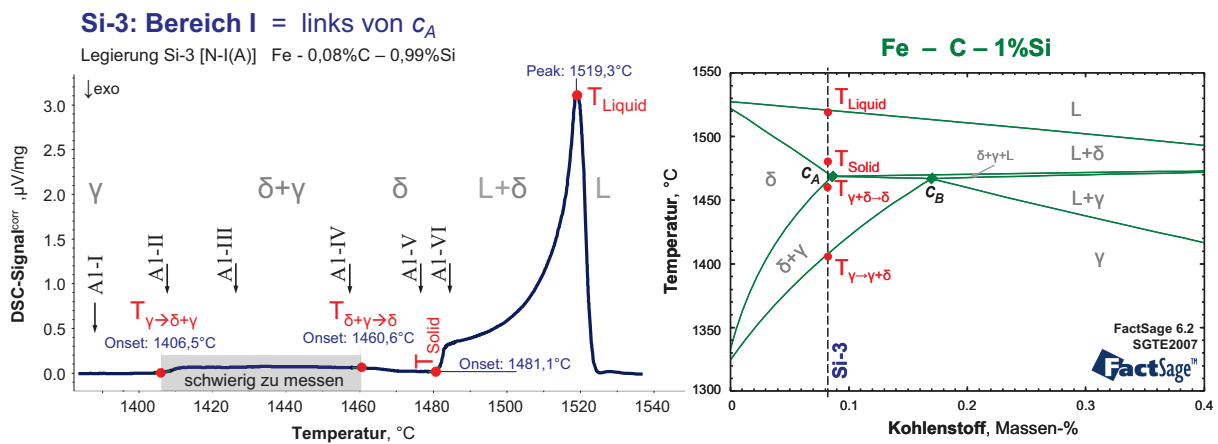
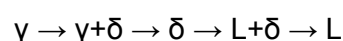


Abbildung 6-34: HT-LSCM Untersuchung der Legierung Si-3 (Fe - 0,08%C - 0,99%Si).

Mit dem weiteren Aufheizen wächst der  $\delta$ -Ferrit zu Lasten der  $\gamma$ -Phase, wie in den HT-LSCM Teilbildern A1-III und A1-IV, dargestellt. Dabei zeigt sich die neu gebildete  $\delta$ -Phase mit einer Oberfläche, die verglichen mit der strukturierten Oberfläche der bereits vorhandenen  $\gamma$ -Körner, glatt erscheint. Bei 1460,6°C nimmt das DSC-Signal wieder ab und bildet eine gerade Basislinie, was den Abschluss der  $\gamma+\delta\rightarrow\delta$  Umwandlung anzeigt. Das korrespondierende HT-LSCM Teilbild A1-V, welches nur mehr neu gebildete  $\delta$ -Ferrit Körner zeigt, bestätigt dies. Diese  $\delta$ -Ferrit Körner sind aufgrund des starken Kornwachstums bei diesen hohen Temperaturen so groß, dass sich innerhalb des Sichtfeldes kein vollständiges  $\delta$ -Korn darstellen lässt. Diese ausschließlich lokale, mikroskopische Betrachtung des Gefüges ist auch ein entscheidender Nachteil der TOA, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass auf einer anderen Position (außerhalb dieses Sichtfeldes) noch ein  $\gamma$ -Phase vorliegt, bzw. die Probe schon anfängt aufzuschmelzen. Entsprechende Versuchswiederholungen zeigten, dass das beobachtete lokale Verhalten dem globalen entspricht. Ein Verändern des Okulares und somit der Vergrößerung, oder der Position auf der Probe wurde bewusst nicht durchgeführt, um die kontinuierliche Video-Aufzeichnung der Gefügeentwicklung nicht zu stören.

Beim weiteren Aufheizen beginnen die  $\delta$ -Ferrit Körner aufzuschmelzen, wie im HT-LSCM Teilbild A1-VI dargestellt. Der Schmelzbeginn im DSC-Signal zeigt sich durch einen starken endothermen Anstieg bei 1481,1°C, welcher der Solidustemperatur entspricht. Der HT-LSCM Versuch wurde damals wenige °C über der Solidustemperatur abgebrochen, sobald die Probenoberfläche vollständig mit Schmelze überzogen war. Allgemein gilt: Bei einem weiteren Aufheizen würde die Probe im HT-LSCM Tiegel und wie bei der DSC vollständig aufschmelzen und einen Stahlropfen bilden, der aufgrund der stark gewölbten Oberfläche keine weiteren Untersuchungen aufgrund der mangelnden optische Fokussierung mehr ermöglicht.

Das DSC-Signal entspricht beim weiteren Aufheizen einem typischen Schmelzpeak einer Binären-, bzw. Multikomponentenlegierung, mit einem ausgeprägten fest-flüssig Zweiphasengebiet. Während die signalkorrigierte Peakspitze des DSC-Signals der Liquidustemperatur entspricht, ist es mit dem HT-LSCM nicht möglich diese zu bestimmen. Die HT-LSCM Untersuchungen ergänzen sich perfekt mit den DSC-Messungen und zeigen für die untersuchte Modelllegierung Si-3 eindeutig folgende Umwandlungssequenz auf:

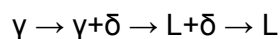


Dies entspricht nach **Tabelle 2-4** einer Legierung links von  $c_A$ , im Bereich I, was auch der thermodynamischen Berechnung rechts oben in **Abbildung 6-34** zeigt. Die Abweichungen der FactSage [SGTE2007] Berechnung von der DSC-Messung sind geringer als +/- 10°C. Der vollständige Ablauf der  $\gamma\rightarrow\delta$  Umwandlung im Festen und das reine  $\delta$ -Ferrit Phasengebiet ist charakteristisch für diese Legierung.

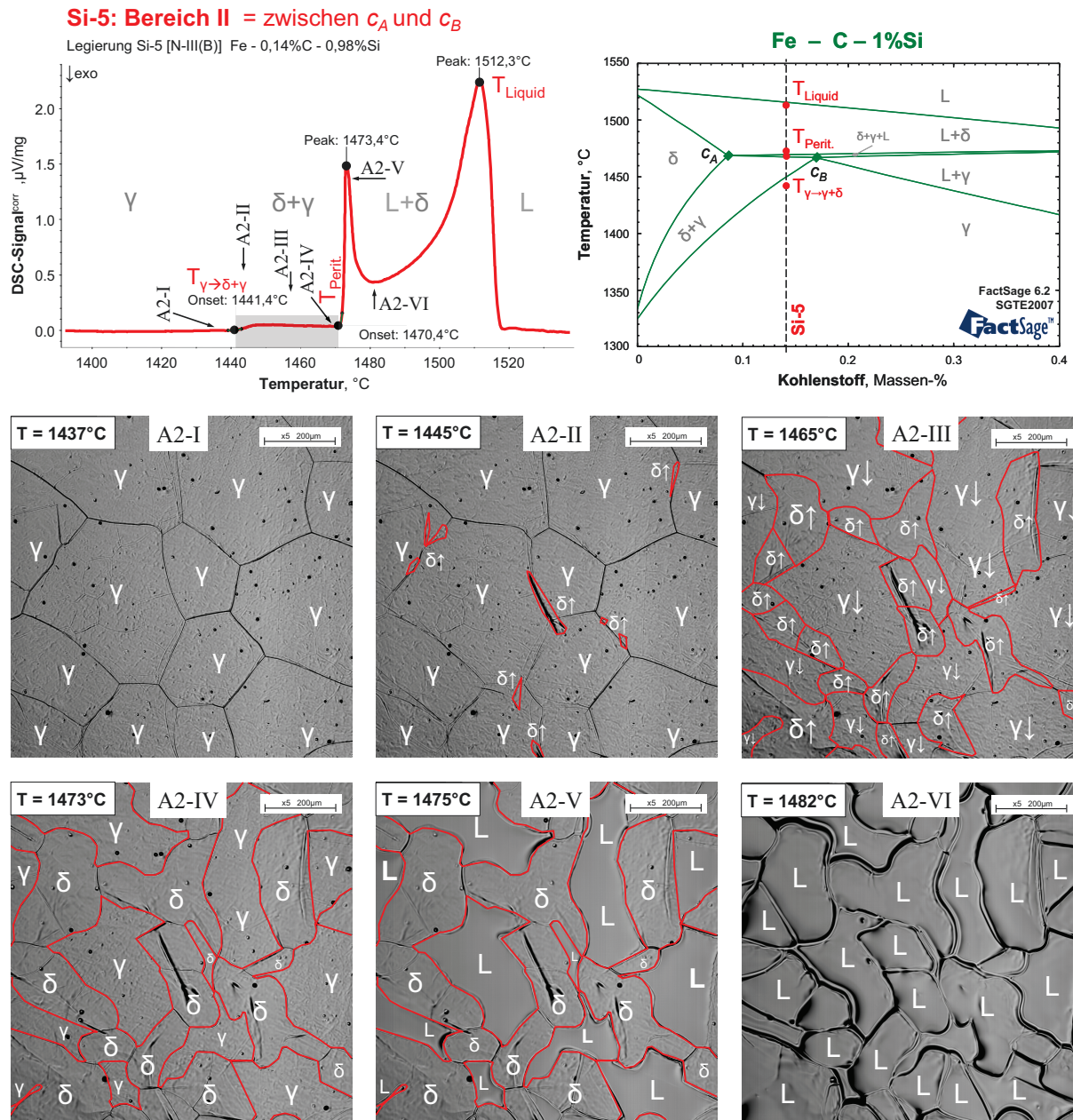
Eine Legierung rechts von  $c_C$ , im Legierungsbereich IV (= primär  $\gamma$ ), würde beim Aufschmelzen ( $\gamma \rightarrow L + \gamma$ ) sowohl im DSC-Signal als auch in den HT-LSCM Bildern ein vergleichbares Verhalten zeigen, wie eine Legierung links von  $c_A$ , im Bereich I, nur ohne  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung. In beiden Fällen handelt es sich um das Aufschmelzen eines einphasigen Gefüges ( $\delta \rightarrow L + \delta$  oder  $\gamma \rightarrow L + \gamma$ ) ohne weiteren Umwandlungen im fest-flüssig Zweiphasengebiet.

Die zweite Untersuchung in **Abbildung 6-35** zeigt die Modellegierung Si-5, die zwischen  $c_A$  und  $c_B$ , im Bereich II, liegt und somit ein hypo-peritektisches Verhalten zeigt. Zu Beginn verläuft das DSC-Signal und die Gefügeentwicklung, dargestellt in den HT-LSCM Teilbildern A2-I, -II und -III, vergleichbar wie bei der Modellegierung Si-3, siehe Teilbilder A1-I, -II und -III. Die erste Abweichung von der DSC-Basislinie bei  $1441,4^\circ\text{C}$  zeigt den Beginn der  $\gamma \rightarrow \gamma + \delta$  Umwandlung an. Mit dem weiteren Aufheizen wächst der  $\delta$ -Ferrit zu Lasten der  $\gamma$ -Phase, wie in den HT-LSCM Teilbildern A2-II und A2-III dargestellt. Ohne dass im DSC-Signal das leicht erhöhte Signalniveau der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung wieder abfällt, findet bei  $1470,4^\circ\text{C}$  eine senkrechter steiler separater Peak statt, dessen Peakspitze bei  $1473,4^\circ\text{C}$  liegt. Dieser Peak, wird durch die peritektische Phasenumwandlung verursacht, die einer Phasenumwandlung 1. Ordnung entspricht und Folge eines Enthalpiesprunges ist.

Das HT-LSCM Teilbild A2-IV zeigt das  $\gamma + \delta$  Gefüge unmittelbar vor der peritektischen Phasenumwandlung. Beim Übergang von Teilbild A2-IV auf -V wird innerhalb von  $2^\circ\text{C}$  die  $\gamma$ -Phase flüssig, während die  $\delta$ -Phase bestehen bleibt. Diese Visualisierung ist der optische Nachweis der peritektische Phasenumwandlung  $\delta + \gamma \rightarrow L + \delta$ . Beim weiteren Aufheizen beginnen die bestehenden  $\delta$ -Ferrit Körner aufzuschmelzen, wie im HT-LSCM Teilbild A2-VI dargestellt, wo bereits die gesamte Oberfläche mit flüssiger Phase überzogen ist. Dies ist wiederum das Ende der HT-LSCM Untersuchung. Die DSC-Messung hingegen zeigt beim weiteren Aufheizen das vollständige Aufschmelzen ( $L + \delta \rightarrow L$ ) der Legierung und bei  $1512,3^\circ\text{C}$  die Liquidustemperatur. Die experimentell ermittelte Umwandlungssequenz von Si-5 lautet:



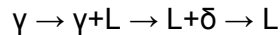
Die schwarzen Punkte in den HT-LSCM Aufnahmen sind kleine Poren im Material und haben keinen Einfluss auf die Phasentransformationen. Die Abweichungen der FactSage [SGTE2007] Berechnung von der DSC-Messung sind geringer als  $\pm 10^\circ\text{C}$ . Die direkte Visualisierung der peritektischen Phasenumwandlung  $\delta + \gamma \rightarrow L + \delta$  im HT-LSCM, die innerhalb von  $2^\circ\text{C}$  abläuft, im Zusammenhang mit dem signifikanten peritektischen Peak in der DSC-Messung ist charakteristisch für alle Legierungen zwischen  $c_A$  und  $c_B$  und das Highlight dieser Untersuchung.



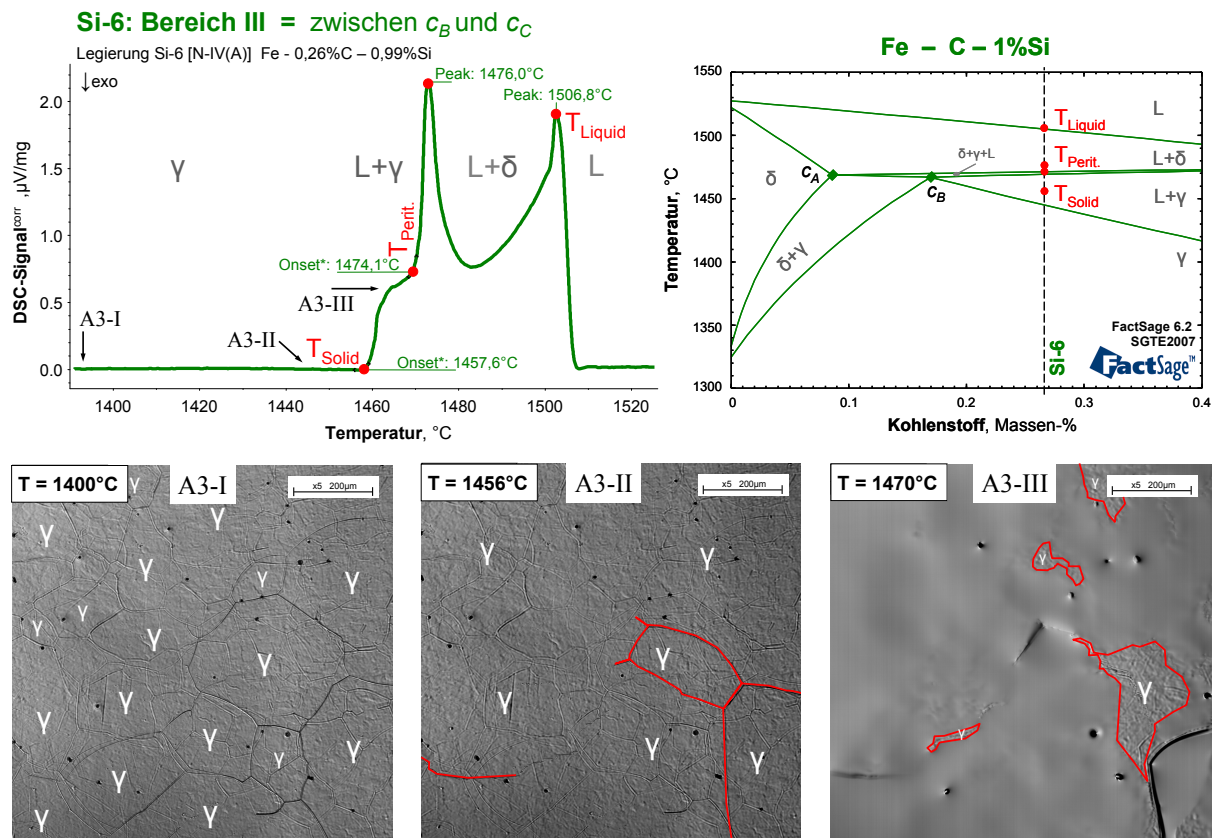
**Abbildung 6-35:** HT-LSCM Untersuchung der Legierung Si-5 (Fe – 0,14%C – 0,98%Si).

Die dritte Untersuchung in **Abbildung 6-36** zeigt die Modellegierung Si-6, die zwischen  $c_B$  und  $c_C$ , im Bereich III, liegt und somit ein hyper-peritektisches Verhalten zeigt. Diese Legierung weist keine  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung im Festen auf, was sich in der geraden DSC-Basislinie bis zur Solidustemperatur zeigt. Die HT-LSCM Untersuchung zeigt ein Gefüge, bestehend aus 100% $\gamma$ -Körnern, dargestellt in den Teilbildern A3-I und -II. Zwar zeigt sich mit ansteigender Temperatur ein signifikantes  $\gamma$ -Kornwachstum, jedoch keine Phasenneubildung bis zum Erreichen der Solidustemperatur. Der Schmelzbeginn im DSC-Signal zeigt sich durch einen starken endothermen Anstieg bei 1457,6°C, welcher der Solidustemperatur entspricht. Das Aufschmelzen der  $\gamma$ -Körner ist dargestellt in HT-LSCM Teilbild A3-III. Während mit dem

HT-LSCM wiederum keine weiteren Beobachtungen überhalb der Solidustemperatur möglich sind, zeigt die DSC-Messung zwischen der Solidus- und Liquidustemperatur deutlich einen separaten scharfen Peak. Dieser Peak, deren Beginn bei 1474,1°C liegt, wird durch die peritektische Phasenumwandlung  $L+\gamma \rightarrow L+\delta$  verursacht, deren Ende bei 1476,0°C ist. Wenn diese Umwandlung abgeschlossen ist, liegt ein  $L+\delta$  fest-flüssig Zweiphasengebiet vor, welches mit zunehmender Temperatur aufschmilzt, bis bei 1506,8°C die Liquidustemperatur erreicht ist. Die experimentell ermittelte Umwandlungssequenz von Si-6 lautet:



Alle Phasenumwandlungen, die überhalb der Solidustemperatur stattfinden, können wie beim Dilatometer auch nicht mit dem HT-LSCM beobachtet werden. Daher ist es mit dieser Methode auch nicht möglich festzustellen, ob eine unbekannte Legierung zwischen  $c_B$  und  $c_C$  im Bereich III, oder rechts von  $c_C$  im Bereich IV liegt. In beiden Fällen zeigt sich bis zum Aufschmelzen ausschließlich ein 100% $\gamma$ -Gefüge. Die peritektische Phasenumwandlung im fest-flüssig Zweiphasengebiet zwischen  $c_B$  und  $c_C$  kann hingegen ausschließlich nur mit der DTA- und DSC-Methode gemessen werden.



Die Bewertung der praktischen HT-LSCM Methodenentwicklung anhand dreier Modelllegierungen, die ebenfalls mit der DSC untersucht wurden, zeigt folgenden Potentiale und Einschränkungen auf. Die dabei getroffenen Erkenntnisse basieren stark auf den bereits in der Literatur in **Kapitel 4.2.1** beschriebenen Informationen.

Zusammenfassung des Potentials der HT-LSCM-Methode:

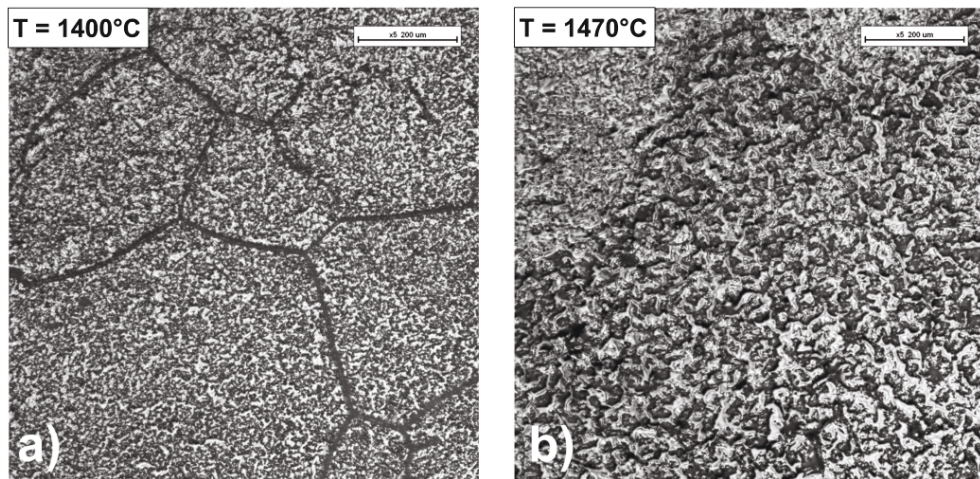
- Visualisierung aller Phasenumwandlungen und Gefügeänderungen bis zum beginnenden Aufschmelzen der jeweiligen Legierung.
- Direkte Visualisierung der peritektischen Phasenumwandlung  $\gamma+\delta\rightarrow\delta+L$
- Da die Proben nur partiell aufgeschmolzen werden, können die Tiegel mehrmals verwendet werden.
- Sehr schnelle Versuche mit äußerst kurzer Versuchsdauer

Einschränkungen und Nachteile HT-LSCM-Methode sind, wie folgt:

- Aufheizmessungen nur bis zum Aufschmelzen der Probe.
- Im Gegensatz zur DIL und DTA/DSC Methode, wo eine Eigenschaftsänderung der gesamten Probe gemessen wird, wird beim HT-LSCM nur ein lokaler mikroskopischer Ausschnitt untersucht. Wenn sich HT-LSCM Untersuchung reproduzieren lassen und das Probenmaterial dementsprechend homogen ist, entspricht das lokale Verhalten dem globalen. Diese „Beweisführung“ muss jedoch bei der Probe angetreten werden.
- Bei gänzlich unbekanntem Legierungen ist es rein optisch oft schwierig, die Phasenzugehörigkeit ( $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -Fe) der beobachteten Gefügebestandteile zu erkennen, bzw. zu unterscheiden. Besonders bei einphasigen Gefügen ist die Unterscheidung zwischen 100% $\gamma$  und 100% $\alpha/\delta$  besonders schwierig. Diese kann oft nur aus der Historie des Materials beim Aufheizen/Abkühlen und der Erfahrung abgeleitet werden.
- Die Ausgangskorngröße in der Probe ist relevant für die optische Analyse. Ein grobkörniges Gefüge ist zu vermeiden, da durch das starke Kornwachstum im Hochtemperaturbereich schnell die Körner größer als das Sichtfeld des Mikroskops werden.
- Wie schon in der Literatur beschrieben, ist die Temperaturmessung mit erhöhten Abweichungen verbunden und benötigt jeweils eine extra temperatur- und probenabhängige Referenzierung mit einer instrumentierten Probe.
- Höhere Anforderungen werden an die Probenqualität gestellt. So soll das Probenmaterial möglichst feinkörnig homogen und porenfrei sein, sowie die Probenpräparation planparallel und kratzerfrei poliert erfolgen.



- Aufgrund der mangelnden Vakuumdichtheit der Anlage und der fehlenden Möglichkeit einen Getter im Ofenraum zu positionieren, besteht eine erhöhte Oxidations- und Entkohlungsgefahr. Die Auswirkung eines erhöhten Leck-Sauerstoffes auf das Fe-C System ist in **Kapitel 6.3** im Detail beschrieben. Im Vergleich zur DIL und DTA/DSC Methode wo die gesamte Probe analysiert wird, ist die Oberfläche der polierten Probe im HT-LSCM besonders empfindlich. Neben der Entkohlung ist besonders die Oxidation der Oberfläche bei höher Si- und Al-legierten Stählen eine Gefahr. Diese sauerstoffaffinen Legierungselemente reagieren sofort mit geringsten Sauerstoffgehalten bei hohen Temperaturen. Die dabei sich bildenden Oxide überziehen die Oberfläche, wie in **Abbildung 6-37** anhand einer Fe – 0,22%C – 1,5%C Legierung dargestellt.



**Abbildung 6-37:** HT-LSCM Untersuchung der Legierung Fe – 0,22%C – 1,5%C.

Das Teilbild a) bei 1400°C sollte ein 100% $\gamma$  Gefüge zeigen und Teilbild b) bei 1470°C die abgeschlossenen peritektische Phasenumwandlung und das partielle Aufschmelzen. Das entsprechende mittels DSC-Messungen konstruierte Phasendiagramm Fe – Al – 0,22%C Phasendiagramm ist in **Abbildung 8-8** dargestellt. Aufgrund einer schlecht sitzenden Dichtung und/oder zu kurzer Spüldauer kam es zu dieser starken Oxidation und somit zu einer ungültigen und unbrauchbaren Untersuchung. Daher sind, wie im Zeit-Temperatur-Programm in **Abbildung 6-32** visualisiert, lange Schutzgas-Spülzeiten vor dem Versuchsbeginn notwendig sowie möglichst kurze Versuchszeiten zu erstreben.

Thermo-Optischen-Analysen mittels HT-LSCM sind eine ideale Ergänzung, um die mittels der DSC gemessenen Phasenumwandlungen zu visualisieren. Zur alleinigen Klassifizierung unbekannter Stähle nach **Tabelle 2-4** ist das HT-LSCM jedoch nicht geeignet. Die Ergebnisse dieser Methodenentwicklung sind publiziert in den Veröffentlichungen [118,119].

## 6.6 Bewertung der Labormethodenevaluierung

Eine Zusammenfassung und Bewertung der Labormethodenevaluierung sowie die im Fe-C System zu messende Phasenumwandlungen sind in **Tabelle 6-4** zusammengestellt. Die DSC-Methode stellt sich dabei eindeutig als Methode mit dem größten Potential heraus.

Ausschlaggebend dafür ist das eindeutige Erkennen von peritektischen Stählen und deren Lage bezüglich  $c_A$ ,  $c_B$  und  $c_C$  anhand eines signifikanten peritektischen Peaks. DSC-Messungen erlauben somit eine direkte Klassifizierung der unterschiedlichen Umwandlungscharakteristika im Fe-C System, wie in **Tabelle 2-4** zusammengestellt. Auch können mit nur einer Messung alle Gleichgewichtstemperaturen, d.h.  $T_{\text{Curie}}$ ,  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start}}$ ,  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Ende}}$ ,  $T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$ ,  $T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Ende}}$ ,  $T_{\text{Solid}}$ ,  $T_{\text{Perit.}}^{\text{Start}}$ ,  $T_{\text{Perit.}}^{\text{Ende}}$  und  $T_{\text{Liquid}}$  im Fe-C System, bzw. in deren legierten pseudo-binären Fe-C Systemen gemessen werden. Somit erweist sich die DSC als ideale Methode, um den Legierungseinfluss auf das Fe-C System zu untersuchen und neue vollständige Phasendiagramme zu erstellen. Dieses ist eine neue Erkenntnis, da es abseits dieser Arbeit noch keine Veröffentlichung gibt, welche die Verwendung von DSC Messungen zur systematischen Identifizierung von peritektischen Stählen beschreibt.

Die DTA-Methode, welche die Vorgängermethode der neueren DSC ist, erwies sich zur Untersuchung von niedrigkohlenstoffhaltigen peritektischen Legierungen als ungeeignet. Grund dafür ist die geringere Messauflösung, besonders bei der Untersuchung von niedrig-energetischen Festkörperumwandlungen und die Notwendigkeit eines Vorschmelzzyklus vor der eigentlichen DTA-Messung. Das Vorschmelzen der DTA-Probe, welches notwendig ist, um einen guten Kontakt zwischen Probe und Tiegel herzustellen, führt jedoch selbst unter besten Bedingungen immer zu einer kleinen Entkohlung der Probe und stellt somit gerade für niedrig legierte Stähle ein absolutes Knock-Out Kriterium für die DTA-Methode dar!

Die DIL u. HT-LSCM Methode sind mit deren gewählten Setups Ergänzungsmethoden, die jedoch beide durch das Aufschmelzen der Probe, d.h. mit  $T_{\text{Solid}}$ ,  $T_{\text{Perit}}$  beschränkt sind. Während das primäre Potential der DIL Methode die Bestimmung der  $\gamma \rightarrow \gamma + \delta$  Umwandlung ist, stellt die HT-LSCM Methode eine interessante Ergänzung dar, um die gemessenen Phasenumwandlungen mittels der DSC zu visualisieren.

Weitere Vorteile der DSC-Methode sind die Unabhängigkeit vom Ausgangszustand des Probenmaterials (roh oder geschmiedet) bei Hochtemperaturmessungen, die einfache Probenfertigung und die gute Standardisier- und auch Automatisierbarkeit.

Tabelle 6-4: Zusammenfassung und Bewertung der Labormethodenevaluierung.

Methode	Messprinzip & Potential peritektische Stähle zu erkennen		Zu messende Phasenumwandlungen im Fe-C System							Bewertung der Methode
	$T_{a,y}$ Start	$T_{a,y}$ Ende	$T_{y^0}$ Start	$T_{y^0}$ Ende	$T_{Solid}$	$T_{Perit}$ Start	$T_{Perit}$ Ende	$T_{Liquid}$		
DIL	Messung der Änderung der geometrischen Abmessungen der Probe. ----- <b>perit. Stähle:</b> nicht erkennbar! Bei einer Legierungsvariation über die Konstruktion eines Phasendiagramms indirekt möglich	Möglich, jedoch nicht ideal, da es sich dabei um eine Kontraktion handelt, die mit dem $Al_2O_3$ -Messzylinder nicht untersucht (prinzipiell möglich) stellt werden kann.	JA sehr gut	JA eingeschränkt jedoch in der Nähe von $c_A$	JA	JA jedoch ohne eindeutigen Indiz	NEIN	NEIN	<b>Ergänzungsmethode</b> zur Untersuchung der $\gamma \rightarrow \delta$ Umwandlung und zum Konstruieren von Phasendiagrammen bis zum Punkt des Aufschmelzens ( $=T_{Solid}$ und $T_{Perit}$ Start)	
DTA	Messung der Änderung der Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einer inerten Vergleichsprobe. ----- <b>perit. Stähle:</b> direkt erkennbar! signifikanter peritektischer Peak	nicht untersucht (prinzipiell möglich)	JA jedoch nur ungenau	JA jedoch nur ungenau	JA	JA	JA jedoch nur mit einer Heizratenvariation	JA jedoch nur mit einer Heizratenvariation	<b>Knock-Out</b> aufgrund der Notwendigkeit des Vorschmelzens der Probe, bei dem es zu einer unvermeidbaren Entkohlung kommt.  (optional für sehr hochlegierte Stähle)	
DSC	Messung der Änderung der Wärmestromdifferenz zwischen der Probe und einer inerten Vergleichsprobe. ----- <b>perit. Stähle:</b> sehr gut direkt erkennbar! signifikanter peritektischer Peak	JA	JA	JA	JA	JA	JA	JA	<b>Methode der Wahl</b> mit der vollständige Phasendiagramme konstruiert werden können  (Einschränkung bei hoch legierten Stählen bei dehnen z.B. Mn stark abdampfen)	
HT-LSCM	Visuelle Beobachtung der Phasenumwandlungen und der Erstarrung, wobei zur Bilderzeugung ein blauer Laser verwendet wird. ----- <b>perit. Stähle:</b> direkt erkennbar jedoch nur lokal begrenzt und mit einer erhöhten Temperaturgenauigkeit	nicht untersucht (prinzipiell möglich)	JA	JA	JA	JA	NEIN	NEIN	<b>Ergänzungsmethode</b> zur Visualisierung  Nachteil: Die beobachteten Gefügebestandteile lassen sich rein optisch teilweise nur schwer voneinander unterscheiden.	

## 7 Vertiefung und Details zur DSC Methode

Ergänzend zur anfänglichen Methodenevaluierung wurde eine intensive Vertiefung der DSC-Methode durchgeführt. Dabei war stets der Fokus auf die Untersuchung von niedrigkohlenstoffhaltigen peritektischen Legierungen gerichtet. Die folgenden Erkenntnisse basieren direkt auf der in **Kapitel 6.4** durchgeführten DSC-Methodenentwicklung und auf den in **Kapitel 4.3.4** beschriebenen Erkenntnissen aus der Literatur.

Die in den **Unterkapiteln 7.1, 7.2, 7.3** und **7.5** beschriebenen Themen gelten sowohl für die DTA- wie auch für die DSC-Methode. Alleine die in **Kapitel 7.4** beschriebene Signalkorrektur trifft ausschließlich nur für die DSC-Methode zu. Die entsprechenden Vertiefungen und Details wurden zwar erarbeitet anhand der STA409PG *Luxx* der Firma NETZSCH Gerätebau GmbH, abgebildet in **Abbildung 6-19**, jedoch sind diese allgemeingültig für alle Hochtemperatur DTA- und DSC-Messungen.

### 7.1 Maßnahmen zur Oxidation- und Entkohlungvermeidung

Hochtemperaturmessungen zum Charakterisieren des Aufschmelzverhaltens von Stählen, besonders von niedriglegierten Stählen und niedrigkohlenstoffhaltigen peritektischen Legierungen, stellen besonders hohe Anforderungen an die Anlage, die Schutzgasatmosphäre im Ofenraum und an die Schutzgasversorgung. Wie bereits bei der DTA und DSC-Methodenentwicklung in **Kapitel 6.3** und **6.4** beschrieben, ist die Kontrolle der Entkohlungs- bzw. Oxidationsgefahr der wichtigste Punkt für die Durchführung von erfolgreichen Messungen. Eine nicht erkannte Entkohlung, z.B. durch eine schlechte Schutzgasqualität

(Qualitätsprobleme, Verbrauch der Getter...), oder eine Leckage der Anlage (Alterung der Dichtungen, Fehlbedienungen oder Risse im Ofenrohr...) ist besonders gefährlich, besonders wenn dieser Prozess „schleichend“ stattfindet. Denn es ist anhand einer einzelnen DSC-Messung nicht zu erkennen, ob die ermittelten Phasenumwandlungen jene der gemessenen Legierung entsprechen, oder ob es sich dabei um einen bereits entkohlten und somit veränderten Probenzustand handelt.

In **Abbildung 6-27** ist eine Entkohlung um  $-0,02\%C$  anhand des Modelllegierungssystems-M idealisiert dargestellt. Dabei führt die Entkohlung zu einem starken Abfall von  $T_{Y \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$  und  $T_{Y \rightarrow \delta}^{\text{Ende}}$ , zu einem starken Anstieg von  $T_{\text{Solid}}$  und zu einem leichten Anstieg von  $T_{\text{Liquid}}$ . Bei Legierung zwischen  $c_A$  und  $c_B$  bleibt  $T_{\text{Perit.}}^{\text{Start}}$ , solange konstant, solange die Peritektikale nicht verlassen wird. Mit zunehmender Entkohlung Richtung  $c_A$  wird jedoch der peritektische Peak kleiner und  $T_{Y \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$  tiefer.

Gerade bei einer neuen Legierung, bei der die Phasenumwandlungen und auch das entsprechende pseudobinäre Fe-C System nicht bekannt ist, ist somit auch der „Startpunkt“ einer möglichen Entkohlung unbekannt und diese besonders schwer festzustellen. Eine Quantifizierung der Entkohlung unter realen Versuchsbedingungen ist besonders schwierig, da diese abhängig ist vom aktuellen Anlagenzustand, der Gasversorgung aber auch von der Legierungslage und deren Legierungselementen. Da die 50mg DSC-Proben für eine nachträgliche chemische Analyse zu klein sind, sind LECO-Untersuchungen, wie in **Abbildung 6-28** anhand von DTA-Proben dargestellt, nicht möglich. Dementsprechend kommt neben der Entkohlungvermeidung auch deren Erkennung eine große Bedeutung zu.

Maßnahmen zur Oxidation- und Entkohlungvermeidung sind:

- Mehrmaliges (3x) Evakuieren und Ar-Spülen vor dem Versuchsbeginn,
- Argon-Schutzgasatmosphäre mit einer definierten Spülgasrate,
- hochqualitative Schutzgasversorgung (Argon 6.0, druckdichte Edlestahlleitungen),
- sehr gut gewarteter Anlagenzustand mit minimaler Leckrate,
- Verwendung von Oxisorb- und Hydrosorb-Gasreinigungspatrone,
- Verwendung von immer frischen Ti- und Zr-Gettern direkt unterhalb der Probe,
- möglichst schnelles Zeit-Temperatur-Programm ohne langen Haltezeiten auf hohen Temperaturen oder sehr langsamen Heizraten,
- chemisch stabile Tiegel (z.B. keine  $Al_2O_3$  Tiegel bei hoch Ti haltigen Legierungen).

Wie bereits in **Kapitel 6.3** bei der DTA-Methodenentwicklung beschrieben, ist selbst bei besten Anlagenbedingungen immer von einer minimalen Entkohlung von  $\sim 0,01\%C$  beim Aufschmelzen von niedriglegierten Stählen auszugehen. Dieser Wert gilt für sämtliche thermoanalytische Methoden im Hochtemperaturbereich, wo sehr kleine Stahlproben aufgeschmolzen werden und tritt auch in sauerstofffreien Schutzgasatmosphären auf. Der entsprechende Mechanismus der Hochtemperaturentkohlung in reinen Argonatmosphären ist derzeit nicht ausreichend beschrieben. Eine mögliche Erklärung ist ein Kohlenstoffverlust aufgrund des Konzentrationsgradienten zwischen Probe (hoher Kohlenstoffgehalt) und der sich ständig erneuernden Schutzgasatmosphäre (kohlenstoff- und auch sauerstofffrei) der zu einer „Diffusionsentkohlung“ führt. Diese wird durch die hohe Mobilität des Kohlenstoffes bei hohen Temperaturen, sowie durch den kontinuierlichen Spülgasdurchfluss begünstigt.

Diese „Diffusionsentkohlung“ lässt sich zwar nicht vermeiden, jedoch durch ein angepasstes Zeit-Temperatur-Programm ohne langen Haltezeiten auf hohen Temperaturen oder der Verwendung von sehr langsamen Heizraten, sowie einer tendenziell geringeren Schutzgaspülrate positiv beeinflussen. Im Gegensatz dazu lässt sich die „Oxidationsentkohlung“ [211], die zu einem zusätzlichen Kohlenstoffabbau führt, durch die Reduzierung des Rest- bzw. Lecksauerstoffgehaltes vollständig vermeiden.

Im Folgenden werden die Maßnahmen zur Vermeidung einer „Oxidationsentkohlung“ im Detail beschrieben. Bei all diesen Maßnahmen geht es immer darum den Rest- bzw. Lecksauerstoffgehalt zu minimieren. So hat die Auswahl der Schutzgasqualität einen sehr großen Einfluss, wie der in **Tabelle 7-1** zusammengestellte Unterschied zwischen den Qualitäten Argon 5.0 und 6.0 zeigt. Um extrem niedrige Sauerstoffgehalte zu erreichen, ist Argon 6.0 zu wählen und sind zusätzlich Gasreinigungspatronen [212] zu verwenden.

**Tabelle 7-1:** Schutzgasqualitäten Argon 5.0 und 6.0 von Linde Gas [213].

Qualität Spuren	Argon 5.0	Argon 6.0
Reinheit	> 99,999%	> 99,9999%
O <sub>2</sub>	< 2 ppm	< 0,5 ppm
N <sub>2</sub>	< 5 ppm	< 0,5 ppm
H <sub>2</sub> O	< 3 ppm	< 0,5 ppm

Es gibt zwei Arten von Gasreinigungspatronen, sogenannte Oxi- und Hydrosorbpatronen [214], die eine zusätzliche Schutzgasreinigung unmittelbar vor der Anlage durchführen. In **Anhang B**, wo die praktische DSC-Versuchsdurchführung beschrieben ist, zeigen die **Abbildungen B-8** und **B-10** die Schutzgasversorgung inklusive der Gasreinigungspatronen.

Das Nachreinigungsprinzip des Hydrosorb beruht auf der Adsorption von Feuchtigkeit an einem speziell behandelten hochreaktiven Molekularsieb. Dabei wird ein Restgehalt an Feuchtigkeit  $< 0,3$  ppm erreicht. Das Nachreinigungsprinzip des Oxisorb beruht auf der Chemisorption von Sauerstoff an einer reaktiven Chromverbindung, wobei der dabei erreichbare Restgehalt an Sauerstoff  $< 0,1$  ppm beträgt. Im unbeladenen Oxisorb ist das Chrom zweiwertig, im beladenen/oxidierten sechswertig. Diese Reaktion zeigt sich durch einen Farbumschlag der Patrone von grün nach braun. Da das Oxisorb selbst Feuchtigkeit in erheblichem Ausmaß adsorbiert, was wiederum deren Wirkungsgrad senkt, ist das Vorschalten einer Hydrosorb-Patrone wichtig.

Neben dem entsprechend hochreinen Schutzgas sind auch möglichst kurze Gasleitungen aus Edelstahl zu verwenden, mit ausschließlich metallischen Verschraubungen (ohne Teflon), deren Druckdichtheit regenmäßig überprüft wird. Zusätzlich zur Gasversorgung spielt der Anlagenzustand der DSC (STA409PG *Luxx*) eine sehr große Rolle. Die Anlage verfügt über zahlreiche Dichtungen, wobei der oberen und unteren Ofenrohrdichtung aufgrund der thermischen Belastung am meisten Bedeutung zukommt. Der entscheidende Kennwert, um den Anlagenzustand und die Gasdichtheit zu beurteilen, ist die sogenannte Leckrate.

Die Leckrate wird bestimmt, indem sämtliche Gasein- und ausgänge der (kalten) Anlage gasdicht geschlossen werden und dann die Anlage vollständig evakuiert wird. Nach mehreren Minuten Evakuieren wird die Vakuumpumpe abgeschaltet, und der Unterdruck in der Anlage gemessen. Ist binnen eines halben Tages kein Druckanstieg erkennbar, so ist die Leckrate entsprechend minimal und die Anlage druckdicht. Kommt es jedoch bei diesem Test zu einem Druckanstieg in der abgeschlossenen Anlage, so ist von einer deutlichen Oxidationsgefahr während der Versuche auszugehen. Zu beachten ist, dass selbst bei kleinsten Leckagen trotz einer permanenten Ar- Schutzgasspülung im Messbetrieb Leckluft eintritt, wobei sich dieser Effekt beim Aufheizen der Anlage aufgrund des „Kamineffekts“ verstärkt. Daher ist in diesem Fall immer eine entsprechende Leckratensuche und Instandsetzung durchzuführen, bevor wieder Messungen ausgeführt werden können. Auch ist der Leckratentest in regelmäßigen Abständen (1x pro Monat) zu wiederholen, da dieser einfache Test am besten den Zustand der Anlage widerspiegelt.

Vor der eigentlichen Messung ist die fertig bestückte Anlage 3x vollständig zu evakuieren und mit Argon zu fluten, und dann noch vor dem Versuchsbeginn mindestens 45 Minuten zu spülen, wie auch im Zeit-Temperatur-Programm in **Abbildung 6-30** visualisiert. Die entsprechende praktische Durchführung ist ausführlich in **Anhang B** in **Kapitel 2.2**, im **Punkt 8** und **9** beschrieben. Das gezielte Evakuieren und Spülen einer vakuumdichten Anlage ist die effektivste Maßnahme, um die Restatmosphäre aus der Anlage zu entfernen.

Die finale Maßnahme, bevor der Ar-Schutzgasstrom im Kontakt mit der Probe kommt, ist der Einsatz von metallischen Gettern im Ofenraum direkt unterhalb des DSC-Sensors, wie in **Abbildung 6-29** dargestellt. Dafür eignen sich nur Metalle mit einem sehr hohen Schmelzpunkt (deutlich  $> 1.550^{\circ}\text{C}$ ) und einer sehr starken Sauerstoffaffinität. Laut Richardson-Ellingham Diagramm [215] ist die Reihenfolge der Sauerstoffaffinität (negativeres  $\Delta G$ ) wie folgt:  $\text{Ti} > \text{Al} > \text{Zr}$ . D.h. Zirkon hat die höchste Affinität zu Sauerstoff und auch den höchsten Schmelzpunkt von  $1.855^{\circ}\text{C}$ . Aluminium scheidet aufgrund seines niedrigen Schmelzpunktes von  $660^{\circ}\text{C}$  als Gettermaterial aus, und Titan ist mit einem Schmelzpunkt von  $1.668^{\circ}\text{C}$  ebenfalls geeignet, jedoch weniger effektiv als Zirkon.

Wie in **Abbildung 6-29** dargestellt, werden sowohl Titanchips (billige Blechstreifen) auf dem Wärmeschutzschild und Zirkonring unmittelbar unterhalb des DSC-Probenträgers verwendet. Nach jeder Messung werden die Getter, deren Oberfläche oxidiert ist ausgetauscht bzw. händisch überschliffen, sodass wieder eine metallisch blanke Oberfläche vorliegt. Das Verwenden von metallischen Gettern im Ofenraum ist im **Anhang B, Kapitel 2.2, im Punkt 5 und 6** praktisch beschrieben. Die in **Abbildung 7-3** und **Abbildung 7-4** dargestellte Abgasmessung während einer DSC-Messung zeigt deutlich, die einsetzende Wirkung der metallischen Getter beim Erreichen einer Temperatur von  $>335^{\circ}\text{C}$ . Generell gilt: je höher die Temperatur, desto besser wirkt der Getter. Deshalb ist es zielführend zu Beginn möglichst schnell ( $+30\text{K/Min}$ ) aufzuheizen, um die Wirkung des Getter zu aktivieren.

Trotz all dieser Maßnahmen kann es zu einer ungewünschten Oxidationsentkohlung kommen, wobei diese primär durch Leckagen oder Fehlbedingungen (z.B. eine zu kurze Spülzeit) verursacht wird. Daher ist es besonders wichtig, dies zu diagnostizieren, damit keine ungültigen Messungen ausgewertet werden.

Möglichkeiten zur Erkennung einer Oxidationsentkohlung sind:

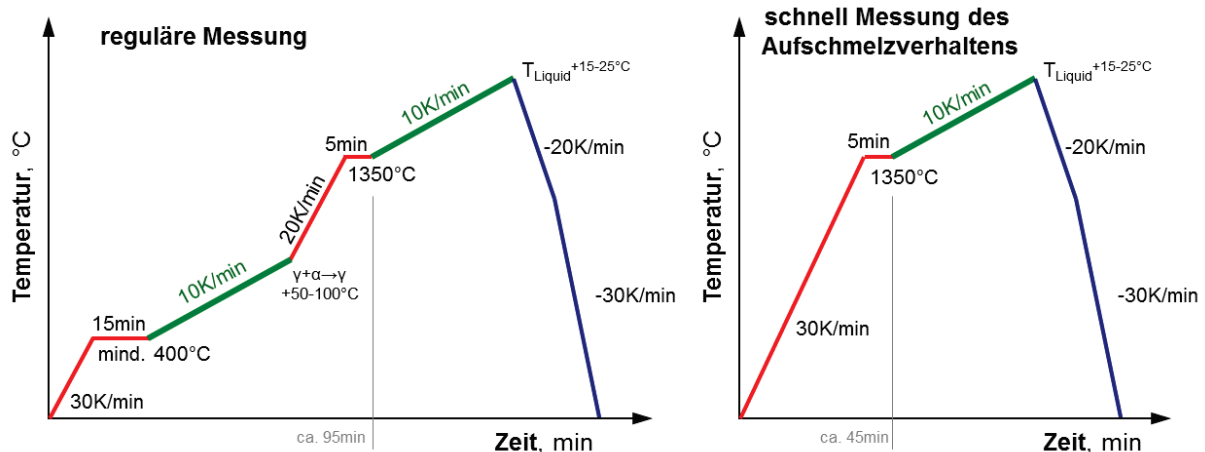
- farbliche Veränderungen der Proben (gelb, braun, blau bis schwarz),
- signifikante TG-Zunahme,
- wiederholtes Messen von bekannten Legierungen,
- wiederholtes in-situ Aufschmelzen der gleichen Probe und Auswertung der Veränderung der Phasenumwandlungen beim Wiederaufschmelzen,
- wiederholtes Messen einer neuen Probe mit einem schnelleren oder langsameren Zeit-Temperatur-Programm,
- Abgasmessungen mit einem Sauerstoffanalysator oder einem Massenspektrometer.



Ereignisse, wie eine farbliche Veränderungen oder eine signifikante Gewichtszunahme (Anstieg des TG-Signals während der Messung) der Probe, zeigen eine sehr starke Oxidation der gesamten Probe an. Dabei kommt es zu Bildung von diversen Oxiden auf der Oberfläche der Probe, die deutlich erkennbar sind. Ursache dafür sind meist größere Anlagenprobleme wie eine kaputte Ofenkopfdichtung oder ein Riss im Ofenrohr.

Im Vergleich zu der leicht erkennbaren massiven Oxidation, lässt sich eine Oxidationsentkohlung praktisch nicht erkennen, da sich die Entkohlung weder durch eine farbliche Änderung noch durch eine messbare signifikante Gewichtsänderung der Probe zeigt. Vorallem bei neuen Legierungen, deren Phasenumwandlungen noch unbekannt sind, ist das Erkennen einer Oxidationsentkohlung essentiell. Daher ist es sinnvoll, in regelmäßigen Abständen eine gut bekannte Legierung, z.B. die Legierung Si-5 von der **Abbildung 6-31**, wiederholend zur Kontrolle zu messen. Sind die Phasenumwandlungen dieser Kontrolllegierung immer identisch, so liegt keine Oxidationsentkohlung vor.

Da eine Oxidationsentkohlung, die besonders beim Aufschmelzen der Proben auftritt, auch abhängig ist vom verwendeten Zeit-Temperatur-Programm, ist dessen eine Variation eine gute Möglichkeit, um eine Entkohlung zu detektieren oder auszuschließen. Je länger sich eine Probe im Hochtemperaturbereich aufhält, desto größer ist die Gefahr einer Oxidationsentkohlung. Da das reguläre Zeit-Temperatur-Programm, wie in **Abbildung 7-1** links dargestellt, relativ lange ist und der eigentliche Messzyklus erst nach 95 Minuten beginnt, wird alternativ eine Messung des reinen Aufschmelzverhaltens durchgeführt, bei der schnell aufgeheizt wird, wie in **Abbildung 7-1** rechts dargestellt. Sind beide Messungen des Aufschmelzverhaltens identisch, bzw. innerhalb der zu erwartenden Standardabweichung, so hat keine signifikante Oxidationsentkohlung stattgefunden. Ein Vorteil dieses einfachen Testes ist, dass auch die reguläre Messung dadurch abgesichert wird.

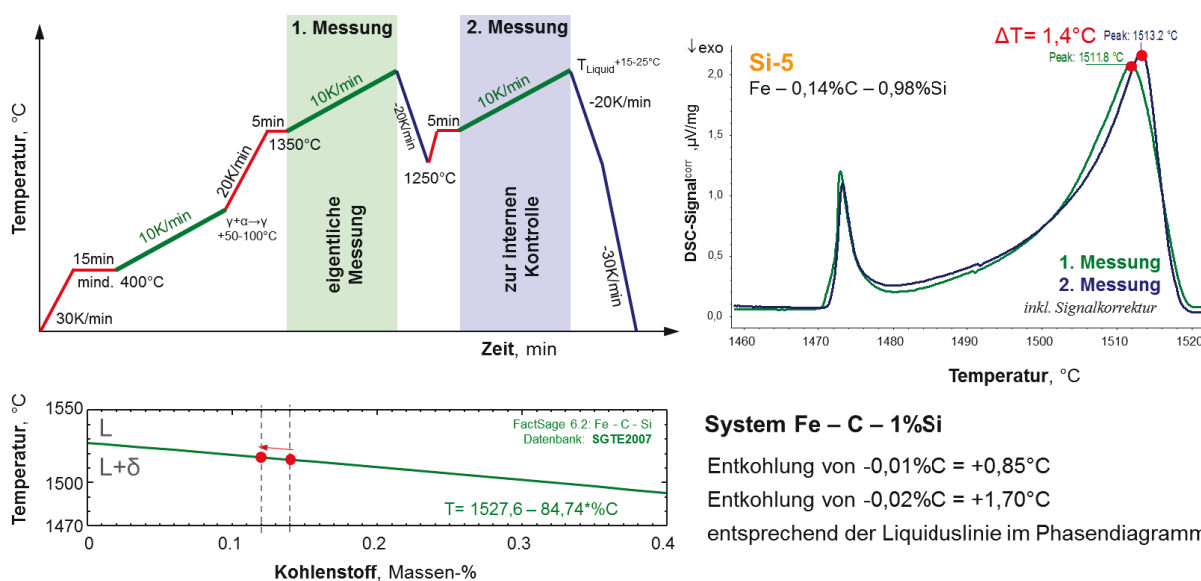


**Abbildung 7-1:** Variation des Zeit-Temperatur-Programmes zur Entkohlungskontrolle.

Eine weitere Möglichkeit eine Entkohlung festzustellen ist, eine wiederholtes in-situ Aufschmelzen der gleichen Probe und Auswertung der Veränderung der Phasenumwandlungen beim Wiederaufschmelzen. **Abbildung 7-2** zeigt dass entsprechende Zeit-Temperatur-Programm inklusive einer DSC-Messung und der Geradengleichung der Liquidustemperatur. Da die Entkohlung am stärksten bei hohen Temperaturen und dem fest-flüssig Phasenübergang ist, wird für diese Betrachtung der Liquiduspeak herangezogen. Die in **Abbildung 7-2** dargestellte DSC-Messung zeigt bei dem wiederholten Aufschmelzen einen Anstieg des Liquiduspeaks um  $+1,4^{\circ}\text{C}$  (der Peak der perit. Temperatur bleibt hingegen konstant, solange die Peritektikale nicht verlassen wird). Entsprechend der mit FactSage berechneten Geradengleichung der Liquidustemperatur entspricht dies einer Entkohlung von  $-0,017\% \text{C}$ .

Diese Entkohlung, welche für ein doppeltes Aufschmelzen sehr niedrig ist, wird praktisch nur bestimmt durch die „Diffusionsentkohlung“, die pro einmal Aufschmelzen um die  $\sim 0,01\% \text{C}$  beträgt. D.h. die in **Abbildung 7-2** dargestellte DSC-Messung wurde unter sehr sauberen Bedingungen ohne „Oxidationsentkohlung“ durchgeführt. Auch zeigt die dargestellte Untersuchung deutlich, warum bei DSC-Messungen immer nur das erstmalige Aufschmelzen einer jeweils neuen Probe untersucht wird, da es selbst unter besten Bedingungen beim ersten Mal Aufschmelzen immer zu einem Kohlenstoffverlust kommt. Dies ist auch der Grund für den Ausschluss der DTA Methode, welche immer einen Vorschmelzzyklus benötigt.

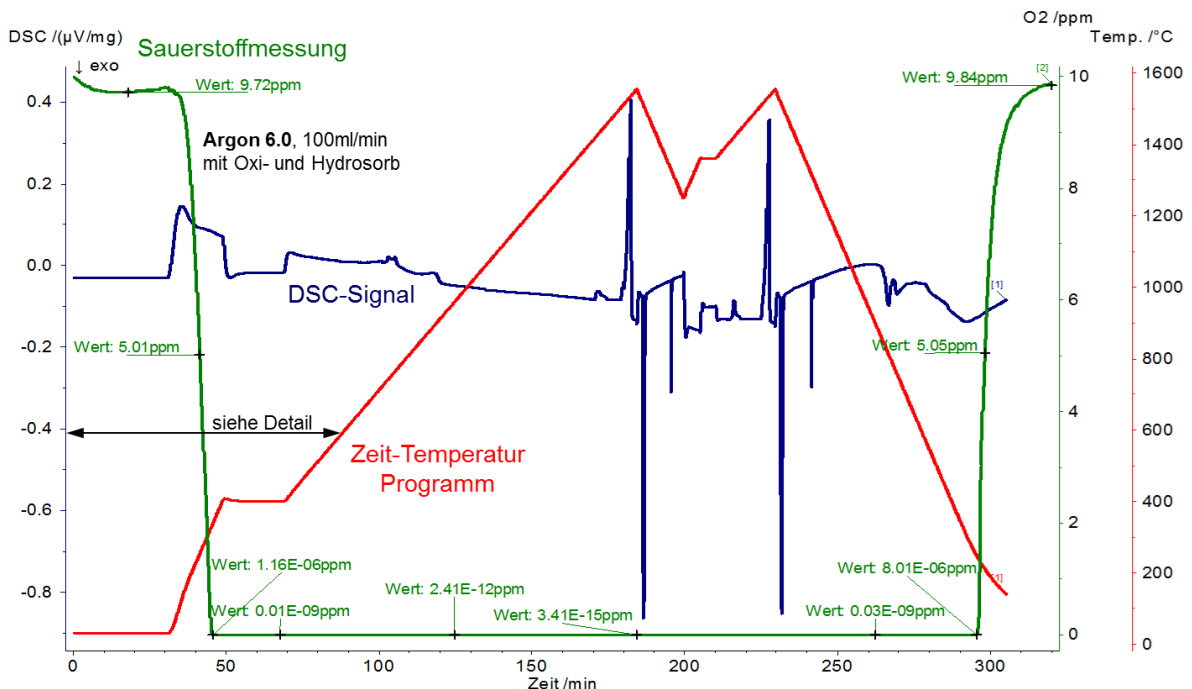
Ist beim in-situ Wiederaufschmelzen der gleichen Probe hingegen der Anstieg der Peaktemperatur größer als  $1,7^{\circ}\text{C}$ , so hat neben der unvermeidbaren „Diffusionsentkohlung“ eine zusätzliche „Oxidationsentkohlung“, dessen Grund es zu beseitigen gilt, stattgefunden.



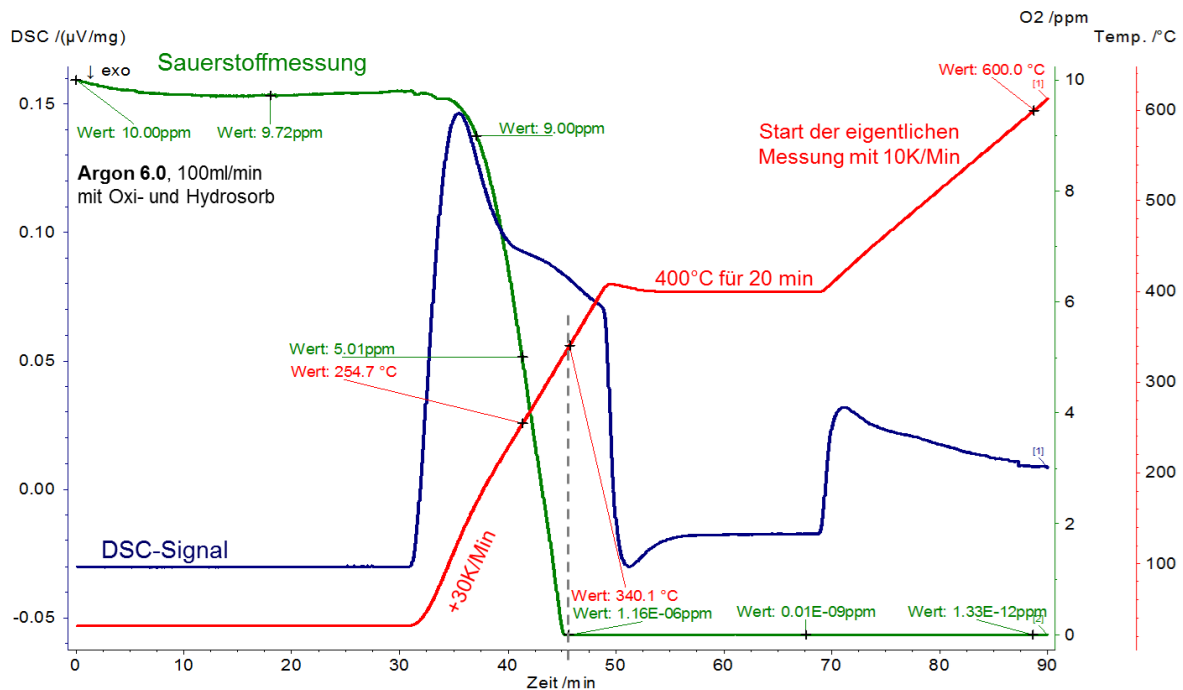
**Abbildung 7-2:** Zeit-Temperatur-Programm u. DSC-Messung mit einem in-situ Wiederaufschmelzen.

Die Entkohlung konnte durch zahlreichen Anlagenverbesserungen bei der STA409PG, vorallem durch den Einsatz von metallischen Gettern, deutlich vermindert werden. So fand bei den ersten DTA-Messungen, wie in **Abbildung 6-28** dargestellt, noch ein Kohlenstoffverlust (mittels LECO bestimmt) bei einem zweimaligen Aufschmelzen von 0,04%C statt. Bei den in **Abbildung 7-2** dargestellten DSC-Messungen war hingegen der Kohlenstoffverlust (bestimmt mittels den Anstieg der Peakspitze) beim zweimaligen Aufschmelzen > 0,02%C.

Eine weitere Möglichkeit zur Erkennung einer Oxidationsproblematik sind Abgasmessungen am Ofenkopf der Anlage. **Abbildung 7-3** und **Abbildung 7-4** zeigen simultan eine DSC und eine Sauerstoffmessungen mit einem extra installierten ZIROX SGM5T Sauerstoffmessgerät. Die Sauerstoffmessung, die auf den jeweiligen Schutzgasdurchfluss kalibriert ist, zeigt deutlich, dass im kalten Zustand der Sauerstoffgehalt am Anlagenausgang um die 10ppm beträgt, obwohl am Anlageneingang der Sauerstoffgehalt des Argons 6.0 nach den Gasreinigungspatrone unter 0,2ppm lag. Trotz einer augenscheinlich vakuumdichten Anlage kommt es innerhalb dieser bis zum Gasausgang am Ofenkopf zu einem deutlichen Anstieg des Restsauerstoffgehalts, wobei alle Werte unter 10 ppm für eine dementsprechend komplexe Anlage mit vielen Dichtflächen sehr gut sind.



**Abbildung 7-3:** Simultane DSC und Abgasanalyse – gesamter Messzyklus.



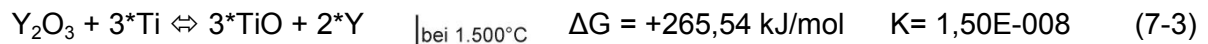
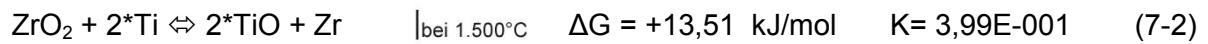
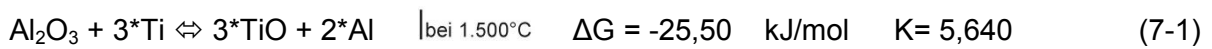
**Abbildung 7-4:** Simultane DSC und Abgasanalyse – im Detail beim Aufheizen.

Diese Messung im kalten Zustand zeigt jedoch deutlich den dringenden Bedarf an wirkungsvollen Gettern im Ofenraum. Die Detaildarstellung des Aufheizens in **Abbildung 7-4** zeigt, wie mit ansteigender Temperatur ab 100°C die Getter zur wirken beginnen, ab 340°C der Restsauerstoffgehalt im Bereich von  $10^{-6}$  ppm liegt und bei Temperaturen über 600°C Gehalte von  $10^{-12}$  ppm erreicht werden. Beim weiteren Aufheizen auf 1.550°C fallen die Werte sogar auf  $10^{-15}$  ppm, während beim Abkühlen die Werte wieder auf dem Anfangsgehalt knapp unter 10ppm ansteigen.

Diese simultane Messung ist ein eindrucksvoller Beweis, für die Wirkung und Notwendigkeit der in **Abbildung 6-29** dargestellten Ti- und Zr-Getter direkt unterhalb des DSC-Probensträgers. Der Einsatz eines Sauerstoffmessgerätes eignet sich auch gut zur Anlagenoptimierung. Im regulären Messbetrieb wurde jedoch keine Sauerstoffmessung durchgeführt, da diese einerseits nicht zur Verfügung stand, andererseits aufgrund der Beeinflussung des Gastromes die TG-Messung der STA409PG hätte stören können.

Abschließend muss erwähnt werden, dass auch die chemische Stabilität des Tiegelmaterials einen Einfluss auf die Messung und die Oxidationsgefahr der zu untersuchenden Legierung hat. In der gesamten thermischen Analyse wird, wie auch bei der Methodenentwicklung in **Kapitel 6**, regulär immer nur  $Al_2O_3$  als Tiegelmaterial für die Untersuchung von Stählen verwendet. Dieses Tiegelmaterial ist sehr gut verfügbar, preisgünstig und zeigt auch keine Reaktionen mit höher Si, Al und Mn legierten Stählen.

Theoretische Überlegungen, die auch in der Arbeit von Boettinger, W. J. *et al.* [143] durchgeführt wurden, zeigen jedoch auf, dass es bei hoch Ti haltigen Legierungen zu einer Reduktion des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kommen kann. HSC Berechnungen [216] zeigen entsprechend **Gleichung (7-1)** auf, dass bei 1.500°C Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Kontakt mit Ti nicht stabil ist, wie auch die negative Gibbs' Energie und die Gleichgewichtskonstante K>1 anzeigen. Entsprechend **Gleichung (7-2)** und **(7-3)** und der positiven Gibbs' Energie sind hingegen ZrO<sub>2</sub> und vor allem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermodynamisch stabilere Tiegelmaterialien für die Verwendung bei hoch Ti haltigen Legierungen. Dies gilt auch in beiden Fällen für hoch Al-haltige Legierungen, die problemlos in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tiegel gemessen werden können.



## 7.2 Kalibrierung, Justierung und Messgenauigkeit

Sowohl DTA- wie auch DSC-Messsensoren sind aus regulären Typ-S Thermoelementen (Pt-Pt10Rh) aufgebaut. Die Konstruktion der entsprechenden Messsensoren ist in **Abbildung 4-16** und **Abbildung 4-25** dargestellt und erlaubt Messungen bis 1.600°C. Die verwendeten Thermoelemente erlauben zwar bei aufeinanderfolgenden Messungen eine hohe Wiederholpräzision, jedoch ist deren Richtigkeit vorab durch eine entsprechende Temperaturkalibrierung zu bestimmen. Die Temperaturkalibrierung dient somit der Korrektur von tatsächlich gemessenen Werten des jeweiligen Thermoelementes zu wahren Temperaturwerten des Kalibrierungselementes. Die Kalibrierung der Temperaturmessung ist in der Norm DIN 51007 [134], wie folgt, definiert:

*„Die Einrichtungen zur Erfassung der Proben­temperatur müssen vor der Messung kalibriert werden. Zur Kalibrierung sind nur Kristallumwandlungen und das Schmelzen genügend reiner Substanzen geeignet (= Phasenumwandlung 1. Ordnung). Die Umwandlungen dürfen im betrachteten Temperaturbereich nicht durch zusätzliche Phasenänderungen (z.B. Verdampfen, Sublimieren) oder chemische Reaktionen (z.B. Oxidation, Reaktionen mit dem Tiegelmaterial) gestört werden. Umwandlungen 2. Ordnung sind für die Temperaturkalibrierung ungeeignet.“*

Für die DTA- und DSC-Kalibrierung mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegeln kommen ausschließlich hochreine Metalle in Frage. **Tabelle 7-2** gibt einen Überblick über die zu verwendeten Elemente für die unterschiedlichen Temperaturbereiche. Von Eisen sind zwar die charakteristischen Kristallumwandlungen und der Schmelzpunkt aufgelistet, jedoch ist es praktisch unmöglich Reineisen (ohne C, O und Spurenelemente) in ausreichender Qualität zu beziehen. Weiters ist Eisen sehr oxidationsempfindlich und somit nicht zur Kalibrierung geeignet.

**Tabelle 7-2:** Kalibrierungselemente und deren Schmelzpunkte sowie Schmelzenthalpien [126,217].

Element	T <sub>M</sub> °C	ΔH <sub>M</sub> J/g
<b>Indium</b>	156,6	-28,6
<b>Bismut</b>	271,4	-53,1
<b>Aluminium</b>	660,3	-397
Eisen α→γ	911,65	-18,14
<b>Silber</b>	961,8	-104,6
<b>Gold</b>	<b>1064,2</b>	-63,7
Eisen γ→δ	1394,35	-15,27
<b>Nickel</b>	1455	-290,4
<b>Kobalt</b>	<b>1495</b>	-274,89
Eisen	1537,85	-247,22
<b>Palladium</b>	1554,8	-156,3

Eine besondere Bedeutung in dieser Arbeit kommt dem Element Kobalt zu, dessen Schmelzpunkt T<sub>M</sub> bei 1.495°C der peritektischen Temperatur im Fe-C System entspricht. Ein weiterer Vorteil von Kobalt ist, dass dieses im Periodensystem Nachbar von Eisen ist und eine etwas geringere Sauerstoffaffinität aufweist. **Abbildung 7-5** zeigt das Zeit-Temperatur-Programm für die Kobaltkalibrierung. Dabei wird zuerst mit einem schnellen Vorschmelzzyklus ein jeweils frisches Drahtstück von hochreinem Kobalt (99,999%) aufgeschmolzen, damit sich eine Schmelzperle bildet, die einen guten Tiegelkontakt hat. Da Kobalt jedoch eine sehr starke Unterkühlungsneigung hat, ist es notwendig nach dem Aufschmelzen auf 1.200°C abzukühlen, damit die Kobaltprobe für den folgenden Messzyklus sicher erstarrt. Dann wird zwei Mal direkt hintereinander mit z.B. 10K/min das Aufschmelzverhalten gemessen.

Ausgewertet wird ausschließlich der Schmelzpunkt (= Phasenumwandlung 1. Ordnung) anhand der Onset-Temperatur. **Abbildung 4-17** zeigt am Beispiel von Kobalt schematisch die Entstehung eines DTA/DSC-Messsignals und die Konstruktion des Onsets (= Tangentenkonstruktion). Die praktische Onset-Auswertung mittels der Auswertesoftware (Proteus Thermal Analysis) ist im **Anhang B** in **Kapitel 3.3.2** beschrieben.

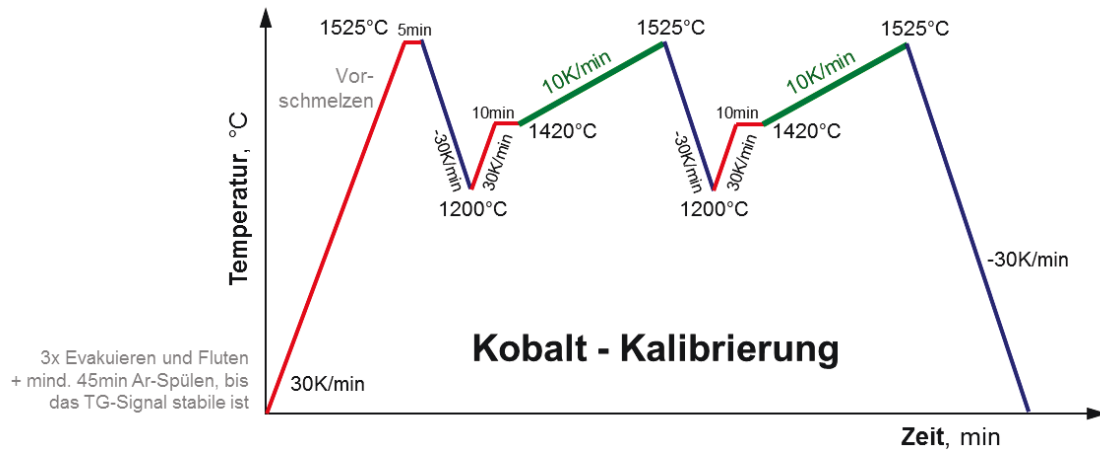


Abbildung 7-5: Zeit-Temperatur-Programm für die Kobalt-Kalibrierung.

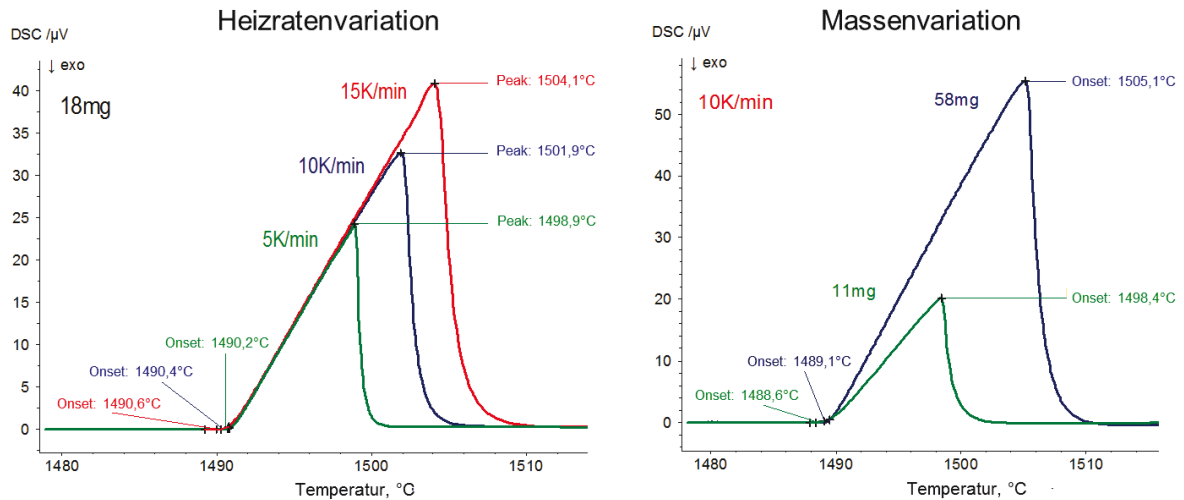


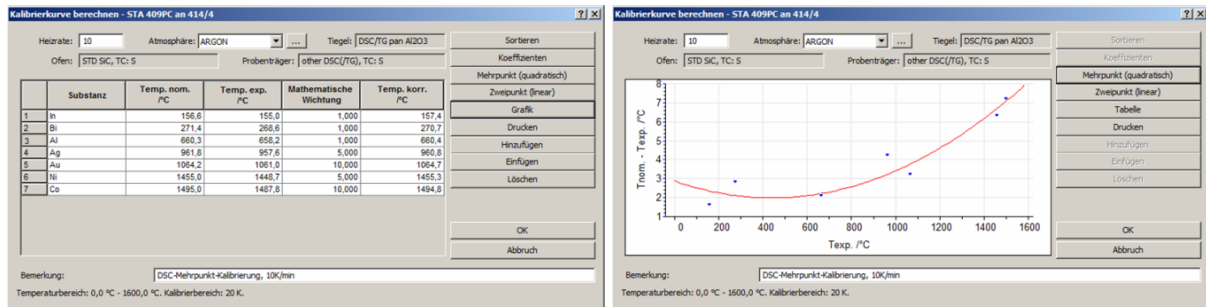
Abbildung 7-6: Hochtemperaturkalibrierung mit Kobalt (Heizraten- und Massenvariation).

Abbildung 6-21 in Kapitel 6.3 zeigt eine DTA-Kobaltmessung zur Kalibrierung, bei der auch der Vorschmelzeffekt dargestellt ist. In **Abbildung 7-6** ist eine DSC-Kobaltmessung mit unterschiedlichen Heizraten (5-10-15K/min) und Probenmassen (11 u. 58mg) visualisiert. Dabei ist sehr deutlich zu erkennen, wie stark die gewählte Probenmasse und die Heizrate das Messsignal beeinflussen. Bei einer konstanten Probenmasse führt eine Erhöhung der Heizrate zu einem starken linearen Anstieg der Peakspitze. Der Schmelzbeginn (=Onset) hingegen wird durch eine Heizratenerhöhung nur minimal, leicht ansteigend beeinflusst. Eine Variation der Probenmasse hingegen führt zu einer deutlichen Beeinflussung der Peakgröße und der Neigung der Peakflanke. Weiterführende Betrachtungen zu Heizraten- und Probenmassenvariationen werden auf Basis von DTA/DSC-Simulationsergebnissen in **Kapitel 7.3.2** **7.3.1** beschrieben. Dabei wird auch deutlich aufgezeigt, wie sehr die Wahl der Heizrate und der Probenmasse die Messung und deren Auflösung beeinflussen. Bei der Kalibrierung müssen somit idente Bedingungen herrschen, wie bei den folgenden Messungen.

Folgende Einflussfaktoren beeinflussen sehr stark die Ausbildung des DSC-Signals:

- Heizrate
- Masse der Probe
- Art und Masse der Tiegel
- Art und Durchflussmenge des Spülgases (Argon, Helium...)
- Gerätetyp (Thermoelemente, DTA/DSC-Proben­träger, Ofenkonstruktion, Kühlung...)

Die entsprechende Auswahl der Einflussfaktoren ist essentiell für eine erfolgreiche Messung. Die Kalibrierung muss daher immer auf das folgende Messprogramm abgestimmt sein. Da die ermittelten Temperaturabweichungen zu den Kalibriersubstanzen, von dem jeweiligen Temperaturniveau abhängig sein, ist eine Kalibrierung bei verschiedenen Temperaturen und somit mit mehreren Kalibrierungssubstanzen, wie in **Tabelle 7-2** zusammengestellt, notwendig. Auf Basis dieser Mehrpunkt­kalibrierung wird ein Temperaturjustierungspolynom berechnet, wobei der Bereich zwischen den Messpunkten interpoliert wird. **Abbildung 7-7** zeigt links eine Zusammenstellung der Schmelzpunkte aus der Literatur und der experimentell ermittelten Daten. Auf dieser Basis wird eine Kalibrierungskurve berechnet, welche, wie rechts dargestellt, die Messsoftware intern zur Temperaturjustierung verwendet.



**Abbildung 7-7:** Temperaturjustierungspolynom für 10 K/min.

Nach der Normung in DIN 1319-1 [218] wird Justieren, wie folgt, definiert:

*„Einstellen oder Abgleichen eines Messgerätes, um systematische Messabweichungen so weit zu beseitigen, wie es für die vorgesehene Anwendung erforderlich ist. – Justierung erfordert einen Eingriff, der das Messgerät bleibend verändert.“*

Während unter dem Begriff „Kalibrierung“ die Bestimmung der systematischen Messabweichung verstanden wird, beschreibt die „Justierung“ das Eliminieren dieser. Diese DTA/DSC-Anlagenjustierung ist jeweils nur gültig bei identischen Bedingungen. Nach der durchgeführten Justierung, ist diese durch eine „Re-Kalibrierungsmessung“ zu überprüfen. Dabei wird mit der justierten Anlage eine weitere Kalibrierungsmessung durchgeführt, um zu

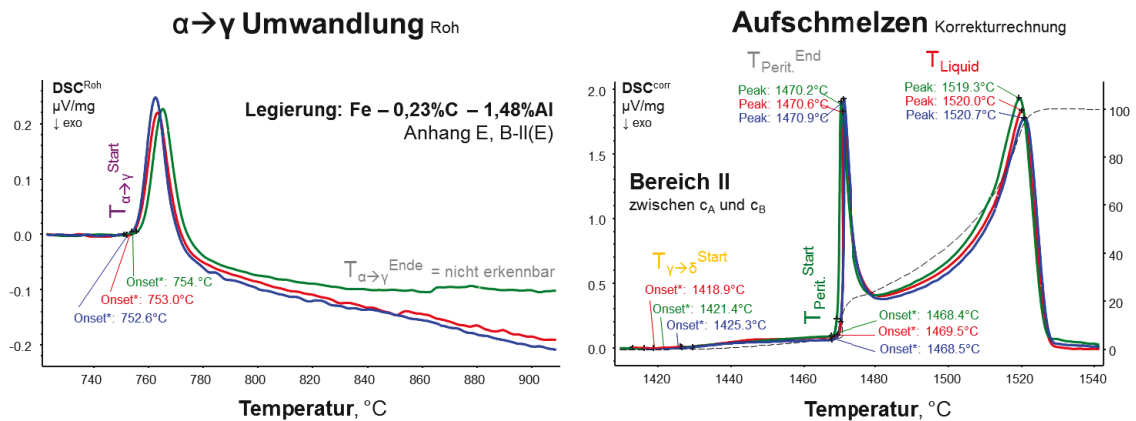


bestimmen, ob die zuvorige systematische Messabweichung vollständig korrigiert ist. Ist diese nicht der Fall, so ist die das jeweilige Temperaturjustierungspolynom anzupassen.

Da Typ-S Thermoelemente bei Hochtemperaturmessungen ( $T > 1.200^{\circ}\text{C}$ ) einer deutlichen Alterung unterworfen sind, sind zur Kontrolle alle  $\sim 10$ - $15$  Messungen mit Re-Kalibrierungsmessung mit Gold und Kobalt durchzuführen. Typischerweise nimmt mit zunehmender Messanzahl die Thermospannung ab und die gemessene Temperatur sinkt, weil das Pt-Pt10Rh Thermoelement ausdiffundiert und sich der Rh-Konzentrationsunterschied ausgleicht. Dieser Alterungseffekt ist bei Hochtemperaturmessungen immer zu kontrollieren und gegebenenfalls nachzujustieren. Während in dieser Arbeit ausschließlich eine Temperaturkalibrierung und -justierung durchgeführt wurde, bestehen bei echten DSC-Anlagen, wie in der Literatur in **Kapitel 4.3.4** beschrieben weitere Möglichkeiten. So ist bei einer Wärmestrom-DSC mit einer thermische Zentrierung und somit der Fixierung des Messensors im Ofen auch eine „Empfindlichkeits-Enthalpie“ Kalibrierung u. Justierung möglich, dabei wird die gemessene Peakfläche [ $\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$ ] einer Umwandlungsenthalpie [ $\text{J}/\text{g}$ ] gegenübergestellt, wie in **Abbildung 4-26** dargestellt. In diesem Fall kann auch mit einem Saphir-Standard auch eine Kalibrierung des  $c_p^{(T)}$ -Verlauf durchgeführt werden. Weiterführende Literatur zum Thema DTA/DSC Kalibrierung und Justierung findet sich unter [126,136,143,219,220,221].

Die Messgenauigkeit beschreibt das Ausmaß der Übereinstimmung zwischen dem Messergebnis und einem wahren Wert der Messgröße. Dabei setzt sich die Messgenauigkeit aus der Richtigkeit und Präzision der Messergebnisse zusammen.

Die Richtigkeit beschreibt quantitativ, wie nahe der Mittelwert mehrerer Messungen desselben Prüfstücks beim wahren Wert liegt. Dies wird regelmäßig vor Beginn und Ende einer Messserie (meist einmal je Woche = alle 6 bis 10 Messungen) durch eine „Re-Kalibrierungsmessung“ mit Gold und Kobalt überprüft. Zeigen sich dabei Abweichungen, so wird die Justierung korrigiert. Die Präzision, bzw. die Wiederholpräzision ist definiert durch das Ausmaß der gegenseitigen Annäherung zwischen Ergebnissen aufeinanderfolgender Messungen derselben Messgröße, ausgeführt unter denselben Messbedingungen und Messverfahren [222,223]. Dies wird innerhalb einer Messserie durch die zufällige Auswahl einer Legierung, die dann dreimal gemessen wird, mit jeweils neuen Proben bestimmt, wie in **Abbildung 7-8** dargestellt. Durch diese beiden Maßnahmen (Re-Kalibrierung und Wiederholungsmessungen) zum regelmäßigen Überprüfen der Richtigkeit und der Präzision wird die Qualität der Untersuchungen gewährleistet.



Modell Legierung	Typ	$T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start}}$	$T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Ende}}$	$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$	$T_{\text{Perit}}^{\text{Start}}$	$T_{\text{Perit}}^{\text{Ende}}$	$T_{\text{Liquid}}$
		$\alpha \rightarrow \alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma \rightarrow \gamma$	$\gamma \rightarrow \gamma+\delta$	$\delta+\gamma \rightarrow L+\delta+\gamma$	$L+\delta+\gamma \rightarrow L+\delta$	$L+\delta \rightarrow L$
Fe-C-Al	DSC kor (high Temp) peritektisch zwischen $c_A$ und $c_B$	754,0	nicht erkennbar	1425,3	1468,5	1470,9	1520,7
		753,0	nicht erkennbar	1418,9	1469,5	1470,6	1520,0
		752,6	nicht erkennbar	1421,4	1468,4	1470,2	1519,3
	Messung von jeweils drei neuen Proben	Mittelwert	753,2	-	1421,9	1468,8	1470,6
	STABW	0,7	-	3,2	0,6	0,4	0,7

Abbildung 7-8: Reproduzierbarkeit (=Wiederholpräzision) von DSC-Messungen.

Wie bereits bei den ermittelten Standardabweichungen in **Abbildung 7-8** dargestellt, hängt die zu erreichende Präzision und somit auch die Messgenauigkeit von der zu ermittelnden Phasenumwandlung ab. **Tabelle 7-3** gibt diesbezüglich einen Überblick über die zu erwartende Messgenauigkeiten der durchgeführten DSC-Messungen mit der STA409PG Luxx in Fe-C Systemen.

Tabelle 7-3: Zu erwartende Messgenauigkeiten von DSC-Messungen in Fe-C Systemen.

Umwandlung		zu erwartende Genauigkeit
Messung des Schmelzpunktes $T_m$ eines Kalibrierstandards (Au, Ag, Co...)		$\pm 0,3^\circ\text{C}$
$T_{\text{Curie}}$	$\rightarrow$ paramagnetisch	$\pm 3^\circ\text{C}$
$T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start}}$	$\alpha \rightarrow \alpha+\gamma$	$\pm 3^\circ\text{C}$
$T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Ende}}$	$\alpha+\gamma \rightarrow \gamma$	$\pm 6^\circ\text{C}$
$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$	$\gamma \rightarrow \gamma+\delta$	$\pm 6^\circ\text{C}$
$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Ende}}$	$\gamma+\delta \rightarrow \delta$	$\pm 6^\circ\text{C}$
$T_{\text{Solid}}$	$\delta \rightarrow L+\delta$ oder $\gamma \rightarrow L+\gamma$	$\pm 2^\circ\text{C}$
$T_{\text{Perit}}^{\text{Start}}$	$\delta+\gamma \rightarrow L+\delta+\gamma$	$\pm 2^\circ\text{C}$
$T_{\text{Perit}}^{\text{Start}}$	$L+\gamma \rightarrow L+\delta+\gamma$	$\pm 3^\circ\text{C}$
$T_{\text{Perit}}^{\text{Ende}}$	$L+\delta+\gamma \rightarrow L+\delta$	$\pm 2^\circ\text{C}$
$T_{\text{Liquid}}$	$L+\delta \rightarrow L$ oder $L+\gamma \rightarrow L$	$\pm 2^\circ\text{C}$

Die aufgelisteten zu erwartenden Genauigkeiten beziehen sich auf die Gesamtheit der Untersuchung. Ausgehend von der HFU-Legierungsherstellung, der chemischen Analyse, der DSC-Probenfertigung über das DSC Messsystem (jeweils ein neuer Tiegel, unterschiedliche DSC-Messsensoren und Temperaturjustierungen), sowie der händischen Auswertung und Korrekturrechnung des DSC-Messsignales. Die angegebenen Standardabweichungen ( $\pm$ ) basieren auf bisherigen Erfahrungswerten mit der entwickelten Methodik in dieser Arbeit und sind als Richtwert anzusehen. Die reine Wiederholpräzision von DSC-Messungen ist, wie in **Abbildung 7-8** dargestellt, deutlich besser. Dabei sind bei aufeinanderfolgenden Messungen derselben Messgröße unter denselben Messbedingungen Standardabweichungen zu erreichen, die der Hälfte jener von **Tabelle 7-3** entsprechen.

Die zu erwartenden Messgenauigkeiten hängen dabei maßgeblich von der zu untersuchenden Phasenumwandlung ab, wie auch in **Tabelle 7-3** ersichtlich. Die jeweilige Phasen-/Enthalpieänderung bestimmt die DSC-Signalausbildung, wie in **Kapitel 7.3** im Detail beschrieben. So lassen sich fest-fest Phasenumwandlungen, besonders deren Enden ( $\alpha+\gamma\rightarrow\gamma$  und  $\gamma+\delta\rightarrow\delta$ ), aufgrund der geringen Enthalpieänderung weniger genau bestimmen als fest-flüssig Umwandlungen, die ein sehr starkes DSC-Signal zeigen. Die Phasenumwandlungen in einem Stahl lassen sich also umso genauer und einfacher bestimmen, je „konzentrierter“ die zu messende Phasenumwandlung ist (= hohes  $\Delta H/\Delta T$ -Verhältnis).

Einen (indirekten) negativen Einfluss auf die Genauigkeit bei der Bestimmung der Umwandlungstemperaturen hat der Gehalt an unerwünschten Begleit- und Spurenelemente im Stahl. Höhere Konzentrationen an Schwefel, Phosphor und Bor führen zur Ausbildung von niedrig schmelzen Phasen, die in geringen Konzentrationen über einen sehr weiten Temperaturbereich vorliegen (= sehr niedriges  $\Delta H/\Delta T$ -Verhältnis). Dieses Phänomen verschlechtert maßgeblich die Genauigkeit bei der Bestimmung der Solidustemperatur, wie in **Abbildung 7-9** exemplarisch anhand eines hoch Bor-legierten Stahles dargestellt ist. Die DSC-Messung der Legierung Fe - 0,33%C - 0,32%Si - 1,29%Mn - 0,0145%B zeigt von  $\sim 1.340^{\circ}\text{C}$  bis  $1.440^{\circ}\text{C}$  ein sehr weit gestrecktest fest-flüssig Zweiphasengebiet. Die Detailansicht davon lässt einen Schmelzbeginn bei  $1.366,5^{\circ}\text{C}$  erahnen, wobei die Änderung im DSC-Signal nur minimal ist. Ein derartiges Verhalten unterscheidet sich deutlich von der Solidustemperatur von „reinen Laborlegierungen“, wie z.B. bei den Messungen des Fe-C-1%Si Systems, dargestellt in **Abbildung 6-31** und **Abbildung 6-36**. **Abbildung 7-10** zeigt von diesem Stahl ThermoCalc Berechnungen des Phasenanteils über die Temperatur mit und ohne Bor (Fe - 0,33%C - 0,32%Si - 1,29%Mn / 0,0145%B). Während ohne Bor die Solidustemp bei  $1445,9^{\circ}\text{C}$  ist, sinkt die Temperatur auf nur noch  $1134,5^{\circ}\text{C}$  bei einem Gehalt von 0,0145% Bor. Die durchgeführte DSC-Messung, deren Solidustemperatur sich ab bei  $1.366,5^{\circ}\text{C}$  zeigt, entspricht somit einen flüssig-Phasenanteil von  $\sim 1,5\%$  (sofern die ThermoCalc Berechnung

für diese Legierung stimmt). D.h. das fest-flüssig Auflösungsvermögen entspricht um die ~1,5% Phasenanteil. Dies ist durchaus ein realistischer Wert, zumal selbst der HT-XRD Methode, wie in **Kapitel 4.3.7** beschrieben, das Auflösungsvermögen 0,5-1% Phasenanteil beträgt. Diese Grenze beim Auflösungsverhalten ist eine deutliche Einschränkung, wenn es über einen weiten Temperaturbereich eine Phasenumwandlung zu untersuchen gibt. Dies trifft besonders zu, wenn geringe Anteile an niedrigschmelzenden Phasen oder über weitgestreckte Zweiphasen-Festkörpergebiete ( $\alpha+\gamma$  und  $\gamma+\delta$ ) vorliegen.

Basieren auf diesen Erkenntnissen sind für die Untersuchungen und den Aufbau von z.B. ternären u. quaternären Systemen geringste Gehalte an Spurenelementen (S, P und B) notwendig, um die Solidustemperatur exakt bestimmen zu können.

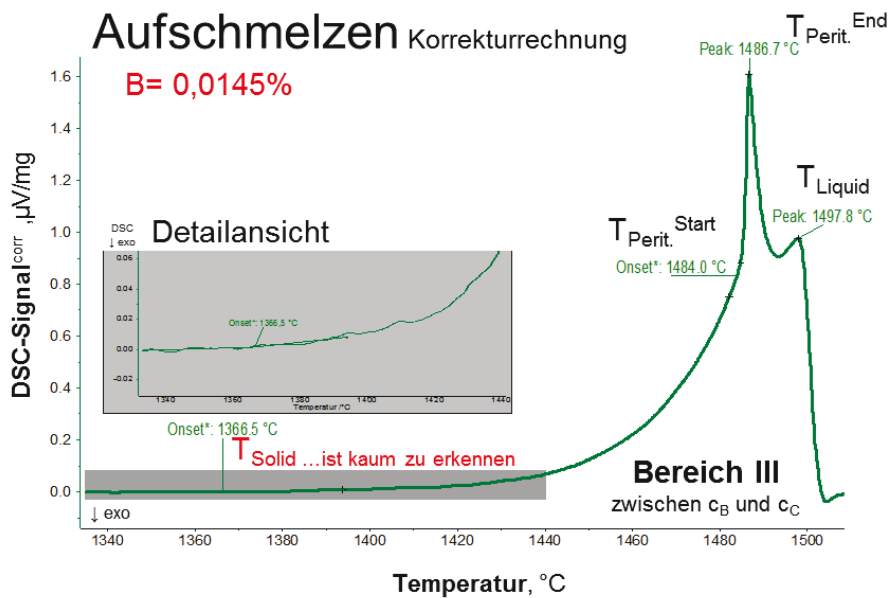


Abbildung 7-9: DSC-Messung eines hoch Bor-legierten Stahles.

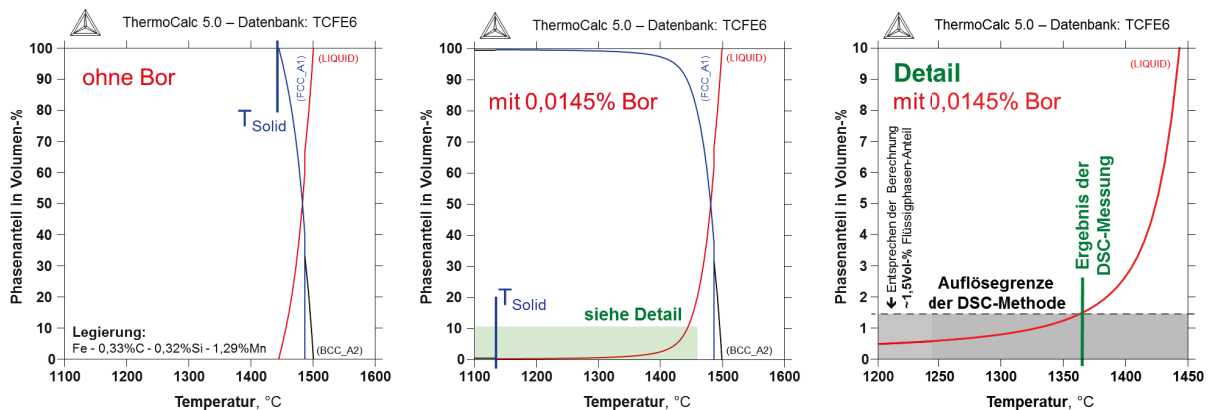


Abbildung 7-10: ThermoCalc-Berechnungsvariation eines hoch Bor-legierten Stahles.

### 7.3 DTA/DSC-Signalentstehung und deren Simulation

Die Grundsätze der DTA/DSC-Signalentstehung sind in **Kapitel 4.3.3** anhand des Aufschmelzens von Kobalt (=Phasenumwandlung 1. Ordnung) allgemeingültig beschrieben und in **Abbildung 4-17** visualisiert. Diese vereinfachte Darstellung beschreibt jedoch nicht die Signalentstehung von Legierungen (Multikomponentensysteme) und den Einfluss des Messsystems auf das Messsignal selbst. Wie bereits bei der Temperaturkalibrierung- und Justierung in **Kapitel 7.2** aufgezeigt, beeinflussen die Messbedingungen und Anlageneinstellungen sehr stark die Signalausbildung. So stellt die DSC-Kobalbmessung in **Abbildung 7-6** eindrucksvoll den Einfluss der Heizrate und der Probenmasse auf das DSC-Signal dar.

Eine Unterstützung zum Verständnis der Zusammenhänge zwischen den:

- thermophysikalischen Eigenschaften der zu messenden Probe (= Phasenumwandlungen und der Temperatur-Enthalpie -Verlauf),
- dem daraus entstehenden Messsignal in Abhängigkeit der Anlageneinstellungen,
- der Auswertung der gemessenen Phasenumwandlungen und
- der Ermittlung der Gleichgewichtsumwandlungstemperaturen

bietet die DTA/DSC-Simulation an. Ist eine derartige Simulation an die jeweiligen Messbedingung und Anlageneinstellung angepasst, so handelt es sich um ein sehr hilfreiches Werkzeug. So können die zu erwartenden Messsignale von unterschiedlichen Legierungen und deren Phasenumwandlungen berechnet werden. Dazu werden als Eingangsdaten ausschließlich die Temperatur-Enthalpie-Verläufe der zu berechnenden Legierungen benötigt. Auch können mit einer derartigen Simulation vereinfacht die Auswirkungen von Probenmassen- und Heizratenvariationen auf das zu erwartende Messsignal simuliert werden.

In dieser Arbeit wurde zur Simulation das Wärmestrom-Modell von Boettinger, W. J. *et al.* [143,224] verwendet, welches auf gewöhnlichen Differentialgleichungen basiert und numerisch zu lösen ist. Der entsprechende Code ist im Programm Mathematica realisiert und auf der NIST-Homepage (National Institute of Standards and Technology, USA) online gestellt [225]. **Abbildung 7-11** zeigt zusammengestellt den Aufbau des Modells, die wichtigsten Gleichungen und die in dieser Arbeit gewählten Parameter.

Komplexere DSC-Simulationen, die auch den Wärmefluss auf den DSC-Sensor zwischen Referenz und Probe, sowie den Einfluss der Probengeometrie und auch weitere Details beschreiben, sind in den folgenden Publikationen [226,227,228,229] veröffentlicht – wobei es sich dabei nur um eine beschränkte Auswahl von publizierten Modellen handelt.

## Wärmeflussmodell

**Wärmebilanz**

$$m_s \dot{H}_s = \frac{m_c C_P^C}{t_{s,C}} (T_C - T_S)$$

$$\dot{T}_C = \frac{1}{t_{s,C}} (T_S - T_C) + \frac{1}{t_{R,C}} (T_R - T_C)$$

$$\dot{T}_T = \frac{1}{t_{T,C}} (T_C - T_T) \quad T_R = T_0 + \alpha * t$$

### Eingabedaten

$\alpha$  = Heizrate in [K/s] (10 K/min = 0,166 K/s)

$m_s$  = Probenmasse = 50mg |  $H_s$  = Proben Enthalpie = von FactSage

$m_c$  = Tiegelmasse = 158mg |  $C_p^C$  = Tiegel Wärmekapazität = von  $Al_2O_3$

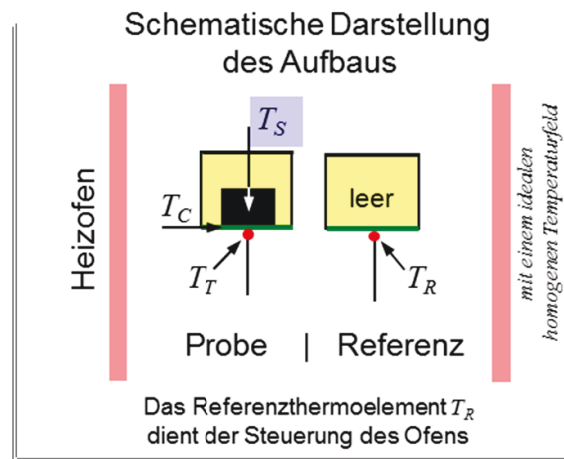
### Zeitkonstanten des Probensensors

charakteristische Reaktionszeiten für den Wärmefluss zwischen

$t_{s,C}$  = Metallprobe{S} und dem Tiegel{C} = **1,5 s**

$t_{T,C}$  = Tiegel{C} und dem Thermoelement{T} = **0,5 s**

$t_{R,C}$  = Referenzthermoelement{R} und dem Tiegel{C} wo die Probe ist = **5,0 s**

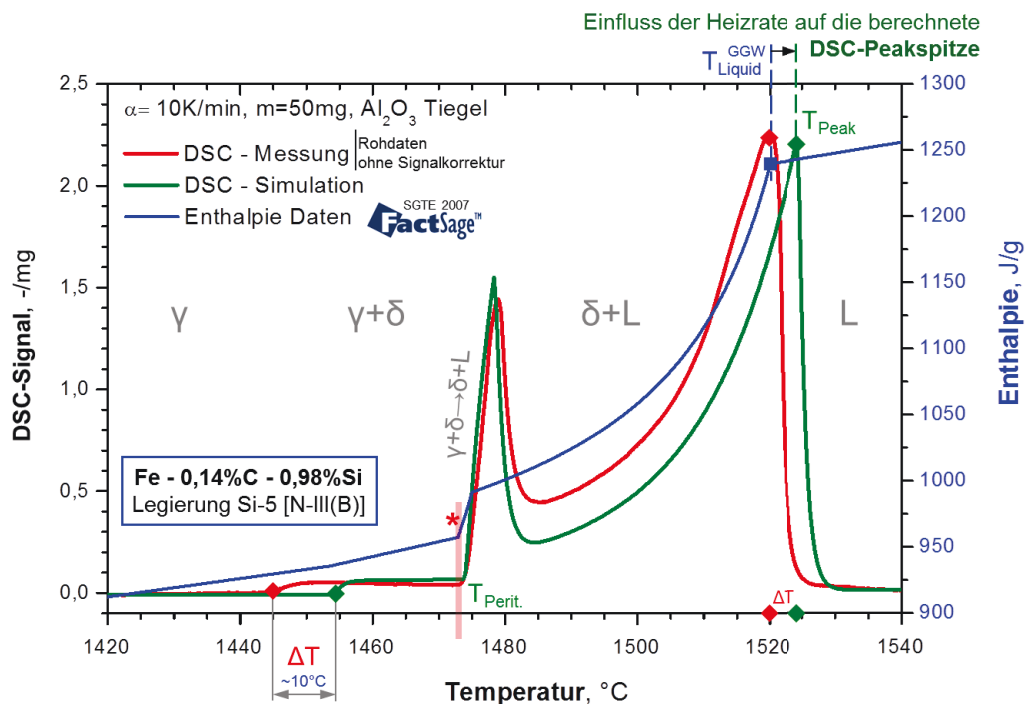


Beschreibt das Verhalten der Probe

$$\dot{H}_s = \frac{dH_s}{dt} = \frac{dH_s}{dT_s} \frac{dT_s}{dt} = H'(T_s) \dot{T}_s$$

FactSage™  
Temperatur-Enthalpie Daten [J/g pro 0,1°C]

Abbildung 7-11: Aufbau des adaptierten Simulationsmodells von Boettinger, W. J. et al. [143,224].



Hinweis: Es gibt Abweichungen bei den mittels FactSage[SGTE2007] berechneten Enthalpiedaten (= Eingangsdaten für die Simulation).

\* für dieses Diagramm wurden die Enthalpiedaten um +2,4°C verschoben, damit der gemessene und der simulierte peritektische Peak übereinanderliegen.

Abbildung 7-12: Vergleich zwischen Simulation und Messung der peritektischen Legierung Si-5.

**Abbildung 7-11** zeigt den Aufbau des adaptierten Simulationsmodells von Boettinger, W. J. *et al.* [144,223]. Dabei werden ausschließlich die Probe in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel und ein leerer Referenztiegel sowie deren beider Thermolemente betrachtet. Das Referenzthermolement  $T_R$  dient gleichzeitig für die Steuerung der Ofentemperatur und entspricht somit dieser. Die Temperatur-Enthalpie-Daten, die das Verhalten der Proben und somit die Phasenumwandlungen der Probe beschreiben, werden mittels FactSage oder ThermoCalc berechnet. Dabei handelt es sich jeweils um eine Gleichgewichtsberechnung der zu betrachteten Legierung, wobei die Temperatur-Enthalpie-Daten [J/g] in einem Intervall von mindestens  $0,1^\circ\text{C}$  ausgegeben werden. Weiters werden bei diesem Modell folgende Vereinfachungen getroffen:

- Es wird ausschließlich der Wärmefluss zwischen der Probe und dem Probentiegel, zwischen dem Probentiegel und dem Referenztiegel (= Ofentemperatur) sowie zwischen dem Probentiegel und dessen Thermolement betrachtet.
- Thermische Gradienten in Probe, Tiegel und den Thermolementen werden ignoriert.
- Die Enthalpie-Daten sind reine temperaturabhängige Gleichgewichtsdaten ohne Transformationskinetik.
- Die ermittelten Zeitkonstanten  $t_{S,C}$ ,  $t_{R,C}$ ,  $t_{T,C}$  gelten nur für dieses Gerätesetup und nur für den Hochtemperaturbereich. Eine allfällige Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten wird bei diesem Modell nicht berücksichtigt.

Die drei Zeitkonstanten  $t_{S,C}$ ,  $t_{R,C}$ ,  $t_{T,C}$  beschreiben die charakteristische Reaktionszeit für den Wärmefluss zwischen den entsprechenden Teilen. Dabei gilt, je geringer die Reaktionszeit ist, desto geringer ist der Anlageneinfluss auf die Messung und desto höher ist die Auflösung und somit die Qualität des Messgerätes. Bestimmt wurden die Zeitkonstanten anhand des Aufschmelzsignals von Kobalt, wobei der simulierte Aufschmelzpeak durch eine Variation der Zeitkonstanten so lange an die reale Messung angepasst wurde, bis eine entsprechend gute Übereinstimmung herrschte. Die für die Simulation verwendeten Temperatur-Enthalpie-Daten sind in **Abbildung 4-17** dargestellt, während **Abbildung 7-6** eine reale DSC-Kobaltmessung zeigen. Die so ermittelten Zeitkonstanten, für die  $t_{T,C}=0,5s < t_{S,C}=1,5s < t_{R,C}=5s$  gilt, wurden für die weiteren Simulationen verwendet.

Ändert sich die Anlagenkonfiguration und das Messsetup, bzw. der Aufbau des DSC-Sensors, sind auch die Zeitkonstanten jeweils neu zu bestimmen. So liegt bei diesem vereinfachten Modell der Unterschied zwischen der Simulation eines DTA- und DSC-Signales, ausschließlich in der Verwendung der jeweils individuell an die Anlage angepassten Zeitkonstanten. Bei einer DSC sind aufgrund des guten thermischen Kontaktes zwischen Probe / Tiegel / Probenträger / Thermolement, der geringe Proben- und Tiegelmassen, sowie dem wärmeleitenden DSC-Sensor aus dünnem Platinblech, die Zeitkonstanten gering. Im Gegensatz dazu können bei einer älteren DTA-Anlage die Zeitkonstanten bis zu 10x größer sein.

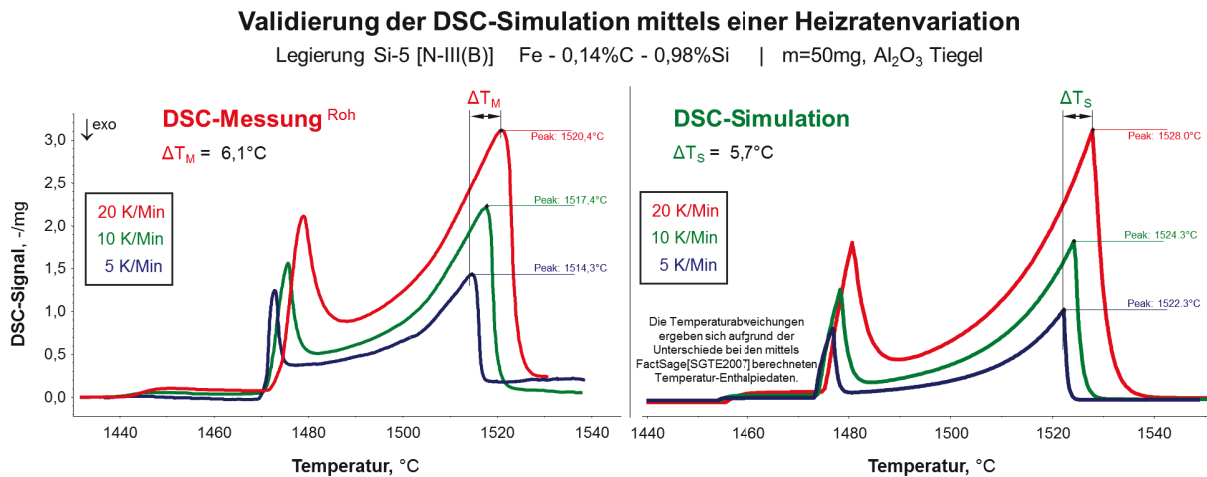
**Abbildung 7-12** zeigt den Vergleich zwischen Simulation und Messung der peritektischen Modelllegierung Si-5 (Fe – 0,14%C – 0,98%Si) sowie die für die Simulation verwendeten Temperatur-Enthalpie-Daten. Für die Ausgabe der Simulationsergebnisse wurde  $T_R$  auf der Abzisse und der Verlauf der Temperaturdifferenz  $\Delta T = (T_T - T_R)^{-1}$  auf der Ordinate aufgetragen. Die Gegenüberstellung der beiden DSC-Signale zeigt die gute Übereinstimmung des Signalverlaufs zwischen der realen Messung (Rohdaten ohne Signalkorrektur) und der Simulation. Der steile Peak bei Erreichen der peritektischen Temperatur ( $\gamma + \delta \rightarrow \delta + L$ ) ergibt sich durch den im Temperatur-Enthalpie-Verlauf auftretenden Enthalpiesprung.

Die in **Abbildung 7-12** erkennbaren Unterschiede zwischen der Messung und der Simulation ergeben sich durch Abweichungen in den thermodynamischen Eingangsdaten für die Simulation (FactSage[SGTE2007]). Um eine gute Übereinstimmung beim peritektische Peak zu erreichen, wurden für dieses Diagramm die gesamten Enthalpiedaten um  $+2,4^\circ\text{C}$  verschoben. Bei der  $\gamma \rightarrow \gamma + \delta$  Umwandlung und bei der Liquidustemperatur zeigen sich jedoch deutlich die Abweichungen aufgrund der fehlerhaften thermodynamischen Daten.

Deutlich ist in **Abbildung 7-12** der Einfluss der Heizrate (10K/min) auf die berechnete DSC-Peakspitze zu erkennen. Dieser zeigt sich durch den Temperaturunterschied zwischen der Liquidustemperatur  $T_{\text{Liquid}}^{\text{GGW}}$ , die sich als Knick im Temperatur-Enthalpie-Verlauf präsentiert, und der daraus berechneten Peakspitze  $T_{\text{Peak}}$ . Diese DSC-Simulation ist somit auch ein deutlicher Beweis, dass die Peakspitze NICHT der Gleichgewichtsliquidustemperatur entspricht. Diese Erkenntnis steht im Zusammenhang mit dem in **Abbildung 6-23** dargestellten Diagramm, welches anhand einer DTA-Messung eines peritektischen Stahles den starken Heizrateneinfluss auf die Peakspitze  $T_{\text{Peak}}$  aufzeigt.

Um die vorgestellten einfachen DSC-Simulation zu validieren und deren Potential aufzuzeigen, wird eine Heizratenvariation mit 5 - 10 - 20 K/Min auf die Signalausbildung der peritektischen Modelllegierung Si-5 betrachtet. **Abbildung 7-13** zeigt den Vergleich zwischen den realen DSC-Messungen und der durchgeführten DSC-Simulation. Auch wenn sich die Temperaturen aufgrund der Abweichungen bei den thermodynamischen Eingangsdaten etwas unterscheiden, kann der Heizrateneinfluss auf das DSC-Signal durch den Anstieg der Peakspitze mit zunehmender Heizrate sehr gut dargestellt werden. Zwischen der Messung mit 5 und 20 K/Min ist der Temperaturanstieg der Peakspitze bei der realen Messung  $6,1^\circ\text{C}$  und bei der DSC-Simulation  $5,7^\circ\text{C}$ . Diese sehr gute Übereinstimmung, die innerhalb der zu erwartende Messgenauigkeiten liegt, sowie die gute visuelle Übereinstimmung der gemessenen und berechneten DSC-Signalverlaufs, bestätigen die Richtigkeit des verwendeten DSC-Simulationsmodells.





**Abbildung 7-13:** Validierung der DSC-Simulation mittels einer Heizratenvariation der peritektischen Legierung Si-5.

### 7.3.1 Simulationen der Fe-C-Si Modelllegierungen

Im Folgenden werden mit der soeben beschriebenen DSC-Simulation die bei der DSC-Methodenentwicklung durchgeführten Messungen berechnet. Dazu werden die DSC-Signale der drei Modelllegierungen Si-3, Si-5 und Si-6, deren Messung in **Kapitel 6.4** beschrieben und in **Abbildung 6-31** dargestellt sind, simuliert. Als thermodynamischen Eingangsdaten für die Simulation wurden wiederum FactSage[SGTE2007] Berechnungen verwendet. Detaillierte experimentelle Untersuchungen der drei Modelllegierungen, die jeweils in den drei Legierungsbereichen links von  $c_A$ , zwischen  $c_A$  und  $c_B$ , sowie zwischen  $c_B$  und  $c_C$  liegen, sind in **Kapitel 6.5** zusammengestellt. Dort wird mittels kombinierten DSC und HT-LSCM Untersuchungen das Umwandlungsverhalten im Detail beschrieben.

In **Abbildung 7-14**, **Abbildung 7-15** und **Abbildung 7-16** sind für die Modelllegierung (Si-3, Si-5, Si-6) jeweils deren Lage im pseudo-binären Fe - C - 1%Si Phasendiagramm, die von den entsprechenden Legierungen berechneten Temperatur-Enthalpie-Daten und die daraus berechnete DSC-Simulation sowie als Vergleich die tatsächliche DSC-Messung zusammengestellt. Die DSC-Messungen wurden durchgeführt nach der in **Kapitel 6.4** durchgeführten Methodik, wobei die gleiche Probenmasse, Heizrate und das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegelgewicht für die DSC-Simulation verwendet wurden. Anhand dieser Gegenüberstellung lässt sich sehr gut der Zusammenhang zwischen den Temperatur-Enthalpie-Daten, deren Chartverlauf direkt mit dem DSC-Signal korrespondiert, erkennen.

So zeigt sich, dass die leichten Knickpunkte der  $\gamma \rightarrow \gamma + \delta \rightarrow \delta$  Phasenumwandlung im Temperatur-Enthalpie-Verlauf ebenfalls zu einem nur sehr schwachen DSC-Signal führen, wie bereits in den **Kapiteln 6.4** und **6.5** beschrieben.

Der Enthalpiesprung der peritektischen Phasenumwandlung im Bereich II ( $\gamma + \delta \rightarrow L + \gamma + \delta$ ) und im Bereich III ( $L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \delta$ ) ist jeweils mit einer dickeren roten Linie markiert und ist verantwortlich für die Ausbildung des sogenannten „peritektischen Peaks“ im DSC-Signal. Bei reinen binären Systemen (Fe-C, oder Fe-Ni...) ist beim Erreichen der Peritektikalen der Enthalpiesprung senkrecht und entspricht vollständig einer Phasenumwandlung 1. Ordnung. Diese Situation ist auch in **Abbildung 4-17** anhand der Entstehung eines DTA/DSC-Messsignals des Reinstoffes Kobalt visualisiert. Dieser thermodynamische Zusammenhang ist auch der Grund, warum der charakteristische „peritektischen Peak“ von seinem Aufbau und dem starken Anstieg der Peakflanke jenen der Kalibrierungsmetallen (Au, Ag, Ni, Co...) entspricht, wie die DSC-Kobaltmessung in **Abbildung 7-6** zeigt.

Bei Multikomponentenlegierungen, wie jener des Fe - C - 1%Si Systems, kommt es hingegen zur Ausbildung eines peritektischen 3-Phasenraumes ( $L + \gamma + \delta$ ). Dabei handelt es sich auch um keine reine Phasenumwandlung 1. Ordnung mehr. Dieser zeigt sich dadurch, dass der Enthalpiesprung der peritektischen Phasenumwandlung keine senkrechte Gerade, sondern leicht geneigt ist, wie die dicke rote Linie in **Abbildung 7-15** und **Abbildung 7-16** zeigt. Demzufolge entspricht der Beginn dieser Geraden  $T_{\text{Perit}}^{\text{Start}}$  und dessen Ende  $T_{\text{Perit}}^{\text{End}}$ . Die Peakspitze dieser Umwandlung im DSC-Signal wird durch das Messsystem beeinflusst und entspricht somit auch nicht direkt der Gleichgewichtstemperatur  $T_{\text{Perit}}^{\text{End}}$ .

Der Bereich des vollständige Auschmelzens ( $L + \delta \rightarrow L$  oder  $L + \gamma \rightarrow L$ ) zeigt sowohl im Temperatur-Enthalpie-Verlauf, wie auch im DSC-Signal jeweils einen gekrümmten Verlauf, was typisch ist für binäre und Multikomponentensysteme bei der Ausbildung eines Zweiphasengebietes. Bei Legierungen im Bereich II (zwischen  $c_A$  und  $c_B$ ) und im Bereich III (zwischen  $c_B$  und  $c_C$ ) überschneidet sich das Ausklingen [ $e^{(-t/\tau)}$ ] des jeweiligen peritektischen Peaks mit dem folgenden Auschmelzen ( $L + \delta \rightarrow L$ ). Diese Überschneidung hat jedoch keinen Einfluss auf die eigentliche Messung und die Bestimmung der Phasenumwandlungen. Auch hängt die Ausbildung dieses „Durchhängers / Tiefpunkts“ zwischen den beiden Peakspitzen sehr stark von dem Messsystem und dessen Zeitkonstanten ab.

Das Verständnis des Zusammenhangs zwischen der Entstehung des DSC-Signals, der Temperatur-Enthalpie-Daten und dem Phasendiagramm ist essentiell, um DSC-Messungen richtig zu interpretieren und auszuwerten. Die eingetragenen Markierungen ( $\blacktriangle \blacktriangledown \bullet \blacksquare$ ) zeigen in allen Diagrammen die jeweiligen Phasenumwandlungen an, wobei die schwarzen Markierungen direkt die Gleichgewichtsumwandlungstemperaturen darstellen.

Dies trifft für alle Festkörperphasenumwandlungen zu, sowie für  $T_{\text{Solid}}$  ( $\delta \rightarrow L+\delta$  oder  $\gamma \rightarrow L+\gamma$ ) und für  $T_{\text{Perit}}^{\text{Start}}$  ( $\gamma+\delta \rightarrow L+\gamma+\delta$ ). Die grauen Markierungen in den DSC-Signalen hingegen zeigen jene Punkte an, die durch das Messsystem beeinflusst sind und nicht der Gleichgewichtstemperatur entsprechen. Das ist in allen Legierungsbereichen jeweils  $T_{\text{Liquid}}$  ( $L+\delta \rightarrow L$  oder  $L+\gamma \rightarrow L$ ), in den Bereichen II und III  $T_{\text{Perit}}^{\text{End}}$  ( $L+\gamma+\delta \rightarrow L+\delta$ ) und noch im Bereich III  $T_{\text{Perit}}^{\text{Start}}$  ( $L+\gamma \rightarrow L+\gamma+\delta$ ). Diese Phasenumwandlungen können aus dem DSC-Signal nicht direkt ausgewertet werden, sondern benötigen zur Bestimmung der Gleichgewichtsumwandlungstemperaturen zuerst eine Signalkorrektur, wie in **Kapitel 7.4** beschrieben.

Die praktische Auswertung der DSC-Messsignale zur Bestimmung aller Phasenumwandlungen in Stählen und die Bedienung der Analysesoftware (NETZSCH Proteus Thermal Analysis) ist detailliert in **Anhang B, Kapitel 3.3** beschrieben.

Die Betrachtungen zur Modelllegierung Si-3 (Fe – 0,08%C – 0,99%Si) die im Bereich I, links von  $c_A$  liegt, sind in **Abbildung 7-14** dargestellt. Die entsprechenden DSC + HT-LSCM Untersuchungen und die Gefügeinterpretation ist in **Abbildung 6-34** visualisiert und im **Kapitel 6.5** beschrieben. Die leichte Aufwölbung des DSC-Signals unmittelbar beim Beginn des Aufschmelzens ist ein Artefakt der Messung.

**Abbildung 7-15** und **Abbildung 6-35** zeigen die Untersuchungen der Modelllegierung Si-5 (Fe – 0,14%C – 0,98%Si), die im Bereich II, zwischen  $c_A$  und  $c_B$  liegt. Diese Legierung wurde auch zur Methodenentwicklung der DSC-Simulation verwendet, wie in **Abbildung 7-12** und **Abbildung 7-13** dargestellt.

**Abbildung 7-16** und **Abbildung 6-36** stellen die Untersuchungen der Modelllegierung Si-6 (Fe – 0,14%C – 0,98%Si) dar, die im Bereich III, zwischen  $c_B$  und  $c_C$  liegt. Bei dieser Legierung zeigt sich deutlich ein Unterschied von 10,4°C zwischen der gemessenen und berechneten Solidustemperatur im DSC-Signal. Diese Differenz ergibt sich aufgrund einer fehlerhaften Abweichung in der SGTE2007 Datenbank.

Zusammengefasst lässt sich festhalten, dass die DSC-Simulation mit dem adaptierten Modell von Boettinger, W. J. *et al.* [144,223] eine sehr hilfreiche Methode ist, um die DSC-Signalentstehung besser zu verstehen und richtig zu interpretieren. Auch lässt sich mit dieser Methode gut abschätzen, ob Festkörperphasenumwandlungen, die nur eine geringe Enthalpieänderung aufweisen, überhaupt mit der DSC-Methode messbar sind. Dies trifft z.B. bei höher Si-legierten Stählen auf, deren  $\gamma \rightarrow \delta + \gamma \rightarrow \delta$  Umwandlungen sich über mehrere hundert °C erstrecken und auch in der DSC-Simulation nur ein minimales Signal zeigen. Zu beachten ist, dass, wie in **Abbildung 7-16** aufgezeigt, jede DSC-Simulation nur so gut ist, wie die thermodynamischen Daten der verwendeten Datenbank.

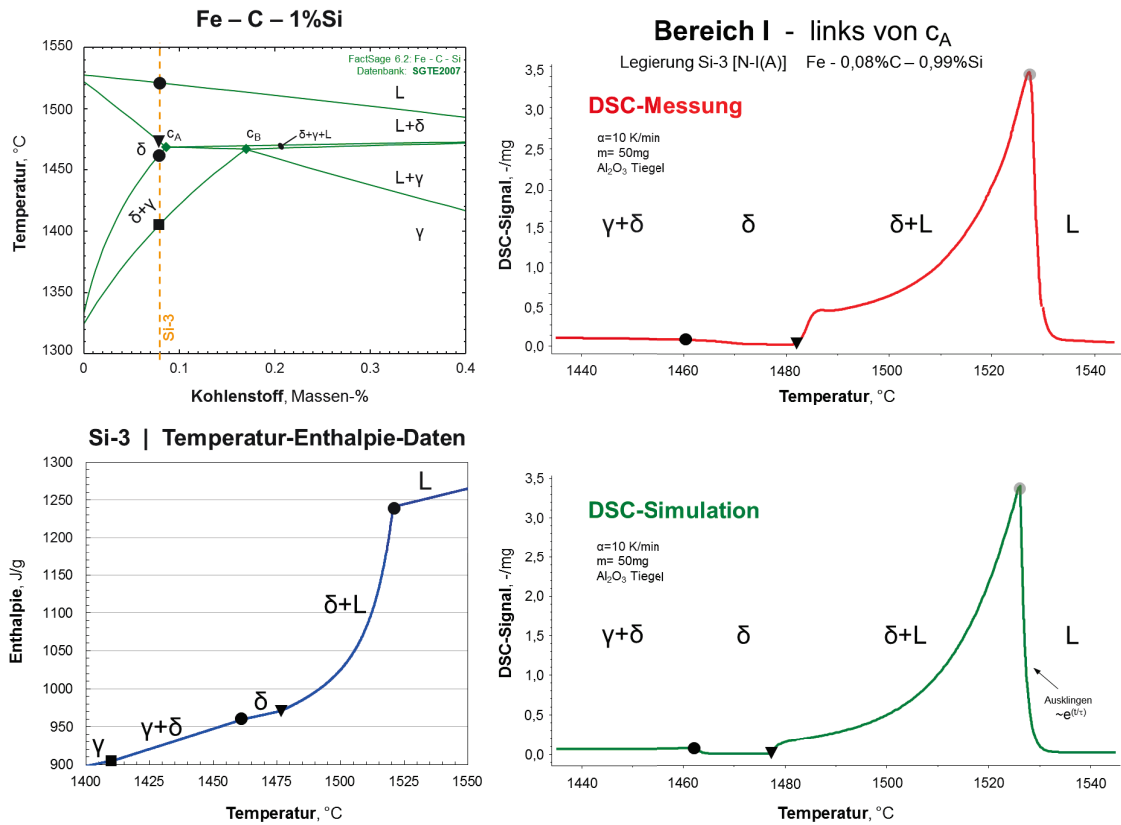


Abbildung 7-14: DSC-Messung, -Simulation und Thermodynamik von der Legierung Si-3.

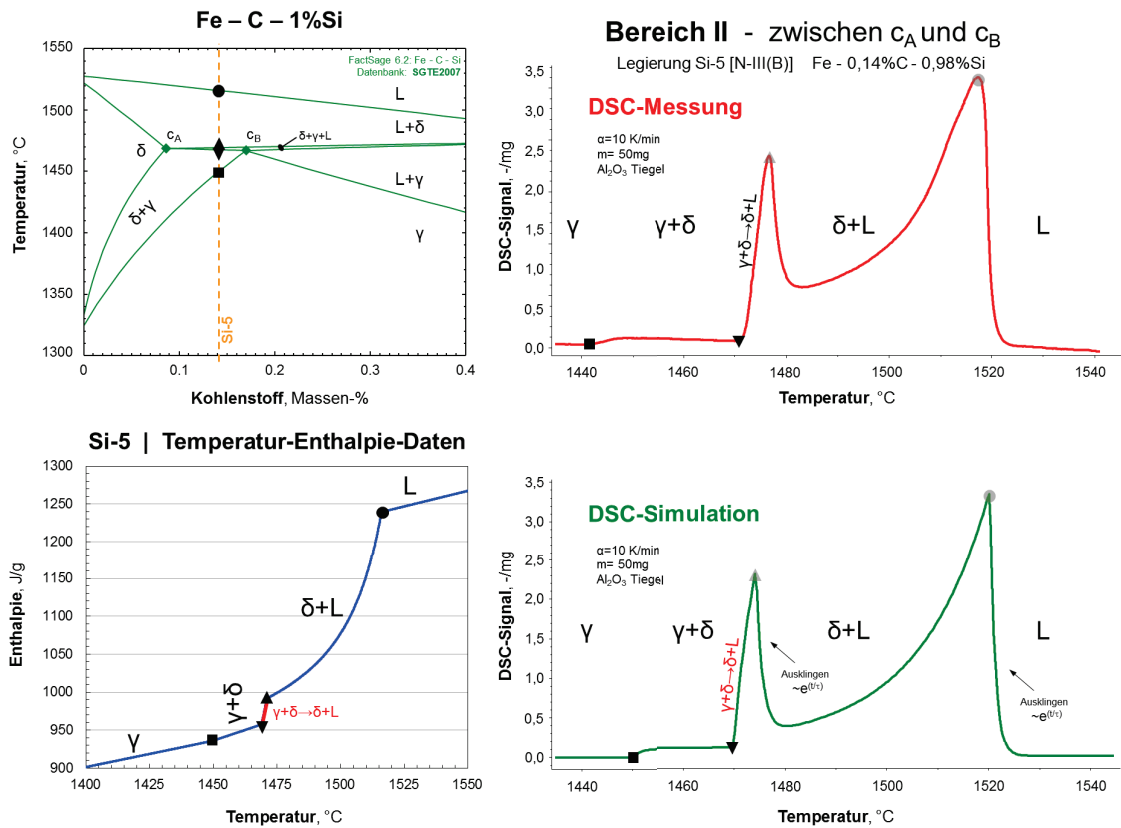


Abbildung 7-15: DSC-Messung, -Simulation und Thermodynamik von der Legierung Si-5.

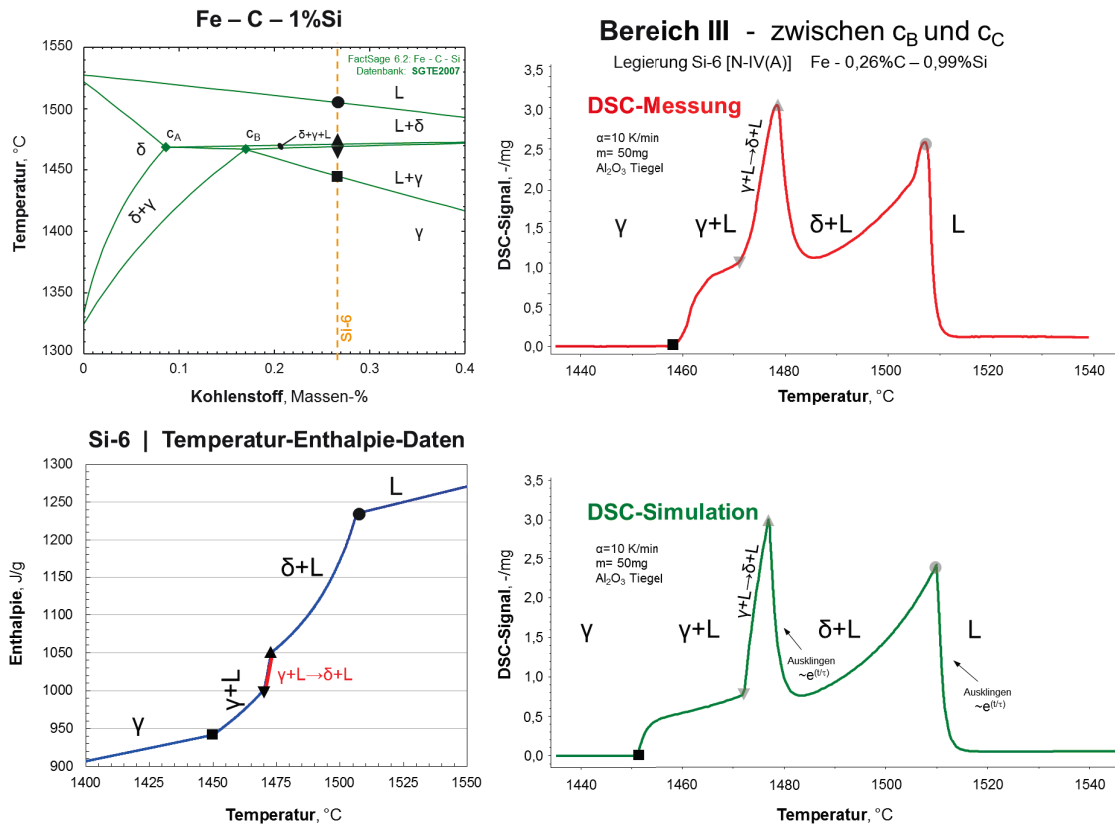


Abbildung 7-16: DSC-Messung, -Simulation und Thermodynamik von der Legierung Si-6.

### 7.3.2 Simulation von Probenmassen- und Heizratenvariationen

Die gewählte Probenmasse und Heizrate sind die wichtigsten Einflussgrößen auf die Signalentstehung und die DSC-Messauflösung. Die Auflösung einer DSC beschreibt deren Fähigkeit eine Phasenumwandlung zu messen, sowie zwei in der Temperatur eng aufeinanderfolgende Phasenumwandlungen zu trennen. Um ein entsprechendes Messsignal zu erhalten, welches deutlich über der Auflösungsgrenze liegt, sind je nach Messsystem eine gewisse Mindestprobenmasse und -heizrate notwendig. Jedoch wird das DSC-Messsignal umso mehr negativ beeinflusst, je größer Probenmasse und Heizrate und somit auch der Trägheitseinfluss auf die Messung sind.

So zeigt **Abbildung 7-6** eine zur Temperaturkalibrierung durchgeführte DSC-Kobaltmessung mit unterschiedlichen Heizraten (5-10-15 K/min) und Probenmassen (11 u. 58mg) und **Abbildung 7-13** zeigt eine Heizratenvariation der peritektischen Modelllegierung Si-5.

Im Rahmen der DSC-Methodenentwicklung in **Kapitel 6.4** wurden 50mg und 10 K/min als ideale Kombination für alle Messungen in dieser Arbeit festgelegt. Diese Auswahl ist jedoch

nur zutreffend für DSC-Messungen von Stählen im Hochtemperaturbereich mit einer Netzsch STA409PG. Für die Verwendung von anderen Anlagen und Fragestellungen (z.B. Aluminiumlegierungen, oder auch Festkörperumwandlungen in Sonderstählen) kann die ideale Kombination von Probenmasse und Heizrate bei anderen Werten liegen.

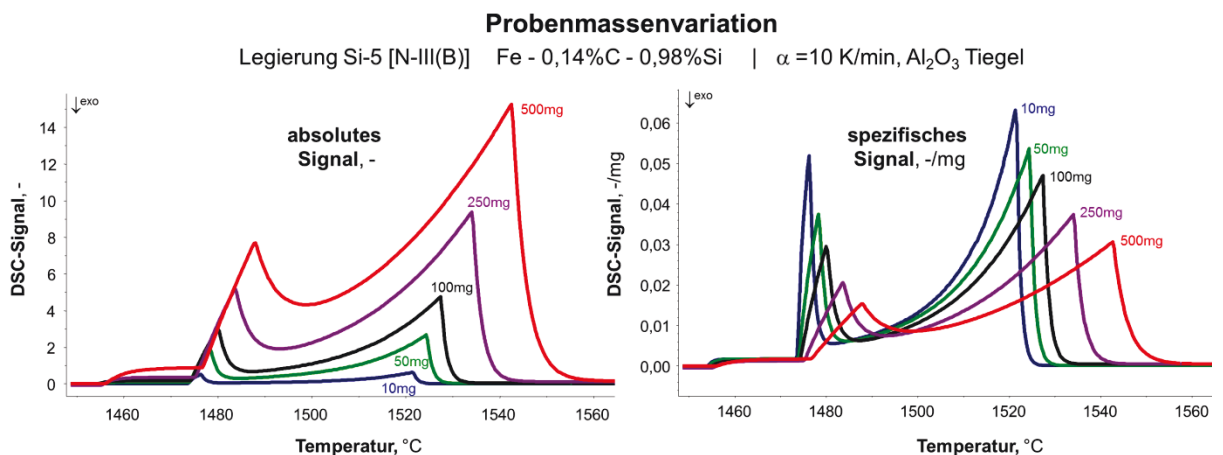
Um den Zusammenhang von Probenmasse und Heizrate auf das DSC-Signal besser zu verstehen, wurden gezielte DSC-Simulationen von Parametervariationen durchgeführt. Dabei wurden für die DSC-Simulation immer die gleichen Parameter wie in **Abbildung 7-11** verwendet. Dies ist insofern eine Vereinfachung, da genaugenommen auch die drei Zeitkonstanten  $t_{S,C}$ ,  $t_{R,C}$ ,  $t_{T,C}$  von der Heizrate und der Probenmasse abhängig sind.

**Abbildung 7-13** zeigt eine Heizratenvariation der peritektischen Legierung Si-5 bei jeweils 50mg Probenmasse. Dabei ist deutlich ersichtlich, dass mit zunehmender Heizrate die Signalstärke sowie die Verschiebung zu höheren Peaktemperaturen stark ansteigen. Jedoch ist auch ersichtlich, dass der Bereich („Tiefpunkt“) zwischen den beiden Peakspitzen mit zunehmenden Heizraten in Relation zu den Peakspitzen geringer wird, da bei höheren Heizraten weniger Zeit zum Ausklingen [ $e^{(-t/\tau)}$ ] des peritektischen Peaks zur Verfügung steht. So führt zwar eine höhere Heizrate zu einem stärkeren DSC-Signal, welches leichter zu messen ist, jedoch steigt auch die Gefahr der Peaküberlappung, was besonders bei Phasenumwandlungen zutrifft, die in einem engen Temperaturinverall zusammenliegen. D.h. eine höhere Heizrate erhöht die Signalstärke, wobei dadurch umgekehrt die Signalschärfe abnimmt.

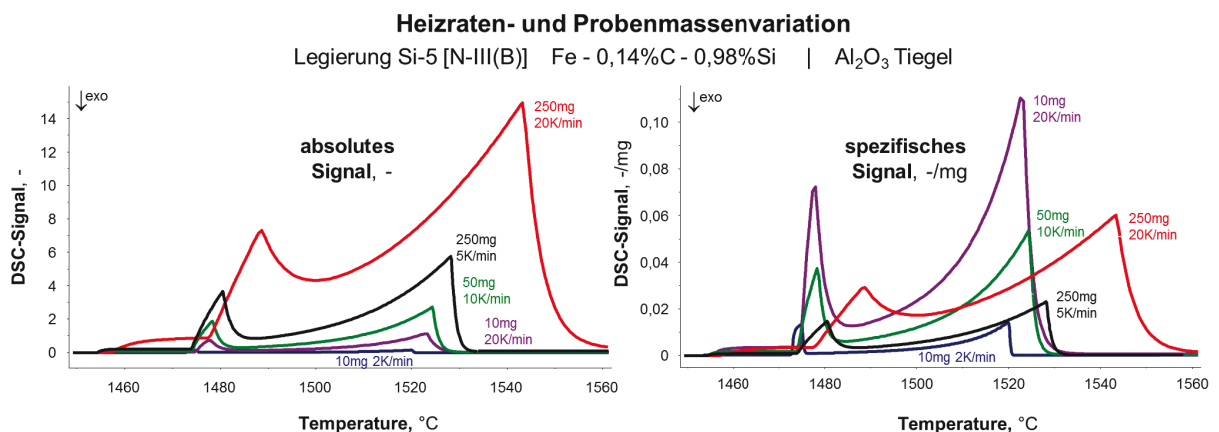
Die Auswirkung einer Probenmassenvariation bei jeweils 10K/min Heizrate ist anhand einer DSC-Simulation in **Abbildung 7-17** visualisiert. Auf der linken Seite ist der Einfluss einer Probenmassenvariation (10mg bis 500mg) auf das absolute DSC-Signal ( $\mu\text{V}$ , bzw. entsprechendes  $\Delta T$ ) aufgetragen. Dabei zeigt sich ein starker Anstieg des DSC-Signales mit größer werdender Probenmasse und gleich wie bei der Heizratenvariation auch eine Verschiebung zu höheren Peaktemperaturen sowie eine deutliche Abnahme der Signalschärfe. Der Einfluss der Probenmasse auf die Signalschärfe ist auf der rechten Seite von **Abbildung 7-17** visualisiert, bei der jeweils das spezifische DSC-Signal aufgetragen ist. Die Verwendung des spezifischen DSC-Signals ( $\mu\text{V}/\text{mg}$ ) ist die typische Form der Darstellung aller DSC-Messungen (sowohl in dieser Arbeit, wie auch in der Literatur). Dabei zeigt sich eindeutig, wie die Signalschärfe mit zunehmender Probenmasse stark abnimmt (wobei im Extremfall bei Proben  $\gg 1\text{g}$  ein separater peritektische Peak überhaupt nicht mehr zu erkennen wäre). Andererseits ist wiederum eine gewisse Probenmasse notwendig, um überhaupt Phasenumwandlungen mit einem niedrigen  $\Delta H/\Delta T$ -Verhältnis messen zu können. So zeigt links in **Abbildung 7-17** die 500mg Probe absolut gesehen das stärkste DSC-Signal bei der  $\gamma \rightarrow \gamma + \delta$  Umwandlung, während dies bei der 10mg Probe überhaupt nicht erkennbar ist.

D.h., gleich wie bei einer Erhöhung der Heizrate, führt eine größere Probenmasse zu einem stärkeren DSC-Signal, wobei dadurch entgegengesetzt die Signalschärfe abnimmt. Bei Proben >250mg kommt stark der Trägheitseinfluss zur Geltung, der sich sehr negativ auf die Signalschärfe auswirkt.

Eine Darstellung von unterschiedlichen Heizraten- und Probenmassenvariationen ist in **Abbildung 7-18** visualisiert. Ziel dieser Simulation ist es, auch einmal die Auswirkung von „nicht sinnvollen Kombinationen“ darzustellen. So ist bei 10mg und 2K/min schlicht und einfach das zu erwartende DSC-Signal zu schwach um einen messbaren Effekt zu erzielen, auch wenn das spezifische Signal aufgrund der hohen Signalschärfe einen vollständig separaten peritektischen Peak aufzeigt. Bei der Kombination 250mg und 20K/min ist das zu erwartende DSC-Signal sehr stark, jedoch ist die Signalschärfe aufgrund des starken Trägheitseinflusses sehr schlecht. So würde bei einer Legierung, die sehr nahe bei den Punkten  $c_A$ ,  $c_B$  oder  $c_C$  liegt, nicht festgestellt werden können, ob noch ein peritektischer Peak auftritt oder nicht.



**Abbildung 7-17:** DSC-Simulation einer Probenmassenvariation der peritektischen Legierung Si-5.



**Abbildung 7-18:** DSC-Simulation einer Heizraten- und Probenmassenvariation der peritektischen Legierung Si-5.

Die Zusammenstellung in **Abbildung 7-18** zeigt auch auf, dass die in dieser Arbeit verwendete Probenmasse von 50mg mit einer Heizrate von 10K/min eine hohe Signalschärfe bei einer ausreichenden Signalstärke kombiniert. Somit ist diese Auswahl eine ideale Kombination für die Messung aller Hochtemperaturphasenumwandlungen in Stählen mit nur einer DSC-Messung. Aufgrund der hohen Messauflösung von selbst geringen DSC-Signalen und der geringen Zeitkonstanten des verwendeten DSC-Messensors, der in **Abbildung 4-25** dargestellt ist, kann diese relativ geringe Probenmasse von 50mg verwendet werden. Bei der Verwendung eines DTA-Messensors, wie in **Abbildung 4-16** dargestellt, ist hingegen die Verwendung einer 100mg Probe zu empfehlen.

Trotzdem ist die jeweils gewählte Kombination von Probenmasse und Heizrate immer ein Kompromiss, wie auch schon bei der Methodenentwicklung in **Kapitel 6.4** beschrieben. So ist für die Untersuchung von schwierig zu messenden Festkörperumwandlungen mit einem niedrigen  $\Delta H/\Delta T$ -Verhältnis z.B. ein  $\gamma \rightarrow \delta + \gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung, die sich über mehrere hundert °C erstreckt, die optionale Verwendung von 250mg Proben zu empfehlen, um diese niedrig-energetischen Phasenumwandlung besser aufzulösen.

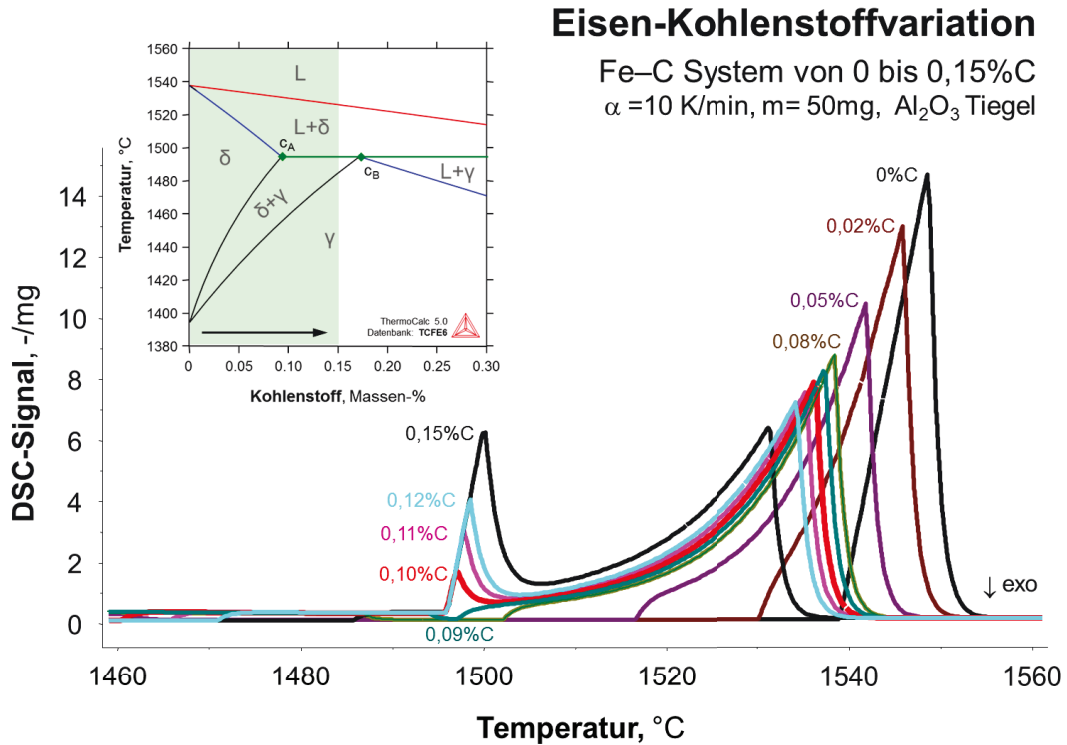
So macht es auch durchaus Sinn, bei ausgewählten Fragestellungen eine Legierung mit zwei unterschiedlichen Kombinationen von Probenmassen und Heizraten zu untersuchen. Für diesen Fall ist die in **Kapitel 7.4** beschriebene Signalkorrektur jeweils an die verwendeten Parameter anzupassen. Um das Zusammenspiel von Probenmasse und Heizrate besser zu verstehen und die Auswirkung auf das zu erwartende DSC-Signal vorab zu betrachten, ist die vorgestellte DSC-Simulation ein sehr nützliches Werkzeug.

### 7.3.3 Simulationen einer Kohlenstoffvariation im Fe-C System

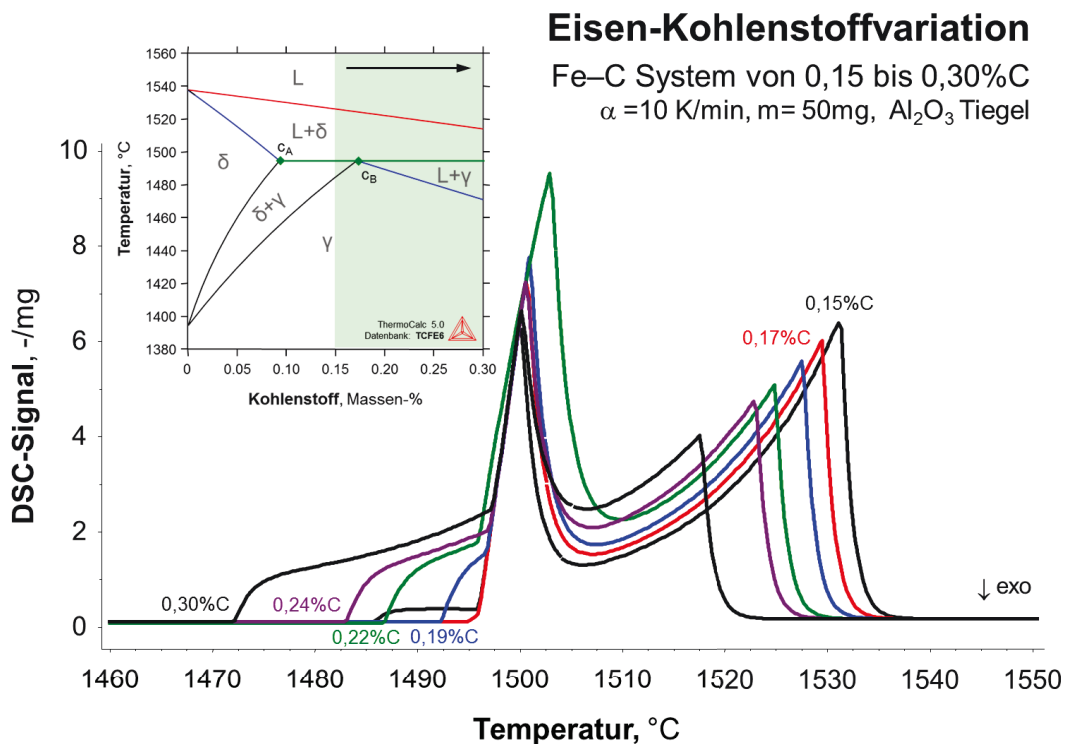
Die Veränderung des zu erwartenden DSC-Signals bei einer Kohlenstoffvariation im binären Fe-C System ist in **Abbildung 7-19** und **Abbildung 7-20** dargestellt. Für diese DSC-Simulation wurden die Parameter von **Abbildung 7-11** verwendet, mit denen auch die in **Kapitel 7.3.1** beschriebene Simulationen der Fe-C-Si Modelllegierungen durchgeführt wurden. Da das verwendete DSC-Simulationsmodell bei den untersuchten Modelllegierungen eine sehr gute Übereinstimmung mit den realen Messungen zeigte, ist davon auszugehen, dass auch die folgenden Simulationen der binären Fe-C Legierungen realistisch erfolgen. Im Vergleich zu den vorherigen DSC-Simulationen wurden für diese Berechnungen die Enthalpie-Temperaturdaten mit dem Programm ThermoCalc [TCFE6] berechnet, da bei



der TCFE6-Datenbank die thermodynamische Beschreibung des Fe-C System etwas besser ist. Die verwendeten Werte für die charakteristischen Punkten  $c_A$ ,  $c_B$ ,  $c_C$  und  $T_{Perit.}$  sind in **Tabelle 2-6** zusammengestellt.



**Abbildung 7-19:** DSC-Simulation einer Eisen-Kohlenstoffvariation von 0 bis 0,15%C.



**Abbildung 7-20:** DSC-Simulation einer Eisen-Kohlenstoffvariation von 0,15 bis 0,30%C.

Die DSC-Simulation zeigt deutlich den Einfluss der Kohlenstoffhöhung auf das Fe-C System. So nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt die Peakspitze des Liquiduspeaks kontinuierlich ab, sowohl von der Temperatur als auch von der Peakhöhe, da sich die Schmelzwärme auf ein immer weiteres fest-flüssig Zweiphasengebiet verteilt. In einem viel stärkeren Ausmaß als die Peakspitze wandert auch der Peakbeginn (Onset) zu tieferen Temperaturen und auch die Peakflanke des Aufschmelzpeaks wird mit steigendem Kohlenstoffgehalt immer rundlicher, was für ein weiteres fest-flüssig Zweiphasengebiet typisch ist (= Bereich I).

Beim einem Kohlenstoffgehalt  $> c_A$  bildet sich beim Erreichen der peritektischen Temperatur von  $1494,6^\circ\text{C}$  ein separater steiler peritektischer Peak aus, dessen Peakhöhe mit steigendem Kohlenstoffgehalt ansteigt (= Bereich II). Die Unterscheidung einer Legierung unmittelbar links/rechts von  $c_A$  ist im Detail in **Abbildung 7-21** dargestellt. Dabei zeigt sich, die hohe Sensitivität der DSC-Methode, um kleinste Kohlenstoffunterschiede und peritektische Legierungen zwischen  $c_A$  und  $c_B$  zu erkennen. DSC-Messung von zwei Fe-C Legierungen mit  $0,087\%C$  und  $0,108\%C$  sind in **Abbildung 8-2** dargestellt und zeigen ebenfalls einen deutlichen Unterschied zwischen links/rechts von  $c_A$ . Diese praktischen Messungen bestätigen auch eine sehr gute Übereinstimmung mit der TCFE6-Datenbank, wobei nähere Details im **Anhang H** beschrieben sind.

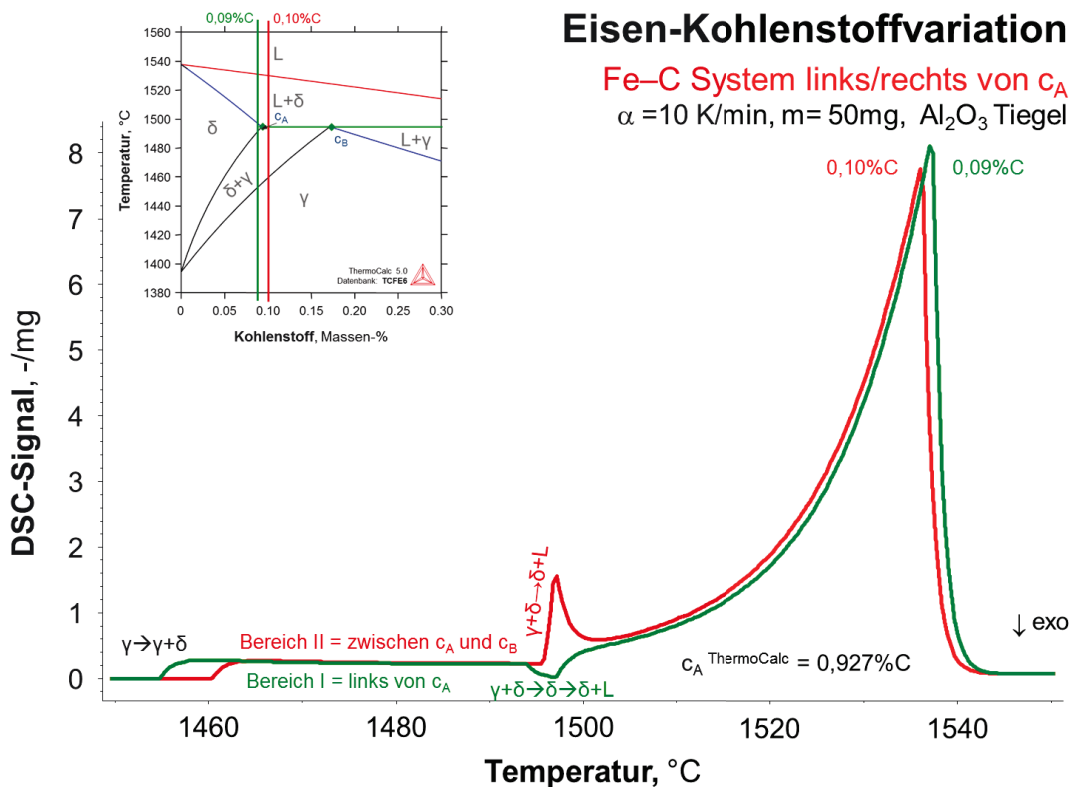
Wird bei einem weiter steigenden Kohlenstoffgehalt der Punkt  $c_B$  überschritten, so zeigt das DSC-Signal ein Aufschmelzen vor dem peritektischen Peak (= Bereich III). Der Peakbeginn des peritektischen Peaks bleibt hingegen unabhängig vom Kohlenstoffgehalt immer bei der gleichen Temperatur. Die Situation links/rechts von  $c_B$  ist im Detail in **Abbildung 7-22** dargestellt. Dabei zeigt sich links  $c_B$  noch ein  $\gamma \rightarrow \gamma + \delta$  Umwandlung, während rechts von  $c_B$  bereits ein Aufschmelzen  $\gamma \rightarrow \gamma + L$  stattfindet. Der peritektische Peak hingegen ist in beiden Fällen vorhanden und auch fast gleich groß.

Rechts von  $c_B$  wird mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt das fest-flüssig Zweiphasengebiet sehr weit und somit nimmt auch die Peakhöhe des peritektischen Peaks wieder ab, da sich die Phasenanteile und somit die Umwandlungsenthalpien anders verteilen. Die Ausbildung des peritektischen Peaks, d.h. der Anstieg der Peakflanke, die Höhe und auch das Ausklingen hängen dabei sehr stark von den verwendeten Parametern ab (sowohl bei DSC-Messungen, als auch bei der DSC-Simulation). Somit kann man ohne das Messsystem und das entsprechende Phasendiagramm exakt zu kennen, nur anhand der Ausbildung des peritektischen Peaks einer einzelnen Legierung, nicht auf die genaue Lage hinsichtlich der Entfernung von  $c_B$  schließen.

Die vorgestellte DSC-Simulationen einer Kohlenstoffvariation im Fe-C System zeigt deutlich auf, dass jede Legierungsposition ein charakteristisches DSC-Signal zeigt, an dem die

Phasenabfolgen (Bereich I bis IV, wie in **Tabelle 2-4**) eindeutig erkannt werden können. Somit können vollständige Phasendiagramme nur mittels DSC-Messungen ohne die Verwendung einer zweiten Methode aufgebaut werden. Zu beachten ist dabei, dass der Legierungsbereich links/rechts von  $c_A$  etwas besser aufgelöst werden kann, als wie links/rechts von  $c_B$ . Grund dafür sind die Gegebenheiten des Fe-C Phasendiagramms. So lässt sich links/rechts von  $c_A$ , wie in **Abbildung 7-21** dargestellt, eindeutig anhand des peritektischen Peaks unterscheiden, und es lassen sich Legierungsunterschiede  $< 0,01\%C$  leicht auflösen.

Legierungen links/rechts von  $c_B$  weisen hingegen beide einen peritektischen Peak auf, wie in **Abbildung 7-22** aufgezeigt und unterscheiden sich nur anhand der  $\gamma \rightarrow \gamma + \delta$  oder  $\gamma \rightarrow \gamma + L$  Umwandlung vor dem peritektischen Peak. Da diese beiden Umwandlungen, besonders die  $\gamma \rightarrow \gamma + \delta$  Umwandlung, aufgrund der geringen Enthalpieänderung nur ein sehr schwaches DSC-Signal zeigen, ist es etwas schwieriger, Legierungen die sehr nahe bei  $c_B$  sind, sicher zu unterscheiden. Demzufolge lassen sich Legierungen links/rechts von  $c_B$  mit Legierungsunterschiede  $> 0,015\%C$  auflösen. Zu beachten gilt, dass bei Multikomponentenlegierungen aufgrund der Öffnung des peritektischen 3-Phasenraumes ( $\gamma + \delta + L$ ) es zu einer geringen Reduzierung der Auslösbarkeit der Legierungsbereiche links/rechts von  $c_A$  und  $c_B$  kommt.



**Abbildung 7-21:** DSC-Simulation einer Eisen-Kohlenstoffvariation links/rechts von  $c_A$ .

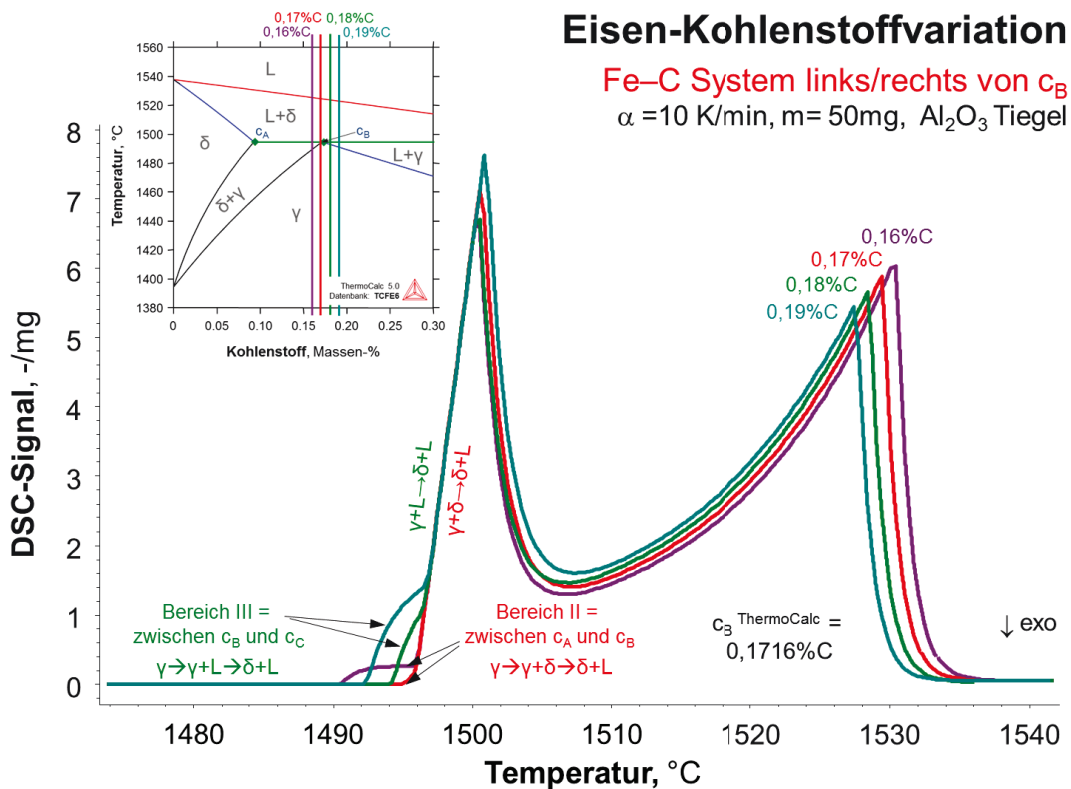


Abbildung 7-22: DSC-Simulation einer Eisen-Kohlenstoffvariation links/rechts von  $c_B$ .

## 7.4 DSC Signalkorrektur

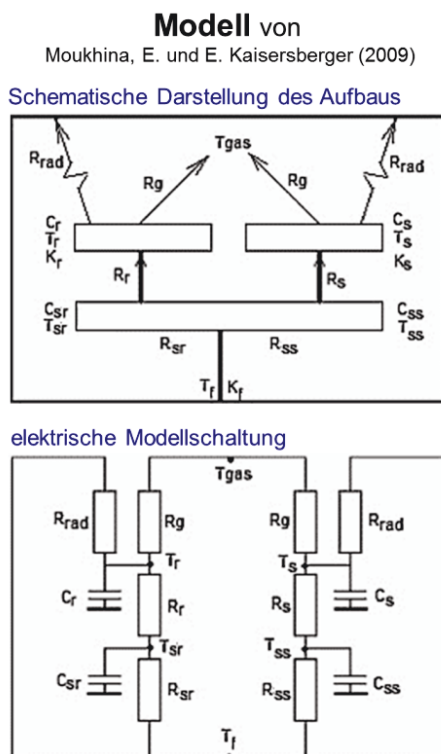
Wie bereits bei der DSC-Methodenentwicklung in **Kapitel 6.4** und bei der DSC-Simulation in **Kapitel 7.3** beschrieben, entspricht das rohe gemessene DSC-Signal nicht direkt den Gleichgewichtsumwandlungstemperaturen der untersuchten Proben. Diese Diskrepanz ist sehr deutlich in **Abbildung 7-12** visualisiert, wo den DSC-Signal die entsprechenden Gleichgewichts-Temperatur-Enthalpiedaten gegenübergestellt sind. Während beim Aufschmelzbeginn die ermittelte Onset-Temperatur des DSC-Signals direkt der Gleichgewichtstemperatur  $T_{\text{Perit.}}$  entspricht, so stimmt die Peak-Temperatur  $T_{\text{Peak}}$  des Schmelzpeakes nicht mit der Gleichgewichtsliquidustemperatur  $T_{\text{Liquid}}^{\text{GW}}$  überein. Das DSC-Signal enthält somit nicht nur Informationen über die Phasenumwandlungen der Probe, sondern auch Informationen über das Messsystem selbst. Eine Zusammenstellung der Einflussfaktoren auf DSC-Messungen ist bereits bei der DSC-Kalibrierung in **Kapitel 7.2** beschrieben. So ist auf das DSC-Signal der peritektischen Legierung Si-5 der Heizrateneinfluss in **Abbildung 7-13** und der Probemasseneinfluss in **Abbildung 7-17** dargestellt.

Die klassische Methode, um mittels DSC-Messungen die GW-Temperaturen zu ermitteln, ist die Durchführung einer Heizratenvariation bei sonst konstanten Versuchsbedingungen und die Rückextrapolation der heizratenabhängigen Temperaturen auf 0 K/min (= GW-Bedingungen). Diese Methode ist auch die Standardmethode bei DTA-Messungen, wie in **Kapitel 6.3** beschrieben und in **Abbildung 6-23** dargestellt. Jedoch erfordert diese experimentelle „Heizraten-Methode“ einen erhöhten Messaufwand von mindestens drei unabhängigen Messungen, mit jeweils der gleichen Probenmasse.

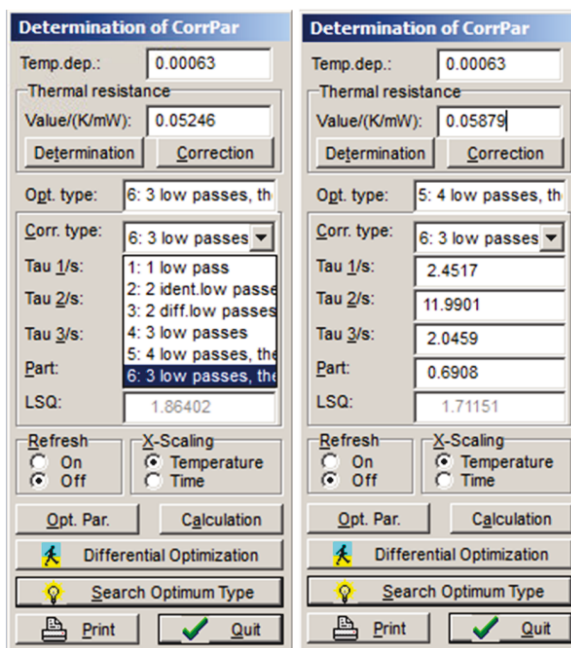
Während bei der DSC-Simulation, wie in **Kapitel 7.3** beschrieben, der Einfluss des Messsystem in das zu erwartende DSC-Signal „hineingerechnet“ wird, besteht nun das Bestreben den Einfluss des Messsystems aus dem rohen DSC-Messsignal „herauszurechnen“ um nur noch Informationen über das Verhalten der Probe zu erhalten. Bei diesem Ansatz, der sogenannten numerischen „Signalkorrektur“, handelt es sich de facto um eine Invertierung der zuvor beschriebenen DSC-Simulation. Jedoch werden für die DSC-Signalkorrektur eigene numerische Modelle verwendet, um mit höchster Genauigkeit den Anlageneinfluss aus dem rohen DSC-Messsignal zu korrigieren. Eine Überblick über verschiedene numerischen Simulations & -Korrekturmodelle ist in der Arbeit von Höhne, G.W.H. *et al.* [136] zusammengefasst, wobei all diese Modelle deutlich komplexer sind als jenes von **Abbildung 7-11**.

In der englischen Fachliteratur wird die „DSC-Signalkorrektur“ auch oft als „desmearing“ bezeichnet. Dieser Begriff stammt davon, dass der Anlageneinfluss auf die DSC-Messung auch als „smearing / Verschmierung“ bezeichnet wird. Die Begriffe „Verschmierung“ und die Invertierung die „Entschmierung“ beschreiben also die Abweichung des realen DSC-Messsignals vom idealen DSC-Signal ohne den Anlageneinfluss. Weitere DSC-Korrekturmodelle sind publiziert von Claudy, P. *et al.* [230], Baumann, W. *et al.* [231], Flammersheim, H. J. *et al.* [232], sowie von Moukhina, E. und E. Kaisersberger [233].

Vom zuletzt genannten Modell ist sowohl dessen schematischer Aufbau, als auch die elektrischen Modellschaltung, nach der die mathematische Berechnung erfolgt, in **Abbildung 7-23** dargestellt. Das Modell verwendet vier jeweils temperaturabhängige Zeitkonstanten ( $t$ ), die als Kondensatoren im elektrischen Schaubild dargestellt sind, und acht sogenannte thermische Widerstände, die im elektrischen Schaubild auch als Widerstände dargestellt sind. Oft werden solche Modelle zur DSC-Signalkorrektur auch als „Tau-R Modelle“ bezeichnet, da das Anlagenverhalten anhand von Zeitkonstanten (Tau) und thermischen Widerständen (R) beschrieben wird, wobei letzteres jeweils den thermischen Kontakte zwischen Probe / Tiegel / Probenträger / Thermoelement beschreibt [234]. Die DSC-Signalkorrekturen wurden in dieser Arbeit mit dem Programm NETZSCH DSC/DTA Corrections durchgeführt.



**Software**  
NETZSCH DSC/DTA Corrections



**Abbildung 7-23 (links):** Aufbau des Modells von Moukhina, E. und E. Kaisersberger [233].

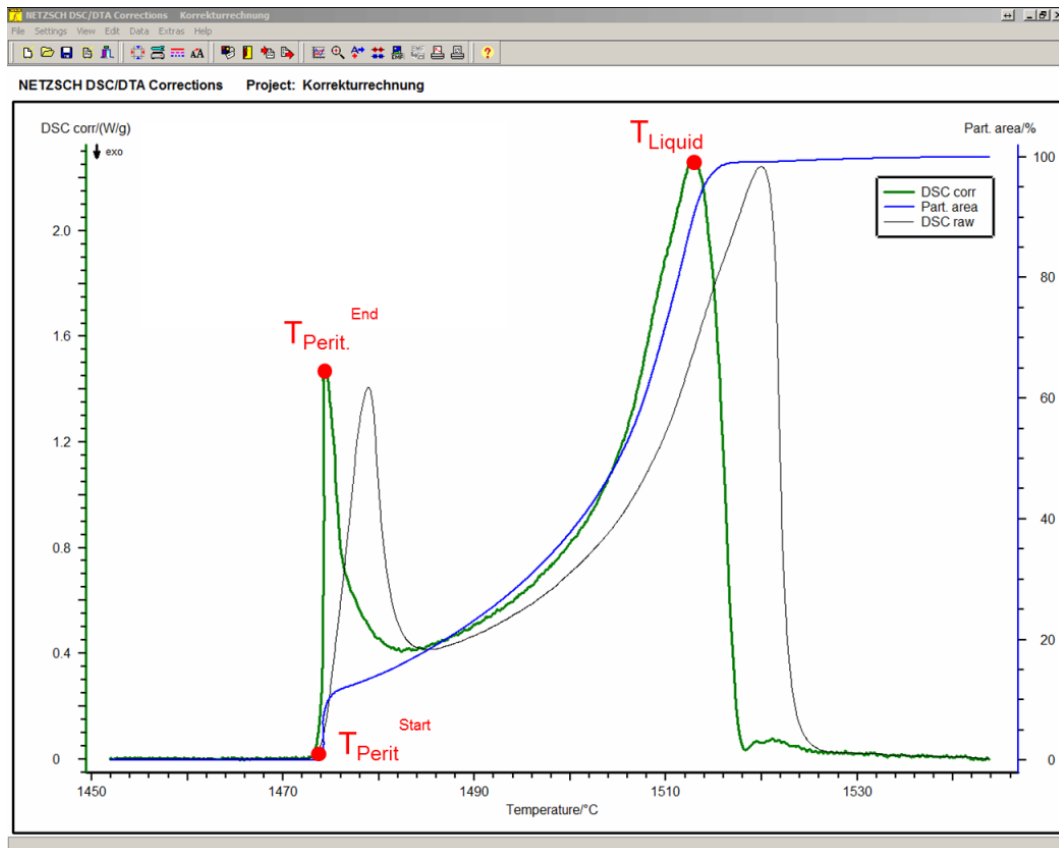
**Abbildung 7-24 (rechts):** Software NETZSCH DSC/DTA Corrections [235].

Eine Besonderheit dieses Programm ist, dass je nach Anlage und gewählten Messbedingungen zuerst ein passendes Korrekturmodell ermittelt wird, wie in **Abbildung 7-24** dargestellt. So wählt das Programm unter [Search Optimum Type] nach einer iterativen Berechnung von sechs möglichen Korrekturmodellen jenes aus, welches am besten für den jeweiligen Anwendungsfall passt. Die Bestimmung der Korrekturparameter (Tau und R) erfolgt anhand der Auswertung des Schmelzprozesses von Reinetallen, gleich wie bei der in **Kapitel 7.2** beschriebenen DSC-Kalibrierung.

So wurde z.B. die Kobalt-Kalibrierungsmessungen von **Abbildung 7-6** auch direkt zur Bestimmung der Korrekturparameter im Hochtemperaturbereich bei 1.495°C verwendet. Die so ermittelten Korrekturparameter gelten gleich wie bei der Temperaturkalibrierung ausschließlich, wenn bei den Probenmessungen die gleichen Anlageneinstellungen und Messbedingungen verwendet werden. Die praktische Anwendung der DSC-Korrekturrechnung und die Bedienung der Software (NETZSCH DSC/DTA Corrections) ist im **Anhang B, Kapitel 3.1** und **3.2** detailliert beschrieben.

**Abbildung 7-25** zeigt einen Screenshot dieses Programmes von einer DSC-Korrekturrechnung der peritektischen Legierung Si-5. Dabei entspricht das graue DSC-Signal den rohen Messdaten, während das grüne DSC-Signal dem berechneten „korrigier-

ten“ Ergebnis entspricht. Deutlich zu erkennen an dieser Gegenüberstellung „roh“ versus „korrigiert“ ist, dass beide Peakspitzen ( $T_{\text{Perit.}}^{\text{End}}$  und  $T_{\text{Liquid}}$ ) zu tieferen Temperaturen verschoben werden und die Peakflanke des peritektischen Peaks deutlich steiler ist. Das korrigierte DSC-Signal wirkt somit „schärfer“, bzw. „entschmiert“.

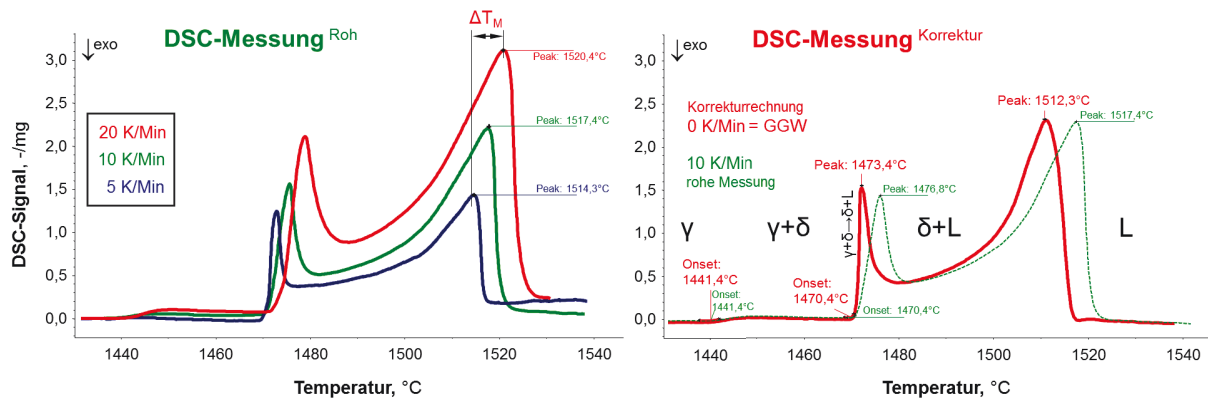


**Abbildung 7-25:** DSC-Korrekturrechnung der peritektischen Legierung Si-5.

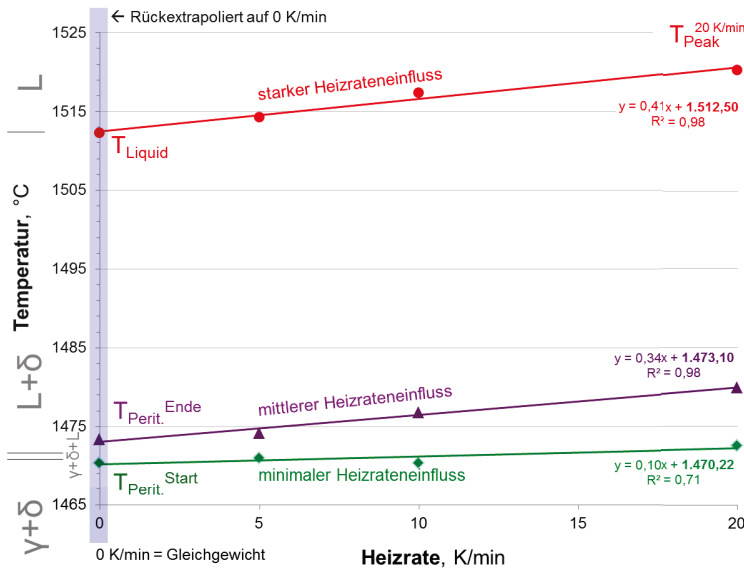
Die Validierung der Korrekturberechnung der peritektischen Legierung Si-5 mit dem Programm NETZSCH DSC/DTA Corrections von **Abbildung 7-25** erfolgt, indem diese numerische DSC-Signalkorrektur der klassischen „Heizraten-Methode“ gegenübergestellt wird. **Abbildung 7-26** zeigt diese Gegenüberstellung, wobei die DSC-Heizratenvariation mit 5 – 10 – 20 K/min (links oben) jener von **Abbildung 7-13** entspricht. Die Auswertung der DSC-Heizratenvariation zeigt deutlich starken Heizrateneinfluss auf  $T_{\text{Liquid}}$  und den mittleren Heizrateneinfluss auf  $T_{\text{Perit.}}^{\text{Ende}}$ , wobei der minimale Heizrateneinfluss auf  $T_{\text{Perit.}}^{\text{Start}}$  zu vernachlässigen ist. Dieses Verhalten ist ident zu jenem, welches bereits bei der DTA-Heizratenvariation einer peritektischen Legierung in **Abbildung 6-23** beobachtet wurde.

**Bestimmung der Gleichgewichts-Umwandlungstemperaturen**

Legierung Si-5 [N-III(B)] Fe - 0,14%C - 0,98%Si | m=50mg, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tiegel



**Heizrateneinfluss auf die DSC-Messung**



**Vergleich der Methoden**

Gleichgewichts-Umwandlungstemperaturen	Heizratenvariation und Rückextrapoliert auf 0 K/min	Korrekturrechnung mittels NETZSCH DSC/DTA Corrections
T <sub>Liquid</sub>	1512,5	1512,3
T <sub>Perit. Ende</sub>	1473,1	1473,4

**Abbildung 7-26:** Bestimmung der Gleichgewichts-Umwandlungstemperaturen der peritektischen Legierung Si-5 und Vergleich der beiden Methoden (Heizratenvariation versus Signalkorrektur).

Der Vergleich der GGW-Umwandlungstemperaturen in der Tabelle rechts unten von **Abbildung 7-26** zeigt deutlich die sehr gute Übereinstimmung der beiden Methoden. Da im Vergleich zur aufwendigen „Heizraten-Methode“ die numerische DSC-Signalkorrektur idente Ergebnisse liefert, wurde in dieser Arbeit ausschließlich diese Methode verwendet. Der große Vorteil der numerischen DSC-Signalkorrektur ist, dass mit nur einer DSC-Messung alle Gleichgewichts-Phasenumwandlungen bestimmt werden können.

Somit sind sämtliche DSC-Auswertungen dieser Arbeit mit dieser Methode signalkorrigiert, wie auch die DSC-Messungen der Modelllegierungen Si-3, Si-5 und Si-6 von **Abbildung 6-31, Abbildung 6-34, Abbildung 6-35 und Abbildung 6-36** von **Kapitel 6.4 und 6.5**. Diese DSC-Signalkorrektur betrifft jedoch jeweils nur das Aufschmelzverhalten, da dieses aufgrund



deren großen Enthalpieänderung auch den stärksten Einfluss des Messsystems erfährt. Dies zeigt auch die Gegenüberstellung des rohen DSC-Signals (grün) und der Korrekturrechnung (rot) in **Abbildung 7-26** rechts oben. Dabei wird deutlich, dass die DSC-Signalkorrektur keinen Einfluss auf die Festkörperumwandlung  $T_{\gamma \rightarrow \gamma + \delta}$  und den Beginn des Aufschmelzens bei  $T_{\text{Perit.}}^{\text{Start}}$  hat. Auch bei der Auswertung der DSC-Messung in **Abbildung 7-8** ist die DSC-Signalkorrektur ausschließlich auf das Aufschmelzverhalten angewandt, während die  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung direkt aus dem rohen DSC-Messsignal ausgewertet werden kann.

## 7.5 Besonderheit bei Abkühlmessungen

Ziel aller durchgeführten Messungen in dieser Arbeit war die Bestimmung des Umwandlungsverhaltens und der Umwandlungstemperaturen unter Gleichgewichtsbedingungen. Dazu wurden alle Messungen mit der in **Kapitel 6.4** und **Anhang B** beschriebenen Methodik durchgeführt. Entsprechend dem in **Abbildung 6-30** dargestelltem Zeit-Temperatur-Programm, wurde vor dem eigentlichen Messsegment jeweils die Temperatur zum Ausgleich isotherm gehalten und dann mit einer Aufheizrate von 10K/min die Messung durchgeführt. Danach erfolgte jeweils ein Abkühlen mit -20K/min, um den Hochtemperaturbereich einerseits etwas schneller zu verlassen und somit Versuchszeit zu sparen und andererseits nicht zu schnell, damit keine thermischen Spannungen entstehen. Obwohl auch während der Abkühlung immer ein Messsignal automatisch aufgezeichnet wurde, wurde dieses nie für die Auswertung verwendet.

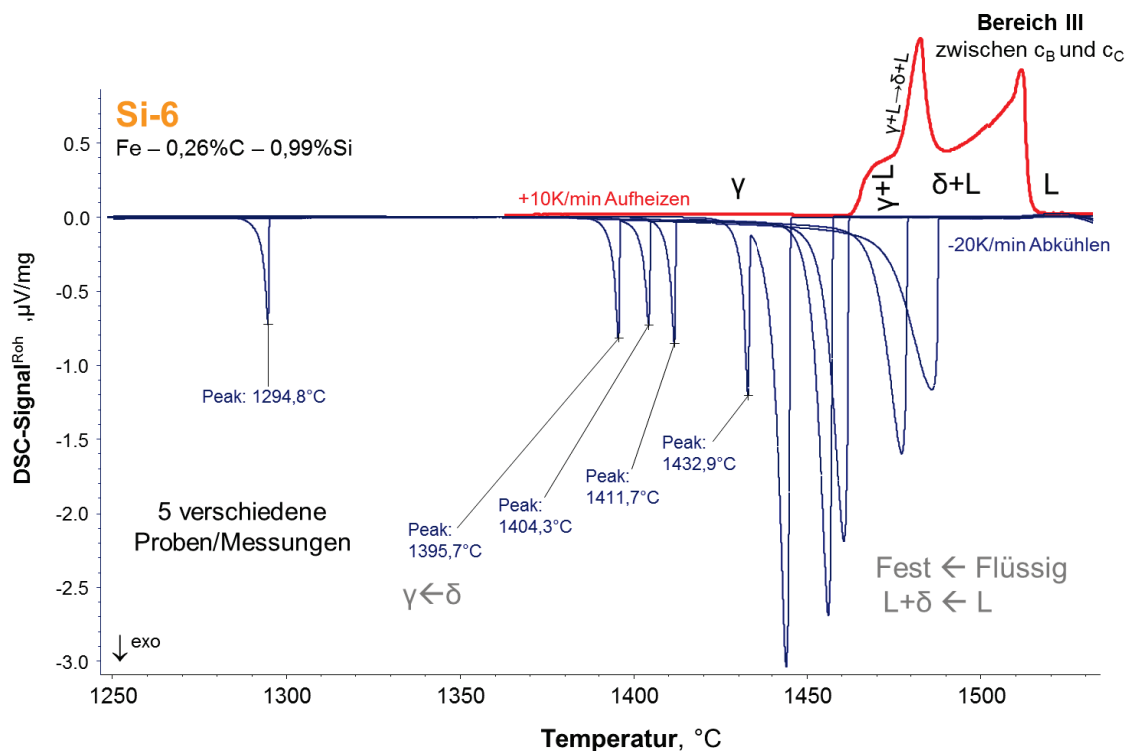
Grund dafür sind die starken Unterkühlungen aller Phasenumwandlungen, die mit einer starken Streuung beim Abkühlen auftreten. Die folgenden Abbildungen geben einen Überblick über die beobachteten Phänomene bei Abkühlmessungen. **Abbildung 7-27** zeigt fünf verschiedene Abkühlmessungen der Legierung Si-6 unter identischen Bedingungen mit jeweils einer neuen DSC-Probe aus der gleichen HFU-Probe. Während auf der endothermen Seite (positiv/oben) des Diagramms das typische Aufschmelzsignal einer Legierung zwischen  $c_B$  und  $c_C$  dargestellt ist, welches jeweils identisch/deckungsgleich ist, zeigt sich auf der exothermen Seite das entsprechende DSC-Signal während der Abkühlung. Auffällig dabei ist, dass sich die Phasenabfolge beim Aufschmelzen unter Gleichgewichtsbedingungen, deutlich von der beobachteten Phasenabfolge beim Abkühlen unterscheidet. So scheint, dass beim Abkühlen die Probe zuerst vollständig erstarrt und erst im festen Zustand die  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung abläuft.

Phasenabfolge beim Aufschmelzen:  $\gamma \rightarrow \gamma+L \rightarrow \gamma+L+\delta \rightarrow L+\delta \rightarrow L$

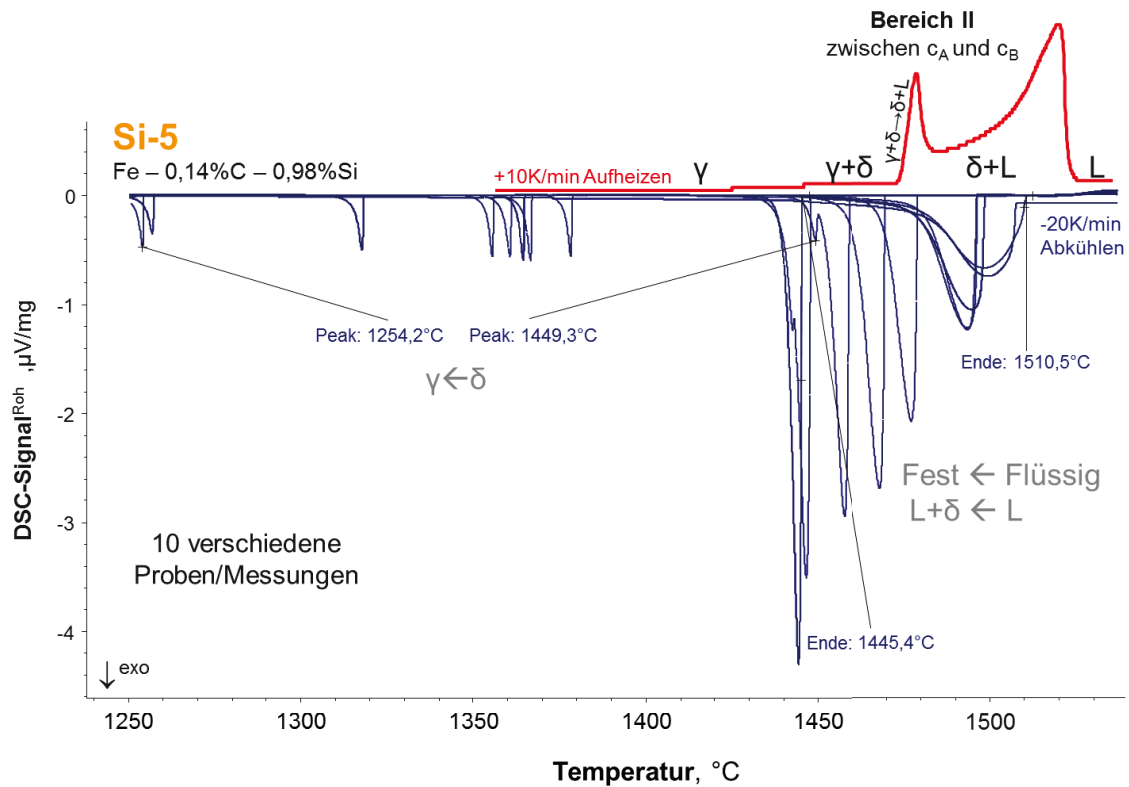
Phasenabfolge beim Aufschmelzen:  $L \rightarrow L+\delta \rightarrow \delta \rightarrow \delta+\gamma \rightarrow \gamma$

Auch zeigten sich bei den Abkühlmessungen eine starke Unterkühlung und eine starke Streuung aller Umwandlungen. So ist die Breite des Streubands bei der  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung über  $138^\circ\text{C}$ . Ein vergleichbares Verhalten zeigt sich auch bei zehn verschiedenen Abkühlmessungen der Legierung Si-5, dargestellt in **Abbildung 7-28**. Bei dieser Legierung zwischen  $c_A$  und  $c_B$  findet auch zuerst eine vollständig Erstarrung statt ( $L \rightarrow L+\delta \rightarrow \delta$ ). Dabei ist zu beobachten, dass der exotherme Erstarrungspeak umso schmaler und stärker negativ ist (= konzentrierter), je größer die Unterkühlung ist. Die Unterkühlung des Erstarrungsbeginns findet in einem Temperaturintervall von  $65,1^\circ\text{C}$  statt.

Die  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung findet bei diesen zehn untersuchten Proben in einem Temperaturintervall von  $195,1^\circ\text{C}$  statt. Während die  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung bei einer Probe unmittelbar mit der Enderstarrung bei  $\sim 1460^\circ\text{C}$  zusammenfällt, findet diese Umwandlung bei einer anderen Probe erst bei  $\sim 1250^\circ\text{C}$  statt. Obwohl alle Messungen mit den gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt wurden, konnten keine Einflussfaktoren auf die starke Schwankungsbreite der Unterkühlungen und deren Systematik erkannt werden. Auch ist es absolut unmöglich Abkühlversuche zu reproduzieren. Vereinzelt Messungen mit unterschiedlichen Abkühlraten (5-10-15-20 K/min) zeigten auch keinen Einfluss auf das Umwandlungsverhalten, da jeweils das starke Streuband der Messkurven keine Rückschlüsse zuließ.



**Abbildung 7-27:** Abkühlmessung der Legierung Si-6 (5 Wiederholungen).

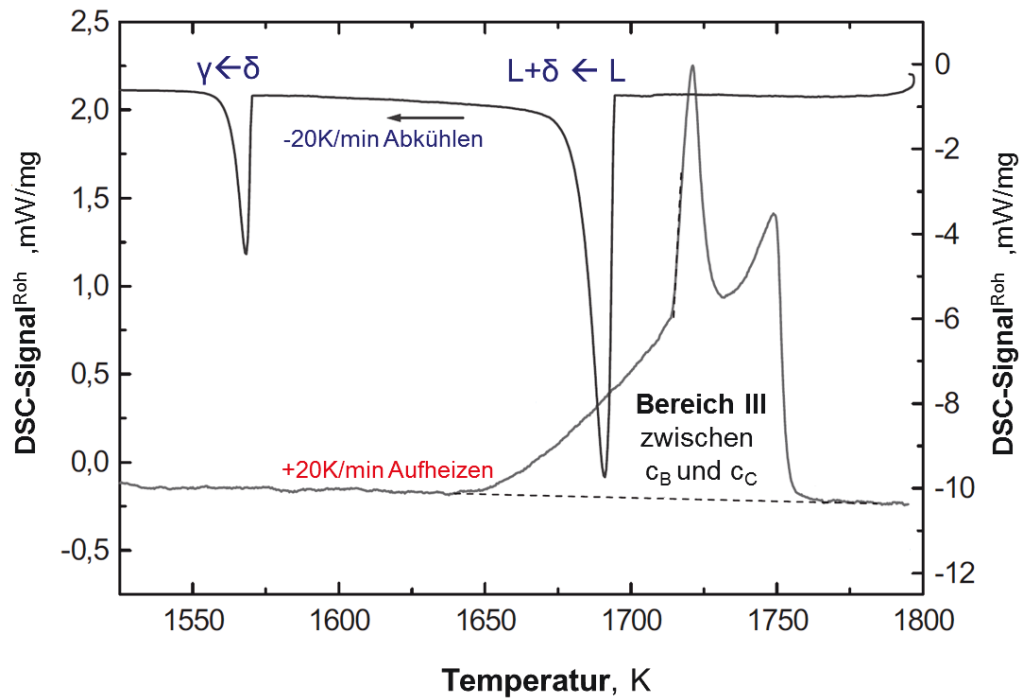


**Abbildung 7-28:** Abkühlmessung der Legierung Si-5 (10 Wiederholungen).

Sowohl bei den Messungen in **Abbildung 7-27** und in **Abbildung 7-28** entsteht der Eindruck, dass besonders die  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung zu starken Unterkühlungen neigt, und immer abgesetzt von der Erstarrung bei tieferen Temperaturen als reine Festkörperumwandlung abläuft. Dabei ist auch zu beobachten, dass die  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung immer schlagartig und vollständig abläuft, ohne Ausbildung eines  $\delta+\gamma$  2-Phasengebietes.

Wunderlich, R. K. *et al.* [210] beschreiben bei DSC-Abkühlmessung die gleichen Phänomäne, wie auch in dieser Arbeit beobachtet. **Abbildung 7-29** zeigt die DSC-Messung einer Fe-Cr-Mo Legierung, deren Abkühlmessungen gleich ist mit jener von **Abbildung 7-27**.

In der Literatur [210] wird bei DSC-Abkühlmessungen legierter Stählen von Unterkühlungen in der gleichen Größerordnung berichtet. So sind Unterkühlungen für die fest-flüssig Umwandlung von 40 bis 80°C typisch und für die  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung von 40 bis 200°C. Dieses Verhalten wird in der älteren Literatur oft als "doppelte Rekaleszenz" beschrieben, da beim Abkühlen zwei separate starke exotherme Peaks auftreten.

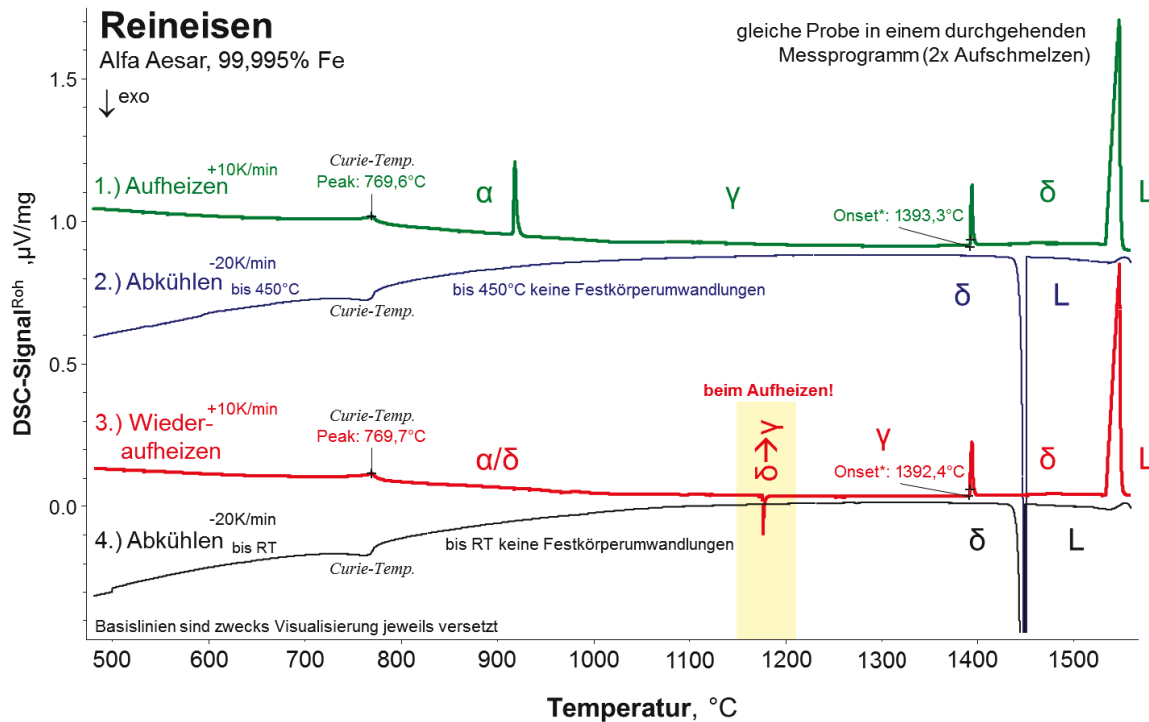


**Abbildung 7-29:** DSC-Messung des Aufschmelzens und der Abkühlens einer Fe - 0,5%Si - 0,6%Mn - 0,6%V - 6%Cr - 1,3%Mo Legierung zwischen  $c_B$  und  $c_C$  [210].

Eine Besonderheit zum  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlungsverhalten wurde bei einer Reineisenmessung beobachtet und ist in **Abbildung 7-30** dargestellt. Bei dieser Untersuchung wurde eine hochreine Reineisenprobe als angedachte Kalibrierungsmessung mit einem extra Zeit-Temperatur-Programm (2x von 450 bis 1.550°C mit 10K/min aufgeheizt und mit jeweils -20K/min abgekühlt) gemessen. Dabei zeigte sich, dass sich beim Reineisen die  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung komplett unterkühlen lässt, und somit ohne Bildung einer  $\gamma$ -Phase bis zur Raumtemperatur abkühlen lässt. D.h. die Hochtemperaturphase  $\delta$ -Ferrit (krz) entspricht der Raumtemperaturphase  $\alpha$ -Ferrit (krz), ohne dass eine Festkörperumwandlung stattfand. Die Phasenabfolge der Messung von **Abbildung 7-30** ist, wie folgt ( $\uparrow$  = end. /  $\downarrow$  = exotherm):

- |               |  |
|---------------|--|
| 1. Aufheizen: | $T_{Curie} \uparrow \rightarrow \alpha \uparrow \rightarrow \gamma \uparrow \rightarrow \delta \uparrow \rightarrow L \uparrow$              |
| 1. Abkühlen:  | $L \rightarrow \delta/\alpha_{bis\ 450^\circ C} \downarrow \rightarrow T_{Curie} \downarrow$   |
| 2. Aufheizen: | $\delta/\alpha_{Unterkühlt} \rightarrow T_{Curie} \uparrow \rightarrow \gamma \downarrow \rightarrow \delta \uparrow \rightarrow L \uparrow$ |
| 2. Abkühlen:  | $L \rightarrow \delta/\alpha_{bis\ RT} \downarrow \rightarrow T_{Curie} \downarrow$  |

Auffällig ist dabei die exotherme  $\alpha/\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung beim zweiten Mal Wiederaufheizen, wo der stark unterkühlte  $\alpha/\delta$ -Ferrit spontan bei  $\sim 1180^\circ C$  unter Energiefreisetzung in  $\gamma$  umwandelt, welcher dann wiederum bei  $1392,4^\circ C$  endotherm in  $\delta$ -Ferrit umwandelt. Beide Abkühlmessungen der gleichen Probe zeigen ein identes Verhalten. So lässt sich die  $L \rightarrow \delta$  fest-flüssig Umwandlung um  $\sim 80^\circ C$  unterkühlen und in beiden Fällen finden keine Festkörperumwandlungen statt.



**Abbildung 7-30:** Abkühlmessung und Wiederaufheizen von Reineisen.

Auch wenn diese Reineisenmessung einen Extremfall darstellt, zeigt sie deutlich auf, dass sich die  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung vollständig unterkühlen lässt. Neben der starken Keimbildungshemmung und der Besonderheit, dass bei Eisen sowohl die Hochtemperatur-, als auch die Raumtemperaturphase Ferrit ist, dürfte auch die geringe Umwandlungsenthalpie der  $\gamma \leftrightarrow \delta$  Umwandlung für dieses Verhalten ein Mitgrund sein. Entsprechend den Daten von **Tabelle 7-2** beträgt von der  $\gamma \leftrightarrow \delta$  Umwandlung die Umwandlungsenthalpie ( $\Delta H_M^{\gamma/\delta} = -15,27 \text{ J/g}$ ) nur ein sechszehntel der fest-flüssig Umwandlungsenthalpie ( $\Delta H_M^{\delta/L} = -247,22 \text{ J/g}$ ). Aufgrund der geringen Umwandlungsenthalpie der  $\gamma \leftrightarrow \delta$  Umwandlung besteht anscheinend auch nur eine reduzierte energetische Triebkraft für den Ablauf dieser Umwandlung beim Abkühlen.

Diese Beobachtung korrespondiert auch mit den Abkühlmessungen der Fe-C-1%Si Legierungen von **Abbildung 7-27** und **Abbildung 7-28**. Der Extremfall einer vollständigen Unterkühlung der  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung tritt zwar bei Fe-C Legierungen nicht auf, jedoch kann es trotzdem zu Unterkühlungen von bis zu 200°C kommen. Zusammengefasst lassen sich bei den durchgeführten DSC-Abkühlmessungen folgende Phänomene beobachten:

- Starke Unterkühlungen aller Phasenumwandlungen, wobei die Unterkühlungsneigung der  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung besonders ausgeprägt ist.
- Dadurch kann es auch zu einer Änderung der Phasenabfolge kommen im Vergleich zur Phasenabfolge beim Aufschmelzen unter Gleichgewichtsbedingungen.
- Aufgrund der starken Unterkühlung finden alle Phasenumwandlungen schlagartig und konzentriert statt, sodass es zu keiner Ausbildung von Zweiphasengebieten kommt.

- Dabei zeigt sich, dass der exotherme Erstarrungspeak umso schmaler und stärker negativer ist (= konzentrierter), je größer die Unterkühlung ist.
- Die Unterkühlungsmessungen lassen sich nicht reproduzieren und weisen eine sehr starke Streuung der Ergebnisse auf, wobei (derzeit) keine Einflussfaktoren auf dieses Verhalten zu erkennen sind.

Gründe für diese Phänomene ist eine starke Keimbildungshemmung die kleinen DSC-Proben nach dem Aufschmelzen. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass unter den hochreinen Versuchsbedingungen die 50mg Schmelzperlen aus nur einem großen Korn bestehen, praktisch keine Einschlüsse und Fehlstellen im Metall vorhanden sind und somit ein Mangel an heterogenen Keimen besteht. Diese Situation ist eine Besonderheit der durchgeführten DSC-Messungen und somit des Laborexperimentes. Auch sind diese Messbedingungen (saubere Ofenatmosphäre, kleine Proben, Modelllegierungen) notwendig, um entsprechende Untersuchungen der GGW-Bedingungen im Hochtemperaturbereich durchzuführen.

Aus diesem Grund sind die durchgeführten DSC-Abkühlmessungen nicht zu verwenden, weder um das Umwandlungsverhaltens, noch die Umwandlungstemperaturen unter Gleichgewichts- oder Ungleichgewichtsbedingungen zu untersuchen. Auffällig ist jedoch, die besonders starke Neigung zu Unterkühlung der  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung. Diese Beobachtung könnte in Zusammenhang stehen mit dem im Literaturteil in **Kapitel 2.3.1** beschriebenen massiven Transformationsmechanismus der peritektischen Phasenumwandlung, bei dem es ebenfalls zu einer diffusionslosen  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung kommt.

Ob es sich bei dieser in der Literatur beschriebenen Theorie, die mittels in-situ HT-LSCM und HT-Synchrotron Experimenten untersucht wurde, ebenfalls um ein Phänomen des Laborexperimentes handelt, oder tatsächlich um einen neuen Mechanismus, gilt es noch vertiefend zu untersuchen. Ebenso gilt es abzuklären, ob diese Beobachtungen im Labor im Zusammenhang mit dem realen Erstarrungsverhalten im Stranggussbetrieb stehen.

Ein Spezialfall, bei dem die Abkühlmessungen analysiert werden, ist die klassische Thermoanalyse (TA), wie in **Kapitel 4.3.2** beschrieben. So wurden bei den Untersuchungen von Jernkontoret [131] wie in **Abbildung 4-12** dargestellt, 35g schweren Proben verwendet (=700x Probenmasse der DSC-Probe), die in einem Tiegel mit einem eingetauchten Thermoelement abgekühlt wurden. Dabei zeigten sich keine ausgeprägten Unterkühlungsphänomene, wie auch die Messungen in **Abbildung 4-13** zeigen. Auch sind Abkühlmessungen bei HT-LSCM Untersuchungen üblich, zumal es bei diesen Versuchen aufgrund der Verwendung von größeren Proben, eines Temperaturgradientens in der Probe, sowie des Vorliegens eines polykristallinen Gefüges und des nicht vollständigen Aufschmelzens der Proben zu keiner so ausgeprägten Keimbildungshemmung und Unterkühlung kommt.

## 8 DSC-Messergebnisse und Phasendiagramme von ausgewählten Systemen

Der Einfluss von Legierungselementen auf den Hochtemperaturbereich des Fe-C Systems wurde in dieser Arbeit, basierend auf der durchgeführten Methodenentwicklung, ausschließlich mittels DSC-Messungen bestimmt. Wie die DSC-Methodenentwicklung in **Kapitel 6.4** und deren Vertiefung in **Kapitel 7** zeigen, können mittels DSC-Messungen alle Gleichgewichtsphasenumwandlungen in Stählen gemessen und somit vollständige Phasendiagramme konstruiert werden. Im Fall von Multikomponentensystemen werden sogenannte pseudo-binäre Phasendiagramme, wie z.B. in **Abbildung 2-14** dargestellt, erstellt. Im Vergleich zur vereinfachten Fragestellung, ob eine neue Legierung zwischen  $c_A$  und  $c_B$  liegt und somit peritektisch ist oder nicht, bedeutet dies eine deutliche Erweiterung der Untersuchungen.

Das Bestimmen von vollständigen Phasendiagrammen ist auch insofern notwendig, um die so neu gewonnenen experimentellen Ergebnisse auch nachhaltig für entsprechende Berechnungsmodelle zu verwenden. So zeigte die Literaturarbeit in **Kapitel 5**, dass die einzige Methode, die das Potential hat den komplexen Einfluss von unterschiedlichen Legierungselementen auf höher legierte Stähle zu beschreiben, die in **Kapitel 5.4** beschriebene CALPHAD Methode ist. Gerade für diese numerische Berechnungsmethode und für die weiterfolgende thermodynamische Datenbankoptimierung ist es äußerst wichtig, so viel experimentell bestimmte Daten und somit vollständige Phasendiagramme zur Verfügung zu haben, wie nur möglich.

Von besonderer Bedeutung für diese Arbeit ist die thermodynamische Beschreibung der Wirkung der Legierungselemente **Mn**, **Si** und **Al** auf das Fe-C System, wie in der folgenden Planung des Versuchsprogramms in **Kapitel 8.1** beschrieben.

## 8.1 Planung des Versuchsprogramms

Seitens der Industriepartner voestalpine Stahl und Siemens-VAI wurden als Legierungsbereich von Interesse die in **Tabelle 8-1** zusammengestellten chemischen Analysen angegeben. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf den Legierungselementen **Mn**, **Si** und **Al** (bezogen auf ein niedrigkohliges Fe-C System mit speziellen Fokus auf den Bereich von  $c_A$  und  $c_B$ ). Die weiteren Legierungselemente treten nur in geringeren Konzentrationen auf und sind auch von kleinerer Bedeutung für Stähle mit einer Fe-C-Si-Al-Mn Matrix.

Die Wirkung der Elemente Cr und Ni ist in den thermodynamischen Datenbanken aufgrund der zahlreichen Untersuchungen von Rostfrei- und Werkzeugstählen sehr gut beschrieben. Cu ist ebenfalls beschrieben, bzw. hat laut existierender thermodynamischer Datenbanken praktisch keinen Einfluss auf den peritektischen Bereich in Stählen. Mo, V und Nb treten in keinen nennenswerten Mengen auf und P, S und N<sub>2</sub> sind jeweils Spurenelemente. Einzig Ti wäre noch ein interessantes Element, welches jedoch vorerst nicht für das Versuchsprogramm herangezogen wurde, da Ti ein hochreaktives Element ist und Reaktionen mit den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tiegeln (HFU und DSC Tiegel) nicht ausgeschlossen werden können. Eine mögliche Abhilfe diesbezüglich wären ZrO<sub>2</sub> Tiegel. Um das Versuchsprogramm möglichst angelehnt an kommerzielle Legierungen zu planen, wird die Untersuchung eines ausgewählten Fe-C-Si-Al Vierstoffsystems an die Legierung „TRIP 3“ von **Tabelle 8-2** angelehnt.

**Tabelle 8-1:** Vorgegebener Legierungsbereich, alle Angaben in Gew.-%.

Elemente	C	Si	Mn	Al	Ni	Cu	Cr	Mo	Ti	V	Nb	P	S	N <sub>2</sub>
TRIP-Al	0,1 - 0,3	0,1 - 0,8	1,0 - 2,5	0,5 - 1,5	0 - 0,4	0 - 0,8	0 - 0,1	0 - 0,2	0 - 0,5	0 - 0,01	0 - 0,05	0,03 - 0,1	0 - 0,05	0 - 0,01
TRIP-Si	0,1 - 0,3	1,0 - 3,0	1,0 - 3,0	0,06 - 0,1	0 - 0,4	0 - 0,8	0 - 0,1	0 - 0,2	0 - 0,5	0 - 0,01	0 - 0,05	0,03 - 0,1	0 - 0,05	0 - 0,01
ELDUKT	0 - 0,05	0 - 3,0	0 - 1,0	0,5 - 2	0 - 0,05	0 - 0,03	0 - 0,05	-	-	-	-	0 - 0,02	0 - 0,01	0 - 0,01
jeweilige max. Bandbreite	0 - 0,3	0 - 3,0	0 - 3,0	0,06 - 2	0 - 0,4	0 - 0,8	0 - 0,1	0 - 0,2	0 - 0,5	0 - 0,01	0 - 0,05	0,03 - 0,1	0 - 0,05	0 - 0,01

**Tabelle 8-2:** Auszug von realen TRIP Legierungen.

reale Legierungen	chemische Analyse, Gew.-%					ppm	
	C	Si	Al	Mn	Cu	B	N
TRIP 1	0,2	0,14	1,5	1,5	0,02	3,6	22,3
TRIP 2	0,2	0,34	1,0	1,8	0,05	3,9	25,2
TRIP 3	0,2	0,53	0,8	2,2	0,05	4,0	32,4



Die Planung des Versuchsprogramms orientiert sich nach folgenden Zielsetzungen:

- Auswählen von Legierungsgehalten im Bereich von heutigen und zukünftigen Stählen.
- Überprüfung zuerst der relevanten ternären Systeme Fe-C -Si, -Mn, -Al mit signifikanten Mengen der zu untersuchenden Legierungselementen, um allgemeingültige Aussagen über die Wirkung und Wechselwirkung von Legierungselementen zu erhalten.
- Verwendung von hochreinen Modelllegierungen, d.h. frei von Spurenelementen (S, P und B), da sich diese auf die Bestimmung der Solidustemperatur, wie in **Abbildung 7-9** dargestellt, negativ auswirken.
- Berechnen aller zu untersuchenden Legierungssysteme und einzelner Modelllegierungen vorab mit ThermoCalc 5.0 (Datenbank: TCFE6) und FactSage 6.2 (Datenbank: SGTE2007). Ziel dieser Berechnungen ist es, Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den beiden großen kommerziellen Datenbanken aufzuzeigen. Bereiche, wo größere Unterschiede zwischen den Datenbanken herrschen, sind dabei von besonderem Interesse für experimentelle Untersuchungen. Die Berechnungen dienen weiters dazu, das Versuchsprogramm auf den peritektischen Bereich abzustimmen.
- Konzentration auf die Bestimmung der Lage der kritischen Punkte  $c_A$  und  $c_B$ , wobei dafür gezielte Modelllegierungen links und rechts des kritischen Punktes zu platzieren sind, um mittels Schnittbildkonstruktion den Punkt zu bestimmen
- Weitere Details zur Planung des Versuchsprogramms sind in **Anhang D** beschrieben.

Als Fernziel anzustreben ist das Erstellen einer an die Bedürfnisse der Stahlhersteller orientierten thermodynamischen Datenbank zur Beschreibung höher legierter Fe-C-Si-Al-Mn Stähle. Das mit Messwerten hinterlegte Modell soll es ermöglichen, verlässliche Aussagen zu treffen, ob neue Legierungen eine kritische peritektische Phasenumwandlung durchlaufen oder nicht. Um dieser Anforderung gerecht zu werden, ist es notwendig, systematische Betrachtungen von Teilsystemen des Fe-C-Si-Al-Mn Multikomponentensystems durchzuführen. Durch die schrittweisen Untersuchungen der Wirkung und Wechselwirkung von Legierungselementen ist es möglich komplexere Legierungen besser zu verstehen.

Die Herangehensweise zur Planung des Versuchsprogramms zur Untersuchung der Wirkung von ausgewählten Legierungselementen in Stählen ist detailliert im **Anhang C** beschrieben. In diesem Bericht sind sowohl die untersuchten Legierungen, wie auch die wichtigsten Erkenntnisse aus deren Auswertung zusammengefasst. Darauf aufbauend folgen dann die einzelnen Detailberichte (**Anhang D bis I**) zur „*Untersuchung von ausgewählten Legierungen und pseudobinären Schnitten*“ der jeweiligen Systeme.

Sämtliche experimentelle Tätigkeiten, die untersuchten Legierungen, sowie die bestimmten Phasenumwandlungen und deren Vergleich mit den thermodynamischen Datenbanken TCFE6 und SGTE2007 sind separat im Anhang dokumentiert. In den folgenden **Kapitel 8.3** bis **8.7** sind experimentell neu bestimmten Phasendiagramme und die wichtigsten Erkenntnisse zusammengestellt. Der Aufbau des Anhangs dieser Arbeit ist dabei, wie folgt:

- Anhang – A** Probenherstellung für die thermische Analyse mittels Hochfrequenz-Umschmelzanlage (HFU) Lifumat-Met-3,3-Vac. | Teilweise auch schon in **Kapitel 6.1** beschrieben und in **Abbildung 6-7** dargestellt.
- Anhang - B** DSC - Probenfertigung, - Versuchsdurchführung und - Auswertung mit der STA409PG *Luxx*. | Die Theorie dazu ist in **Kapitel 6.4** und **7** beschrieben.
- Anhang - C** Versuchsprogramm zur Überprüfung und Bestimmung der Wirkung von ausgewählten Legierungselementen in Stählen & Ausblick für weiterführende Arbeiten. | Teilweise in diesem Kapitel vorgestellt.
- Anhang - D** System Fe - C - Si | Ergebnisse in **Kapitel 8.3**
- Anhang - E** System Fe - C - Al | Ergebnisse in **Kapitel 8.4**
- Anhang - F** System Fe - 0,1%C - Mn | Ergebnisse in **Kapitel 8.5**
- Anhang - G** System Fe - C - 0,8%Al - 0,52%Si | Ergebnisse in **Kapitel 8.6**
- Anhang - H** Screening Fe - C - X - Y der Systeme Fe - C | Ergebnisse in **Kapitel 8.2**  
Fe - C - Si - Mn und Fe - C - Cr - Ni | Ergebnisse in **Kapitel 8.7**
- Anhang – I** Untersuchung von ausgewählten kommerziellen Stählen | **Kapitel 8.7**

**Anhang D** bis **I** sind jeweils nach der gleichen Systematik so gestaltet, dass sie als eigenständige Berichte für thermodynamische Datenbankoptimierungen, z.B. mittels FactSage-OptiSage weiterverwendet werden können. Diese Optimierungen, wie in **Kapitel 5.4.3** vorgestellt, erfolgten außerhalb dieser Dissertation in nachfolgenden Arbeiten.

## 8.2 System Fe - C (links / rechts von $c_A$ )

Auch wenn die experimentelle Untersuchung des reinen Fe-C Systems nicht Ziel dieser Arbeit war, so wurde doch mit zwei reinen Fe-C Modelllegierungen der Bereich um Punkt  $c_A$  experimentell untersucht. Ziel dieser vereinfachten Untersuchung ist einerseits die Validierung der DSC-Simulation der Eisen-Kohlenstoffvariation links/rechts von  $c_A$ , wie in **Abbildung 7-21** dargestellt, und andererseits die Untersuchung der in **Kapitel 2.2.1** in **Tabelle 2-6** aufgezeigten Unterschiede beim Punkt  $c_A$  zwischen den beiden Datenbanken TCFE6 und SGTE2007. Obwohl beide Datenbanken TCFE6 und SGTE2007 die gleiche Primärquelle von Gustafson, A. [30] für die thermodynamischen Daten des Fe-C Systems angeben, unterscheiden sie sich geringfügig, wie in **Abbildung 8-1** dargestellt.

Die übereinandergelegten Phasendiagramme zeigen idente Liquidustemperaturen und  $\delta+\gamma$  Umwandlungstemperaturen. Die sonstigen Temperaturdifferenzen betragen bis zum Punkt  $c_B$  maximal 4°C, wobei der Unterschied bei der Solidustemperatur rechts von  $c_B$  ab 0,3%C über 9°C ansteigt. Weiterführende Details sind im **Anhang H** zusammengestellt.

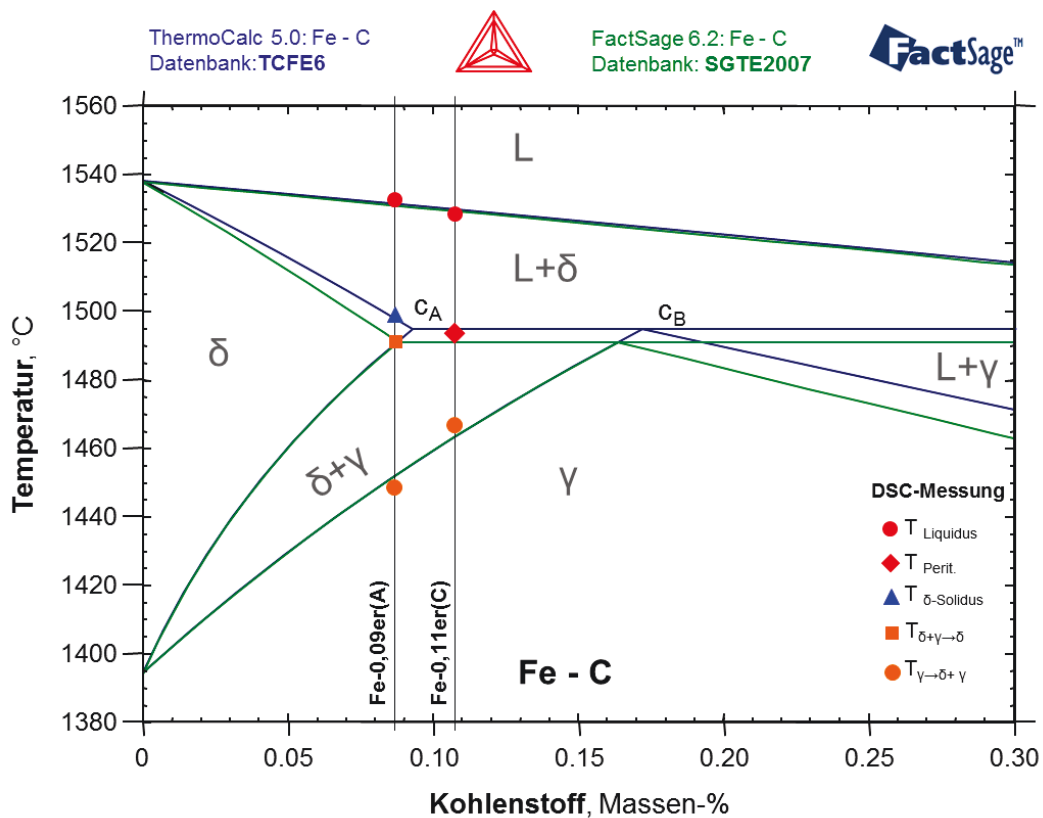


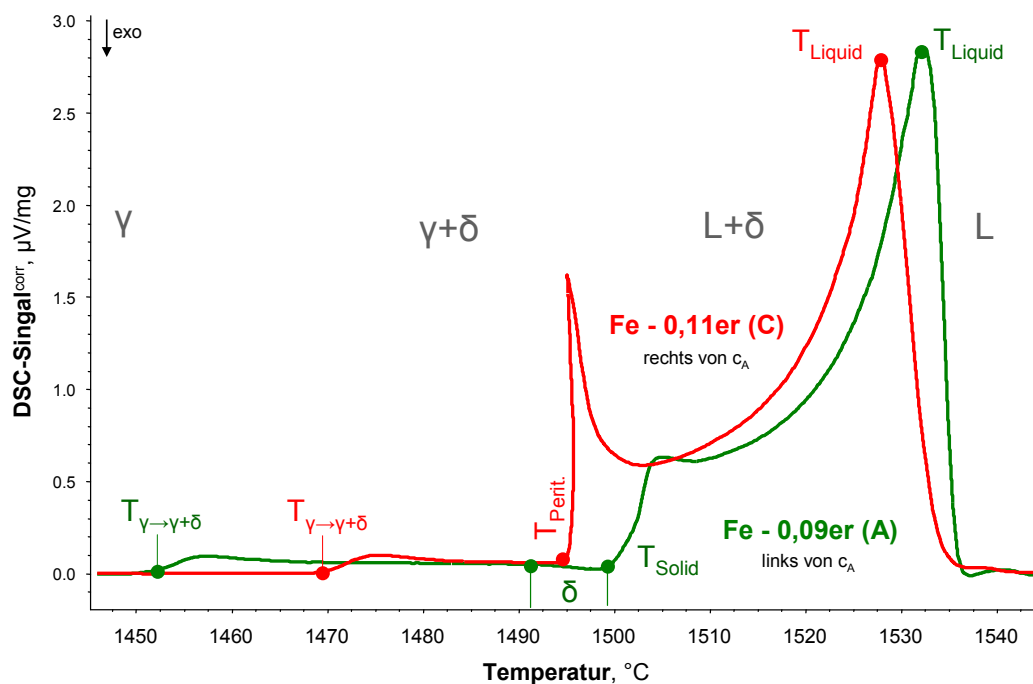
Abbildung 8-1: Fe - C Phasendiagramm, Vergleich DSC / TC / FS.

Diese aufgezeigten Unterschiede beim Fe-C System zwischen ThermoCalc [TCFE6] und FactSage [SGTE2007], wie in **Abbildung 8-1** dargestellt, finden sich in allen höheren Multi-komponentensystemen wieder und zeigen die gleiche Charakteristik. In erster Linie ist es aber nicht das Ziel, die Beschreibung des binären Fe-C Systems zu hinterfragen, zumal die aufgezeigten Unterschiede zu gering sind und es definitiv andere Schwerpunkte gibt, wie z.B. die in **Kapitel 8.4** beschriebene Untersuchung des Fe-C-Al Systems.

**Abbildung 8-2** zeigt die DSC-Messung der Legierungen Fe-0,09er(A) und Fe-0,11er(C) links/rechts von  $c_A$ . Beide Legierungen lassen sich aufgrund der unterschiedlichen DSC-Signale und der Ausbildung des peritektischen Peaks bei höherem Kohlenstoffgehalt sehr deutlich voneinander unterscheiden. Diese DSC-Messungen bestätigen somit auch die DSC-Simulation der Eisen-Kohlenstoffvariation links/rechts von  $c_A$  von **Abbildung 7-21**.

Die DSC-Messung der Legierung mit 0,108%C zeigt aufgrund des um 0,08%C höheren Gehaltes auch einen höheren, stärker ausgebildeten peritektischen Peak. Dies bedeutet, dass sich die Legierung entsprechend weiter rechts von  $c_A$  befindet.

Die DSC-Messungen in **Abbildung 8-2** zeigen auch auf, dass sich die  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung eindeutig darstellen lässt und bestätigen somit das Potential der DSC-Methode alle Phasenumwandlungen in Stählen bestimmen und selbst geringe Legierungsunterschiede von  $>> 0,02\%C$  eindeutig unterscheiden zu können. Dabei ist davon auszugehen, dass mit der DSC-Methode Unterschiede bis zu 0,005%C dargestellt werden können.



**Abbildung 8-2:** DSC-Messung der Legierungen Fe-0,09er(A) und Fe-0,11er(C) links/rechts von  $c_A$ .

Die typische Auswertung der thermodynamischen Daten von den Phasendiagrammen und den Messpunkten aus **Abbildung 8-1**, ist in **Tabelle 8-3** und **Tabelle 8-4** zusammengestellt. Dabei sind die mittels DSC gemessenen (korrekturgerechneten) sowie die berechneten Umwandlungstemperaturen [TC/TCFE6 und FS/SGTE2007] und die Zuordnung des Umwandlungstyps (Position bezüglich  $c_A$ ,  $c_B$ ) eingetragen. Aus diesen Daten werden die Temperaturdifferenzen zwischen DSC - TC, DSC - FS sowie TC - FS berechnet, um die beiden verschiedenen Datenbanken zu evaluieren.

**Tabelle 8-3:** Zusammenstellung und Vergleich der DSC-, TC- und FS- Ergebnisse.

kurz Bezeichnung	C Gew.-%	Daten		Typ	$T_{\alpha \rightarrow \gamma}$ Start	$T_{\alpha \rightarrow \gamma}$ Ende	$T_{\gamma \rightarrow \delta}$ Start	$T_{\gamma \rightarrow \delta}$ Ende	$T_{\delta \rightarrow L+\delta}$	$T_{\gamma \rightarrow L+\gamma}$	$T_{\delta \rightarrow L+\delta+\gamma}$ Start	$T_{\delta \rightarrow L+\delta+\gamma}$ Start	$T_{\delta \rightarrow L+\delta+\gamma}$ Ende	$T_{L+\delta \rightarrow L}$		
		links / rechts von $c_A / c_B$			$T_{\alpha \rightarrow \gamma}$	$T_{\alpha \rightarrow \gamma}$	$T_{\gamma \rightarrow \delta}$	$T_{\gamma \rightarrow \delta}$	$\delta \rightarrow L+\delta$	$\gamma \rightarrow L+\gamma$	$\delta \rightarrow L+\delta+\gamma$	$L+\gamma \rightarrow L+\delta+\gamma$	$L+\delta+\gamma \rightarrow L+\delta$	$L+\delta \rightarrow L$		
Fe - 0,09er (A)	0,087	LfM	✓	DSC korrr (high.Temp)	links von $c_A$	729,5	875,0	1449,4	1490,7	1498,4	-	-	-	-	1532,0	
		LfM		ThermoCalc [TCFE6] Fe-C+0,03%Mn	links von $c_A$	736,7	872,7	1452,5	1490,9	1497,2	-	-	-	-	1531,0	
		vals		FactSage [SGTE2007] Fe-C+0,03%Mn	links von $c_A$	726,1	872,9	1452,2	1490,5	1491,3	-	-	-	-	1530,8	
		Abweichung		$\Delta T$ DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-7,2	2,3	-3,1	-0,2	1,2	-	-	-	-	-	1,0
				$\Delta T$ DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	3,4	2,1	-2,8	0,2	7,1	-	-	-	-	-	1,2
				$\Delta T$ ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	10,6	-0,1	0,3	0,4	5,9	-	-	-	-	-	0,2
Fe - 0,11er (C)	0,108	LfM	✓	DSC korrr (high.Temp)	peritektisch zwischen $c_A$ und $c_B$	731,7	860,3	1467,6	-	-	-	1493,4	-	1495,3	1528,6	
		WIEDERHOLUNG		peritektisch zwischen $c_A$ und $c_B$	733,9	865,1	1467,9	-	-	-	1494,5	-	1495,1	1528,0		
		Mittelwert		peritektisch zwischen $c_A$ und $c_B$	732,8	862,7	1467,8	-	-	-	1494,0	-	1495,2	1528,3		
		LfM		ThermoCalc [TCFE6] Fe-C+0,05%Mn	zwischen $c_A$ und $c_B$	735,7	864,3	1464,2	-	-	-	1494,5	-	-	1529,2	
		vals		FactSage [SGTE2007] Fe-C+0,05%Mn	zwischen $c_A$ und $c_B$	725,3	864,4	1464,4	-	-	-	1490,9	-	-	1529,0	
		Abweichung		$\Delta T$ DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-2,9	-1,6	3,5	-	-	-	-	-0,5	-	-	-0,9
	$\Delta T$ DSC - FS [SGTE2007]		Lage gleich ✓	7,5	-1,7	3,4	-	-	-	3,1	-	-	-	-0,7		
	$\Delta T$ ThermoCalc - FactSage		Lage gleich ✓	10,4	-0,1	-0,2	-	-	-	-	3,6	-	-	0,2		

**Tabelle 8-4:** Temperaturdifferenzen zwischen DSC-TC, DSC-FS und TC-FS der Fe-C Legierungen.

Legierung	Fe - 0,09er (A)		Fe - 0,11er (C)		
	Messwert	$\Delta T$	Messwert	$\Delta T$	
Analyse	Kohlenstoff 0,087		0,108		
	links von $c_A$		peritektisch zwischen $c_A$ und $c_B$		
Umwandlungen	Abweichungen	Messwert	$\Delta T$	Messwert	$\Delta T$
$T_{\gamma \rightarrow \delta}$ Start	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	1449,4	-3,1	1467,8	3,5
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:		-2,8		3,4
$T_{\gamma \rightarrow \delta}$ Ende	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	1490,7	-0,2	-	-
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:		0,2		-
$T_{\text{Solidus}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	1498,4	1,2	-	-
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:		7,1		-
$T_{\text{Perit.}}$ Start	$\Delta T$ DSC / TCFE6:	-	-	1494,0	-0,5
	$\Delta T$ DSC / SGTE2007:		-		3,1
$T_{\text{Liquidus}}$	$\Delta T$ DSC / TCFE6:	1532,0	1,0	1528,3	-0,9
	$\Delta T$ DSC / SGTE2007:		1,2		-0,7

In **Tabelle 8-4** sind die Messwerte und die berechneten Temperaturdifferenzen nochmals übersichtlich gegenübergestellt. Diese Zusammenstellung zeigt, dass die TC [TCFE6] Berechnung sowohl die Solidus-, als auch die peritektische Temperatur besser beschreibt, wie auch schon in **Abbildung 8-1** dargestellt. Demzufolge ist davon auszugehen, dass der Punkt  $c_A$  bei 0,09%C liegt. Die Abweichungen der TC [TCFE6] Berechnung der beiden Legierungen liegen sehr gut innerhalb der in **Tabelle 7-3** angegebenen Messgenauigkeiten.

### 8.3 System Fe-C-Si, bis 3,3%Si

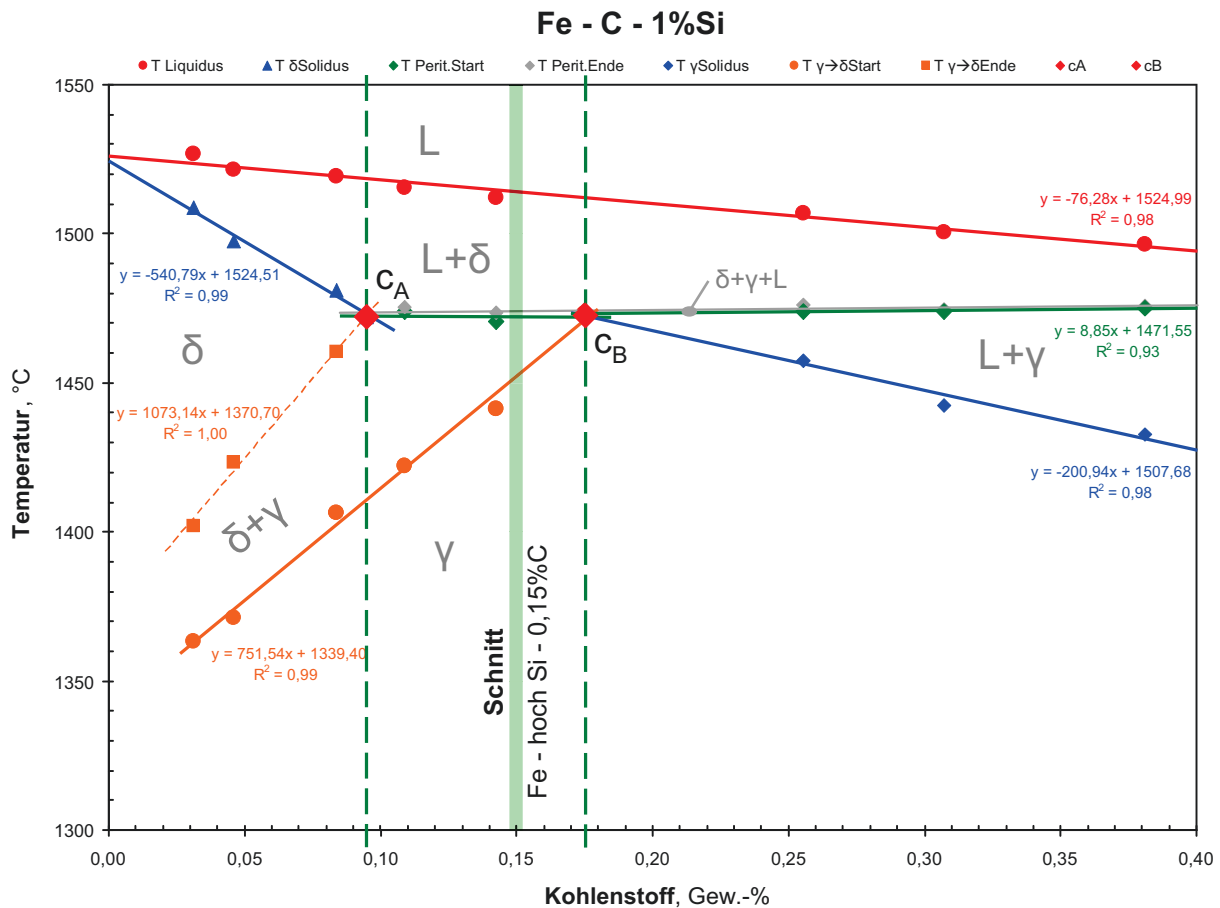
Die Untersuchung des ternären Fe-C-Si Systems sind in dieser Arbeit besonders vertieft, da die DSC-Methodenentwicklung in **Kapitel 6.4** und die HT-LSCM Methodenentwicklung in **Kapitel 6.5** mit drei ausgewählten Modelllegierungen des Fe - C - 1%Si Systems durchgeführt wurde. Die Lage der verwendeten Modelllegierungen ist in **Abbildung 6-6** visualisiert und deren chemische Analysen sind in **Tabelle 6-2** aufgelistet. Weiterführende Details, sowie die Ergebnisse aller 18 untersuchten Fe-C-Si Legierungen sind im **Anhang D** zusammengestellt, wobei in diesem Kapitel ausschließlich ausgewählte Ergebnisse vorgestellt werden.

Beide Datenbanken TCFE6 und SGTE2007 geben für die thermodynamischen Daten des Fe-C-Si System die gleiche Primärquelle von Lacaze, J. und B. Sundman [236] und Miittinen, J. [196] an. Somit sind die Berechnungen mit beiden Programmen sehr ähnlich, wobei sich der in **Kapitel 8.2** beschriebene Unterschied des Fe-C Systems auch in diesem System widerspiegelt und in der TCFE6 zusätzlich eine nicht offiziell zugängliche Quelle von Sundman, B. angegeben wird.

**Tabelle 8-5** ist eine umfassende Zusammenstellung der Messergebnisse von acht Modelllegierungen des Systems Fe - C - 1%Si, wobei sich in dieser Tabelle auch die Werte der drei Legierungen der Methodenentwicklung wiederfinden. Diese gezielte Zusammenstellung von Modelllegierungen erlaubt es, das pseudobinäre Phasendiagramm Fe - C - 1%Si vollständig neu zu konstruieren, wie in **Abbildung 8-3** dargestellt. Die Verwendung von jeweils drei Modelllegierungen links von  $c_A$  und rechts von  $c_B$ , sowie von zwei bis drei Legierungen zwischen  $c_A$  und  $c_B$  ist ideal, um ein Phasendiagramm zur Bestimmung von  $c_A$  und  $c_B$  zu konstruieren.

**Tabelle 8-5:** DSC-Messdaten des pseudobinären Systems Fe - C - 1%Si.

DSC - Messdaten	Legierung	N-00(A)	N-0(C)	N-I(A)	cA	N-II(A)	N-III(B)	cB	N-IV(A)	N-V(A)	N-V(B)
	Kohlenstoff	0,03	0,05	0,08	0,095	0,11	0,14	0,175	0,26	0,31	0,38
	Silizium	1,04	1,03	0,99	1,01	0,99	0,98	1,01	0,99	1,02	1,03
	Lage	links von cA	links von cA	links von cA	cA ermittelt	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	cB ermittelt	rechts von cB	rechts von cB	rechts von cB
	$T_{y \rightarrow 0}^{Start}$	1363,3	1371,4	1406,5		1422,2	1441,4	1473,0	-	-	-
	$T_{y \rightarrow 0}^{Ende}$	1401,8	1423,2	1460,6	1472,0	-	-		-	-	-
	$T_{Solidus}^{\delta}$	1508,9	1497,6	1481,1	1472,0	-	-		-	-	-
	$T_{Solidus}^{\gamma}$	-	-	-		-	-	1473,0	1457,6	1442,4	1432,9
	$T_{Perit.}^{Start}$	-	-	-	1472,0	1473,8	1470,4	1473,0	1474,1	1474,1	1475,0
	$T_{Perit.}^{Ende}$	-	-	-	1472,0	1475,5	1473,4		1476,0	1474,7	1475,7
	$T_{Liquidus}$	1526,8	1521,6	1519,3		1515,7	1512,3		1506,8	1500,4	1496,5



**Abbildung 8-3:** Neu konstruiertes pseudobinäres Phasendiagramm Fe - C - 1%Si.

Die Neukonstruktion des Phasendiagramms erfolgt primär durch einfache Regressionsgeraden, (bzw. bei Bedarf mit Regressionspolynomen 2ten Grades). Durch das Verlängern und Einschneiden der Regressionsgeraden können die kritischen Punkte  $c_A$  und  $c_B$  exakt bestimmt werden, wobei diese Punkte dann selbst ein Teil der Regressionslinie sind. Ziel ist es die Korrelation  $R^2$  aller Regressionsgeraden jeweils zu maximieren (Max = 1). Die in **Abbildung 8-4** ermittelten Regressionsgeraden zeigen dabei höchste Korrelationen von jeweils weit über 90%.

Der Vergleich des in **Abbildung 8-3** dargestellt experimentell konstruierten pseudobinäres Phasendiagramm Fe - C - 1%Si und dem mittels ThermoCalc [TCFE6] berechneten Phasendiagramm ist in **Abbildung 8-4** zusammengestellt. Dabei ist deutlich ersichtlich, dass die thermodynamische Berechnung bei allen Phasenumwandlungen perfekt mit den experimentellen Werten übereinstimmt. Einzig die Solidustemperatur rechts von  $c_B$  wird von TC leicht zu tief berechnet. Es ist daher gesichert, dass die TCFE6 Datenbank den Einfluss von Si auf das Fe-C System bis 1%Si sehr gut und die SGTE2007 Datenbank mit einer gering erhöhten Abweichung ebenfalls gut beschreibt.

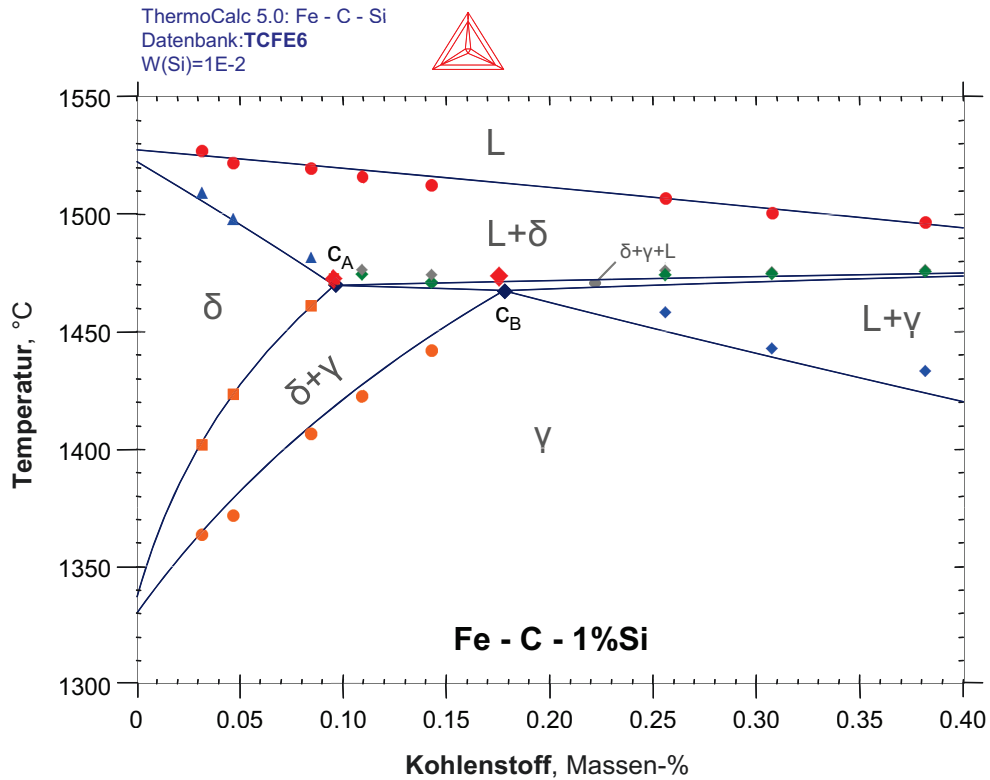


Abbildung 8-4: Phasendiagramm Fe - C - 1%Si, Vergleich DSC / TC.

Um den Si-Einfluss bis 3,3% auf das Fe-C System und den peritektische Bereich bei höheren Konzentrationen zu untersuchen, wurde ein pseudobinäres Fe - hoch Si - 0,15%C Schnitt experimentell untersucht, wie in **Abbildung 8-5** dargestellt.

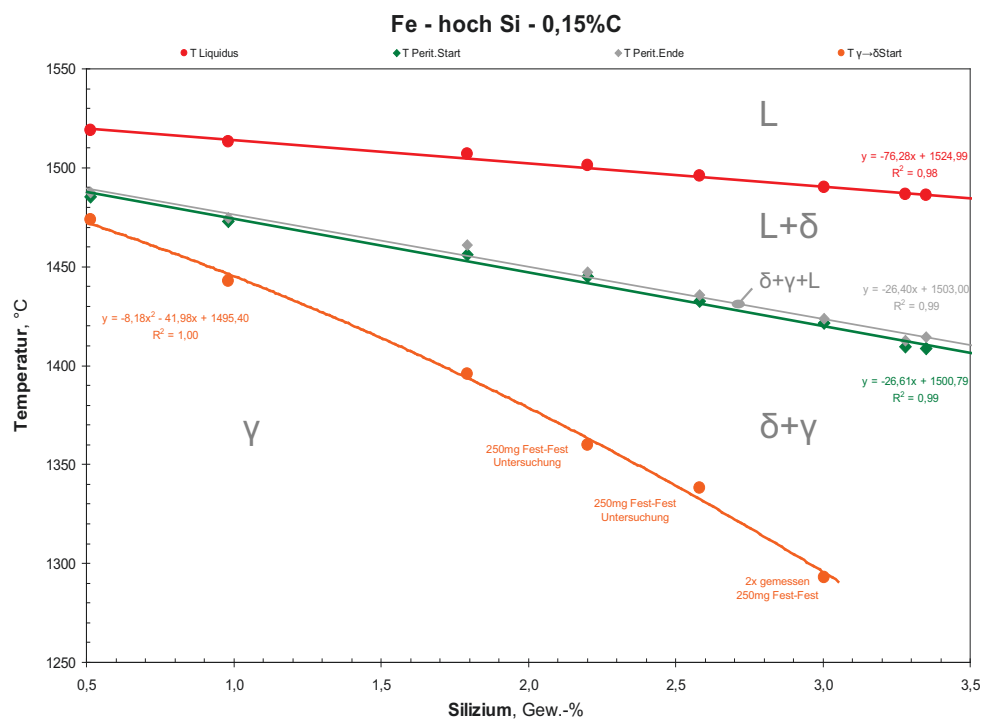


Abbildung 8-5: Neu konstruiertes pseudobinäres Phasendiagramm Fe - hoch Si - 0,15%C.



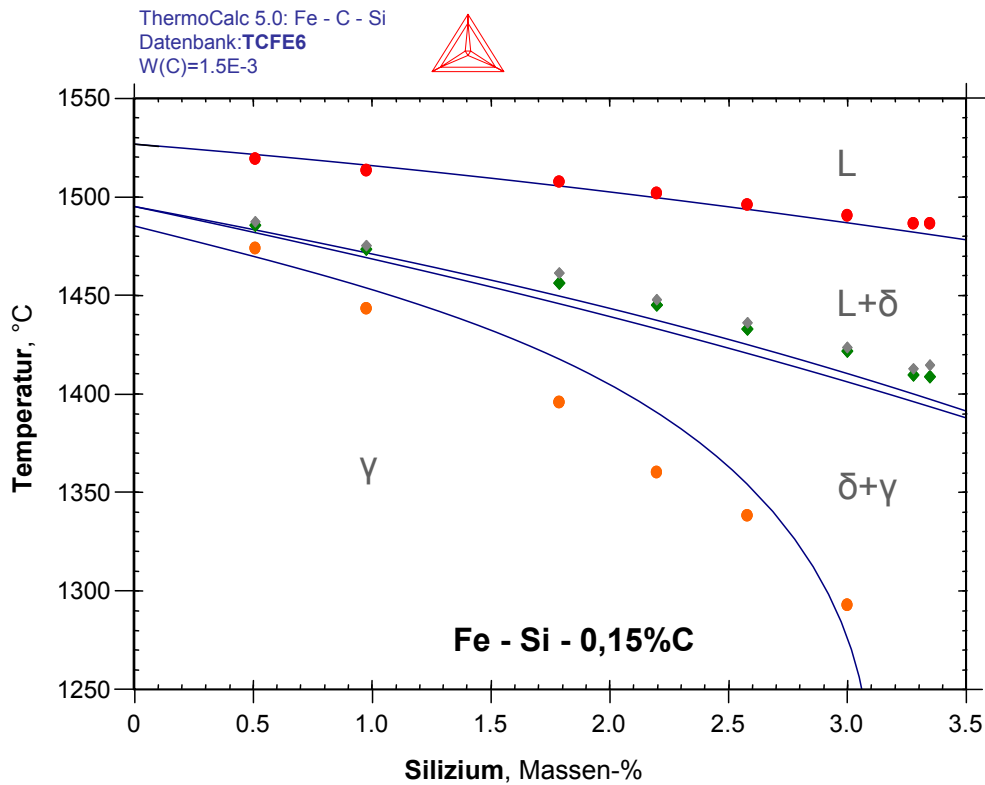
Das neu konstruierte Phasendiagramm zeigt deutlich den Si-Einfluss, welcher zu einer Erniedrigung aller Umwandlungstemperaturen führt und auch zu einer starken Erweiterung der Zweiphasengebiete L+ $\delta$  und  $\delta$ + $\gamma$ , wie in **Abbildung 8-5** dargestellt. Dadurch wird mit zunehmendem Si-Gehalt das Messen der  $\gamma \rightarrow \delta + \gamma$  Umwandlung schwieriger, da sich deren Enthalpieänderung auf einen immer größer werdenden Temperaturbereich erstreckt. Da ab 2,2%Si die DSC-Messungen mit den regulären 50mg DSC-Proben kein auswertbares Signal für die  $\gamma \rightarrow \delta + \gamma$  Umwandlung zeigten, wurden extra so genannte fest-fest Messungen durchgeführt, um diese Umwandlung besser zu charakterisieren. Dazu wurden extra 250mg DSC-Proben verwendet, wie in **Kapitel 6.4** vorgestellt und im **Anhang B** in **Abb. B-3** dargestellt. Mit diesem Spezialproben wurden gezielt die Festkörperumwandlungen untersucht, ohne jedoch die Probe aufzuschmelzen.

**Tabelle 8-6** zeigt eine Zusammenstellung der Temperaturdifferenzen zwischen den DSC Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007] alle Legierungspunkte des untersuchten Fe - hoch Si - 0,15%C Systems von **Abbildung 8-5**. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass bei höheren Siliziumgehalten, ab 1,8%Si die Abweichungen bei  $T_{\gamma \rightarrow \delta}^{Start}$  beider Datenbanken deutlich über 20°C ansteigen, jedoch bei 3%Si wieder auf ein  $\Delta T$  kleiner als 3°C abfällt. Weiters nimmt mit steigenden Siliziumgehalten ab 1,8%Si die Abweichungen bei  $T_{Perit.}$  beiden Datenbanken zu, wobei die berechneten Temperaturen im Durchschnitt um mehr als 10°C zu tief gerechnet werden. Die Liquidustemperatur wird mit beiden Datenbanken gut beschrieben, da alle Abweichungen bis zu einem Siliziumgehalt von 3% immer unter 5°C liegen.

**Tabelle 8-6:** Temperaturdifferenzen zwischen DSC-TC, DSC-FS und TC-FS der Fe - hoch Si - 0,15%C Legierungen.

Abweichungen	Legierung		A-II(B)	N-III(B)	M-I(A)	M-II(A)	M-III(A)	M-IV(A)	M-V(A)	M-V(B)
	Kohlenstoff	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16
	Silizium	0,51	0,98	1,79	2,20	2,58	3,00	3,28	3,35	
	Lage	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB
$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{Start}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	9,5	-6,5	-23,3	-34,2	-17,7	2,4	-	-	
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	7,5	-8,9	-27,1	-39,2	-22,2	0,3	-	-	
$T_{Perit.}^{Start}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	4,1	4,2	11,0	12,5	12,6	16,0	13,4	16,3	
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	6,2	5,1	5,7	10,6	9,8	12,5	9,5	12,3	
$T_{Liquidus}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-2,2	-2,8	2,5	2,8	2,8	4,5	4,7	7,2	
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	-1,9	-2,4	2,8	3,2	3,2	4,9	5,0	7,5	

Zur besseren Visualisierung der Unterschiede zwischen den DSC-Messdaten und der ThermoCalc Berechnung [TCFE6], sind in **Abbildung 8-6** die Messpunkte in dem berechneten Phasendiagramm eingetragen. Dabei ist zu erkennen, dass es bei der berechneten Krümmung der  $\gamma \rightarrow \delta + \gamma$  Umwandlung, d.h. der Ausbildung des reinen  $\gamma$ -Gebietes („Austenitnase“), deutlich Unterschiede gibt.



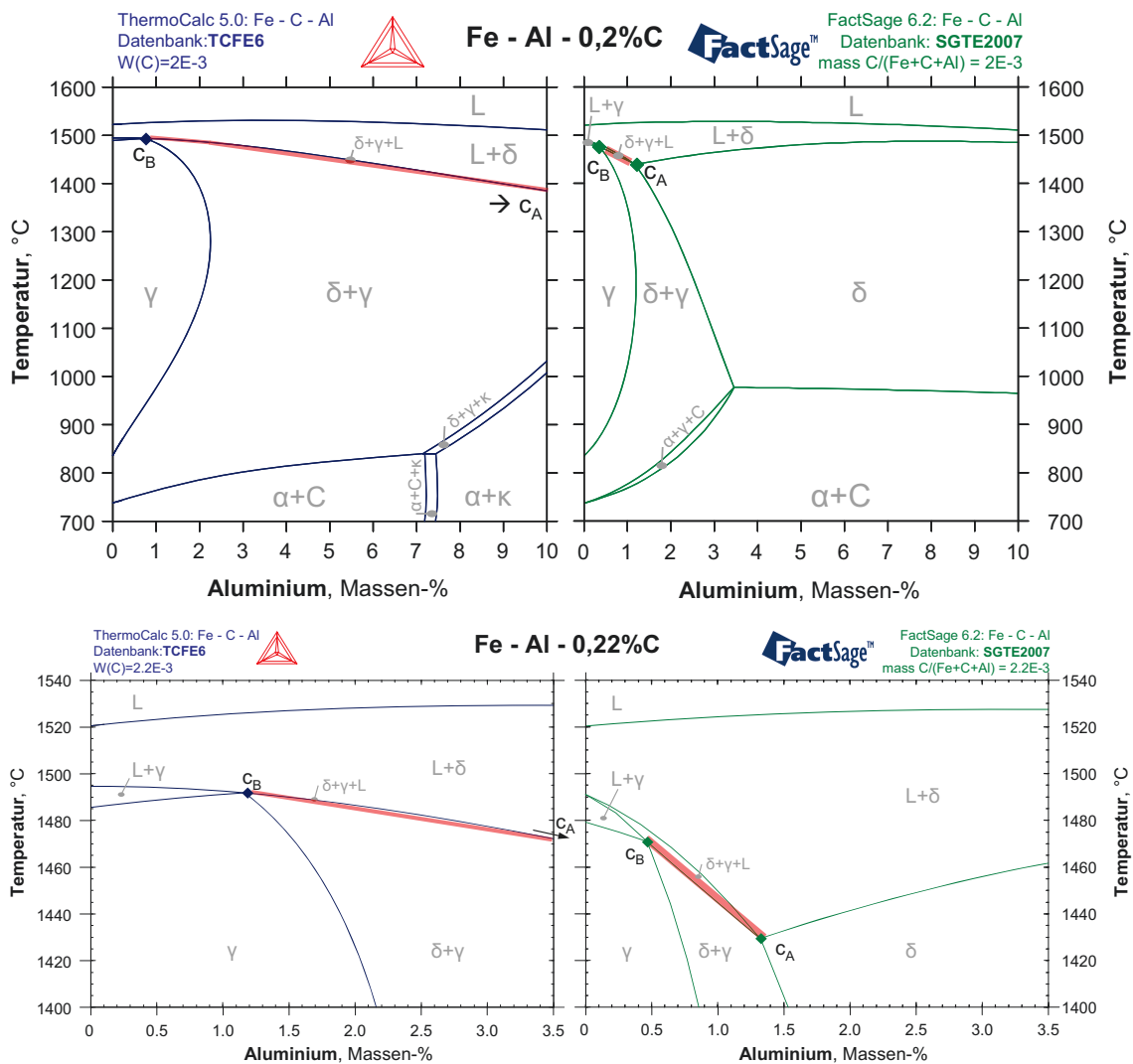
**Abbildung 8-6:** Phasendiagramm Fe - hoch Si - 0,15%C, Vergleich DSC / TC.

Das experimentell neu konstruierte pseudobinäre Phasendiagramm Fe - C - 1%Si ist hiermit sehr gut aufgearbeitet. Dabei ist auch deutlich zu erkennen, dass Silizium auf die Lage von  $c_A$  und  $c_B$  im Vergleich zum reinen Fe-C System praktisch keinen Einfluss hat. Dies steht noch im Gegensatz zu den alten  $C_p$ -Formeln von **Tabelle 5-1**, wo Silizium noch als Ferrit-Bildner stark negativ gewichtet ist.

Die durchgeführten Messungen zeigen derzeit ein Potential für weitere Untersuchungen, vor allem bei höheren Siliziumgehalten  $>2\%$  um die peritektische Temperatur und die  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung besser zu beschreiben. Dabei sollte möglichst gut die gesamte „Austenitnase“ von oben und unten charakterisiert werden, d.h. alle Phasenübergänge der folgenden Umwandlungen:  $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \gamma \rightarrow \delta + \gamma$ .

### 8.4 System Fe-C-Al, bis 3%Al

Die Untersuchungen des ternären Fe-C-Al Systems in dieser Arbeit sind Neuland, da es über den peritektischen Bereich dieses Systems noch keine Veröffentlichungen mit vergleichbaren experimentellen Untersuchungen gibt (Stand Ende 2013). Untersucht wurde in dieser Arbeit im Speziellen eine Al-Variation bei 0,2%C, da viele TRIP-Stähle, wie in **Tabelle 8-2** aufgelistet, auf diesem Kohlenstoffgehalt basieren. Die Ergebnisse aller zehn untersuchten Fe-C-Al Legierungen sind im **Anhang E** zusammengestellt, wobei in diesem Kapitel ausschließlich ausgewählte Ergebnisse vorgestellt werden. **Abbildung 8-7** zeigt eine Gegenüberstellung der mittels ThermoCalc [TCFE6] und FactSage [SGTE2007] berechneten pseudobinären Fe - hoch Al - 0,22%C Phasendiagramme.



**Abbildung 8-7:** Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - hoch Al - 0,22%C, Vergleich TC / FS.

Während beim Fe-C-Si System die thermodynamischen Berechnungen mit den beiden Datenbanken TCFE6 und SGTE2007 praktisch ident sind, zeigen sich beim Fe-C-Al System hingegen signifikante Unterschiede. Die ThermoCalc [TCFE6] Berechnung zeigt im Phasendiagramm von **Abbildung 8-7** bei Aluminiumgehalten > 7,2% die Bildung einer  $\kappa$ -Phase im unteren Temperaturbereich, im Hochtemperaturbereich bis über 13% Al ein durchgehendes  $\delta+\gamma$  Zweiphasengebiet und somit auch eine peritektische Phasenumwandlung auf. Die FactSage 6.2 [Datenbank: SGTE2007] Berechnung zeigt hingegen ab 3,3% Al ein durchgehend ferritisches ( $\delta$ , bzw.  $\alpha$ ) Gefüge auf, welches auch als solches aufschmilzt.

Abgesehen von der praktisch identen Liquidustemperatur sind beide Berechnungen ab einen Aluminiumgehalt von 0,1% bereits sehr unterschiedlich. Bei der TCFE6 liegt der charakteristische Punkt  $c_B$  bei 1,2%Al und  $c_A$  bei über 13,2%Al. Bei der SGTE2007 hingegen liegt der charakteristische Punkt  $c_B$  bei 0,48%Al und  $c_A$  bei 1,32%Al.

Während beide Datenbanken TCFE6 und SGTE2007 eine thermodynamische Beschreibung des Fe-Al Systems ausweisen, ist das ternäre Fe-C-Al System nur in der TCFE6 beschrieben und nicht in der SGTE 2007 (auch nicht in der SGTE2011, die bis Mitte 2014 die aktuelle Version war). Die in der TCFE6 verwendete Arbeit von Connetable, D. *et al.* [201] ist die erste Publikation, die eine thermodynamischen Beschreibung des Fe-C-Al Systems beinhaltet. Diese Arbeit baut jedoch primär auf *ab-initio* Modellierungen und isothermen Schnitten bei 800, 1000, 1200°C (fest-fest Untersuchungen) auf, wobei letztere experimentell mittels HT-XRD Untersuchungen Palm, M. und G. Inden [237] gemessen wurden. Grundlegende experimentelle Untersuchungen der Hochtemperatur-Phasenumwandlungen ( $T_{\text{Solid}}$ ,  $T_{\text{Liquid}}$  und  $T_{\text{Perit.}}$ ) in der Fe-reichen Ecke sind hingegen bisher nicht publiziert worden.

Daher wurde das pseudobinäre Phasendiagramm Fe - hoch Al - 0,22%C experimentell bestimmt und der Punkt  $c_B$ , wie in **Abbildung 8-8** dargestellt, konstruiert. Während praktisch alle Umwandlungstemperaturen in diesem pseudobinären Schnitt mit ansteigendem Al-Gehalt abfallen, bleibt die Liquidustemperatur von 0 bis 3% Al bei ~1520°C nahezu konstant.

Ein Vergleich des mit FactSage [SGTE2007] berechneten Phasendiagramms, welches rechts in **Abbildung 8-7** dargestellt ist, mit dem experimentell bestimmten Phasendiagramm von **Abbildung 8-8** zeigt deutlich, dass dieses gänzlich falsch ist. Grund dafür ist die fehlende thermodynamische Beschreibung des ternären Fe-C-Al Systems in der SGTE-Datenbank. Der Vergleich zwischen dem experimentell bestimmten Phasendiagramm und der ThermoCalc [TCFE6] Berechnung ist in **Abbildung 8-9** gegenübergestellt. Die Berechnung mit der TCFE6 zeigt ein grundsätzlich vergleichbares Phasendiagramm, wo jedoch mit zunehmendem Aluminiumgehalt die Abweichungen immer größer werden. So wird  $T_{\text{Perit}}$  bei 2%Al um mehr als 25°C und  $T_{\text{Liquid}}$  um mehr als 6°C zu hoch berechnet.

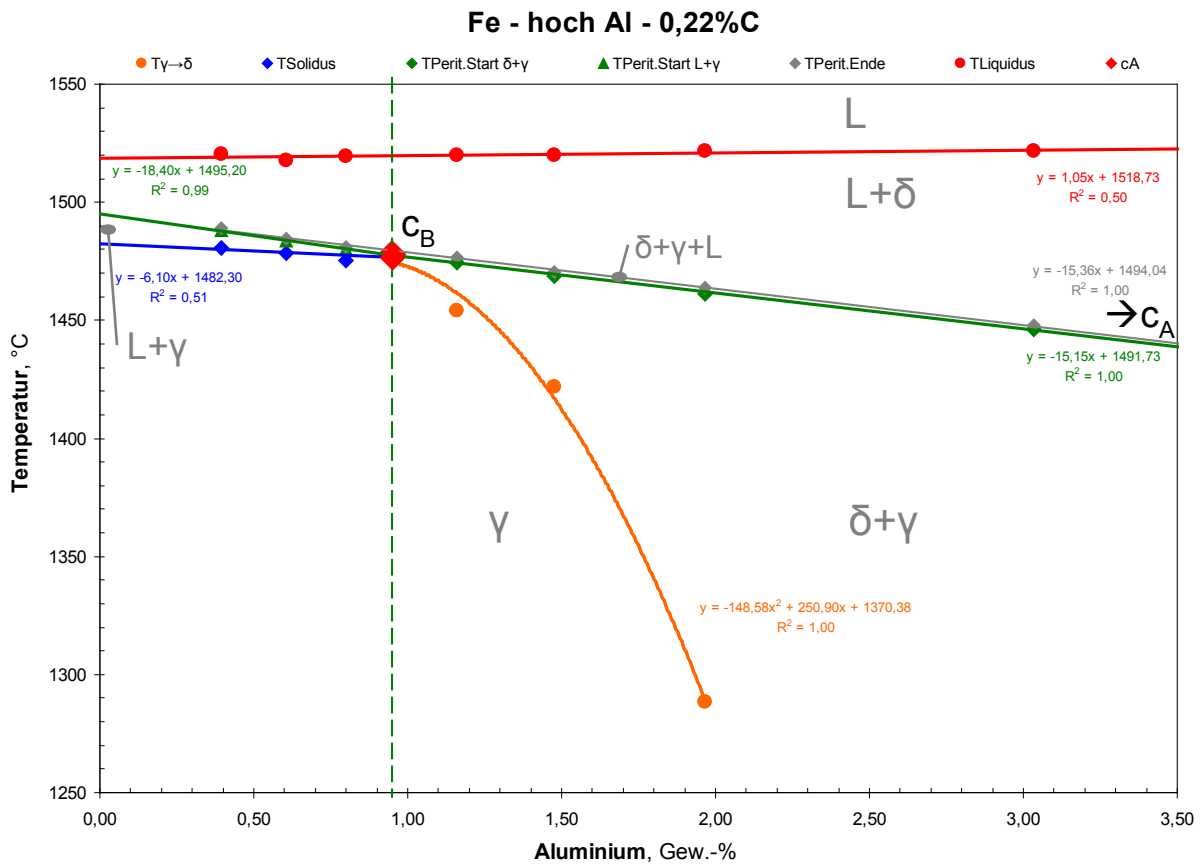


Abbildung 8-8: Neu konstruiertes pseudobinäres Phasendiagramm Fe - hoch Al - 0,22%C.

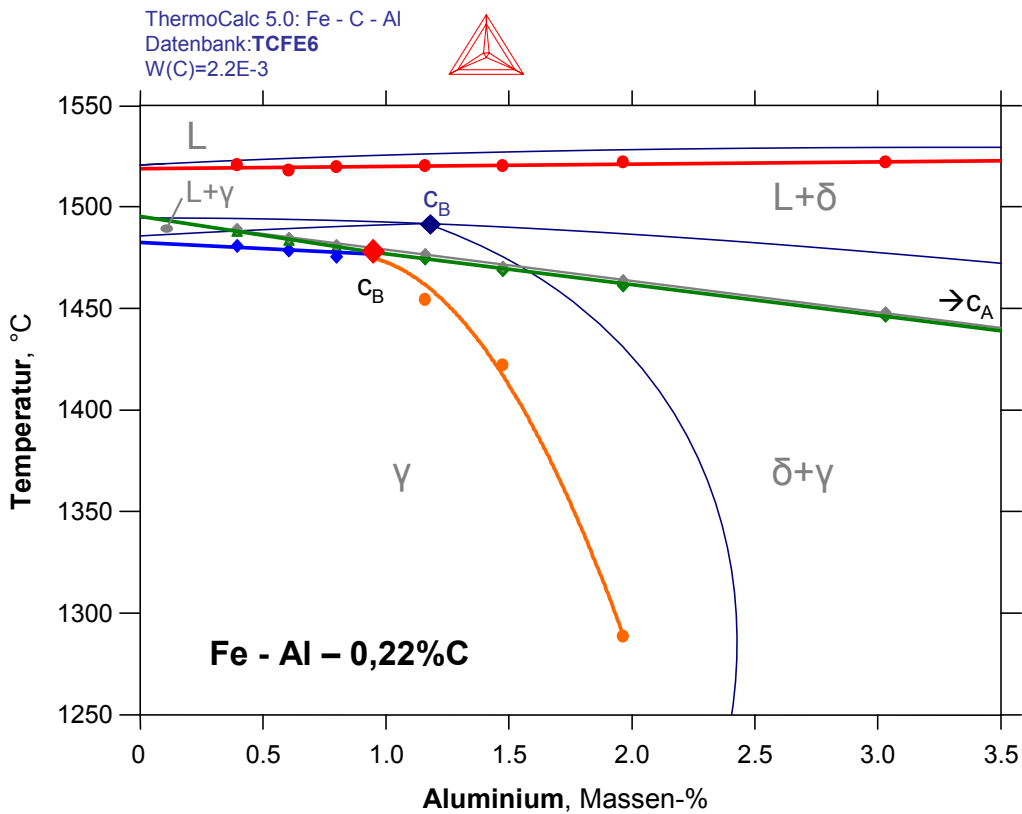


Abbildung 8-9: Phasendiagramm Fe – hoch Al – 0,22%C, Vergleich DSC / TC.

Das mittels DSC-Messungen experimentell neu ermittelte pseudobinäre Phasendiagramm Fe - hoch Al - 0,22%C zeigt deutlich auf, dass die FactSage [SGTE2007] Berechnung gänzlich falsch ist und die ThermoCalc [TCFE6] Berechnung signifikante Abweichungen aufweist. In **Abbildung 8-9** erkennt man, dass zur Optimierung der ThermoCalc [TCFE6] Berechnung sowohl der Beginn der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung zu niedrigeren Aluminiumgehalten (= nach links), als auch die peritektischen Phasenumwandlung zu tieferen Temperaturen verschoben werden müsste. D.h.  $c_B$  müsste um 0,25%Al zu kleineren Aluminiumgehalten, sowie um ca. 20°C zu tieferen Temperaturen wandern.

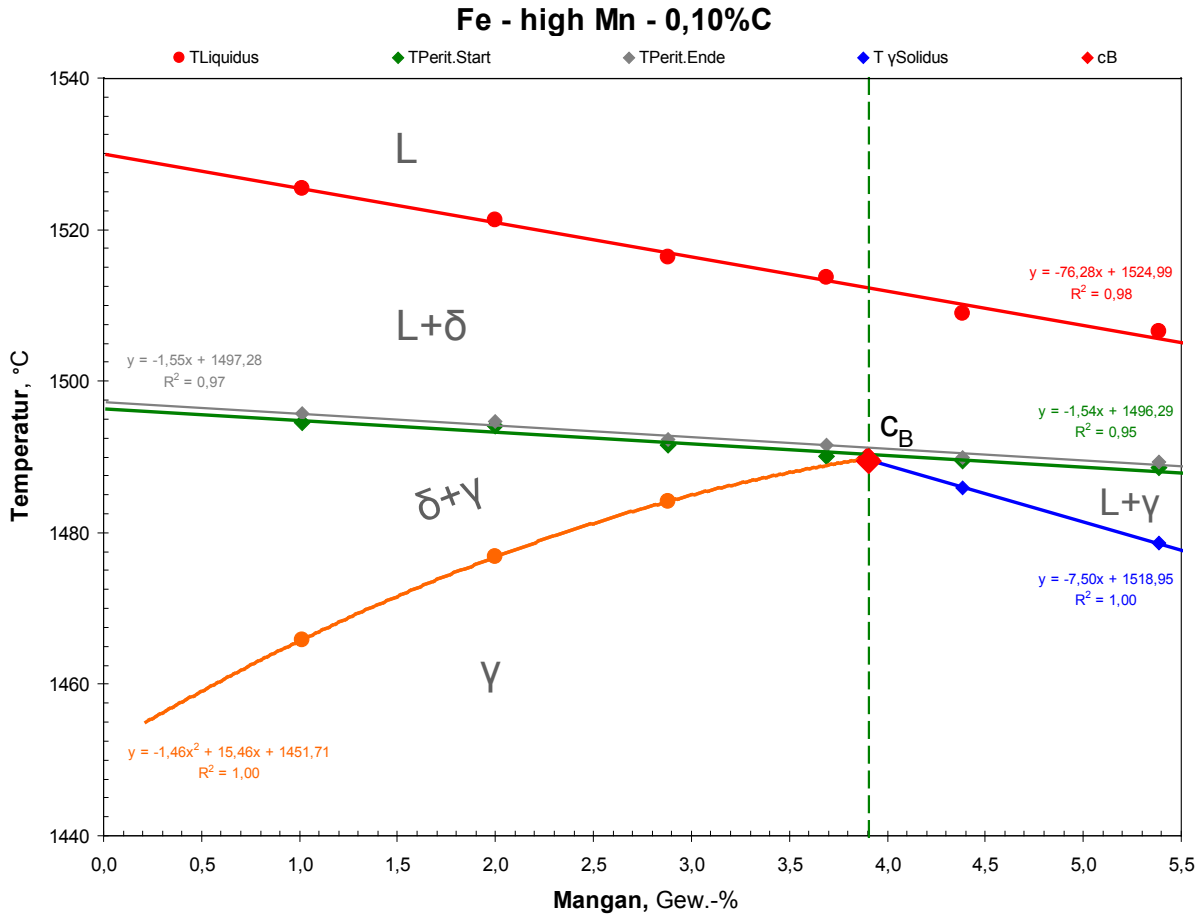
Die durchgeführten Messungen zeigen großes Potential für weitere Untersuchungen auf; einerseits für weitere Aluminiumvariationen bei z.B. 0,1%C (Fe - hoch Al - 0,1%C) und/oder 0,3%C, sowie für ausführliche Kohlenstoffvariationen bei 0,8%Al und 1,5 (bzw. 2)%Al mit jeweils neun Legierungen pro Phasendiagramm, um die charakteristischen Punkt  $c_A$  und  $c_B$  genau zu bestimmen. Die Auswirkung von Al auf das Fe-C System lässt sich mittels Cp-Formeln, aufgrund des starken Einflusses und der Aufweitung des Gebietes zwischen  $c_A$  und  $c_B$  praktisch überhaupt nicht beschreiben. Alleinig mit der CALPHAD-Methode können höher Al-haltige Legierungen thermodynamisch beschrieben werden.

## 8.5 System Fe-C-Mn, bis 5,4%Mn

Die Untersuchung des ternären Fe-C-Mn Systems in dieser Arbeit erfolgte ausschließlich zur schnellen Überprüfung der thermodynamischen Beschreibung bis zu einem Mn-Gehalt von 5,5%. Sowohl ThermoCalc 5.0 [TCFE6], wie auch FactSage 6.2 [SGTE2007] geben für die thermodynamischen Daten die gleiche Primärquelle von Huang, W. [238] an. Somit sind die Berechnungen mit beiden Programmen sehr ähnlich, wobei sich der in **Kapitel 8.2** beschriebene Unterschied des Fe-C Systems auch in diesem System widerspiegelt und in der TCFE6 zusätzlich eine nicht offiziell zugängliche Quelle von Franke, P. extra angegeben wird. Die Ergebnisse aller sechs untersuchten Fe-C-Mn Legierungen sind im **Anhang F** zusammengestellt, wobei in diesem Kapitel ausschließlich ausgewählte Ergebnisse vorgestellt werden.

Um mit möglichst wenigen Legierungen den Mn-Einfluss bis 5,5% zu untersuchen, wurde ausschließlich das pseudobinäre Phasendiagramm Fe - hoch Mn - 0,10%C experimentell bestimmt, und der Punkt  $c_B$  konstruiert, wie in **Abbildung 8-10** dargestellt. Dabei zeigt sich, der starke Einfluss von Mangan als Austenit-Bildner, da sich mit zunehmenden Mn-Gehalt

das Umwandlungsverhalten von  $c_A$  Richtung  $c_B$  bewegt und das  $\gamma+\delta$  Zweiphasengebiet immer kleiner wird, bis bei 3,9%Mn der Punkt  $c_B$  erreicht ist. Ab diesem Punkt liegt das Umwandlungsverhalten im Bereich III zwischen  $c_B$  und  $c_C$ . Dieses Verhalten ist konträr zum Einfluss vom Ferrit-Bildern Aluminium, welches in **Abbildung 8-8** dargestellt ist.



**Abbildung 8-10:** Neu konstruiertes pseudobinäres Phasendiagramm Fe - hoch Mn - 0,10%C.

**Tabelle 8-7:** Temperaturdifferenzen zwischen DSC-TC, DSC-FS und TC-FS der Fe - hoch Mn - 0,10%C Legierungen.

Abweichungen	Legierung		A-I(A)	A-II(A)	A-III(B)	A-IV(B)	A-V(B)	A-VI(B)	
	Kohlenstoff		0,106	0,107	0,100	0,098	0,098	0,098	
	Mangan		1,02	2,00	2,88	3,69	4,38	5,39	
$T_{\gamma \rightarrow \delta}$ Start	Lage		peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	rechts von cB	rechts von cB	
	$\Delta T$ DSC - TC FE6:		-7,7	-5,6	-1,3	-10,0	-	-	
		$\Delta T$ DSC - SGTE2007:		-7,7	-5,6	-1,4	-7,0	-	-
$T_{Solidus}$	$\Delta T$ DSC - TC FE6:		-	-	-	-	3,3	1,8	
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:		-	-	-	-	6,3	4,8	
$T_{Perit.}$ Start	$\Delta T$ DSC - TC FE6:		2,0	3,3	2,5	2,5	3,1	4,0	
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:		4,9	5,8	4,6	4,3	4,7	5,3	
$T_{Liquidus}$	$\Delta T$ DSC - TC FE6:		1,0	1,9	0,8	2,1	0,7	3,4	
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:		1,2	2,1	1,0	2,2	0,9	3,6	

**Tabelle 8-7** zeigt eine Zusammenstellung der Temperaturdifferenzen zwischen den DSC Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007] alle Legierungspunkte des untersuchten Fe - hoch Mn - 0,10%C Systems von **Abbildung 8-10**. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich keine einzige Temperaturabweichung größer als  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  auftritt. Besonders gering sind die Abweichungen der TC und FS Berechnungen bei  $T_{\text{Liquid}}$  und bei  $T_{\text{Perit}}$ , wobei die  $T_{\text{Perit}}$  von TC um  $2,9^{\circ}\text{C}$  und von FS um  $4,9^{\circ}\text{C}$  im Durchschnitt zu tief berechnet wird. Die Ergebnisse in **Tabelle 8-7** zeigen, dass sowohl TC [TCFE6] wie auch FS [SGTE2007] die ausgewählten Modelllegierungen bis 5,5%Mn gut beschreiben. Die durchgeführten (vereinfachten) Messungen zeigen derzeit kein Potential für weitere Untersuchungen auf. Sofern Interesse an Legierungen mit Kohlenstoffgehalten  $> 0,2\%$  und höheren Mangangehalten  $> 4\%$  besteht, wäre die Solidustemperatur rechts von  $c_B (=T_{\gamma \rightarrow \gamma+L})$  zu untersuchen.

Während sich die Hochtemperaturphasenumwandlungen der Fe-C-Mn Modelllegierungen mit der vorgestellten Methodik und der direkten Verwendung von rohen HFU-Proben sehr gut analysieren lassen, gibt es bei steigendem Mn-Gehalt erhöhte Schwierigkeiten bei der experimentellen Bestimmung der  $\alpha \rightarrow \gamma$  Phasenumwandlung. Auf diese Thematik wird extra im **Anhang F, Kapitel 6**, eingegangen. Eine besondere Gefahr bei der Messung von hoch Mn-haltigen Legierungen ist das Abdampfen von Mangan und damit eine Kontamination und Beschädigung des Platin DSC-Sensors. Diesbezüglich sind gezielte Reinigungs-Lehrmessungen (Sauerstoff/Vakuum/Argon) zwischen den Probenmessungen notwendig. Bei sehr hohen Mn-Gehalten ( $> 10\%$ ) ist die entwickelte DSC-Methode mit den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Deckeln aufgrund der starken Mn-Abdampfung in Frage zu stellen.

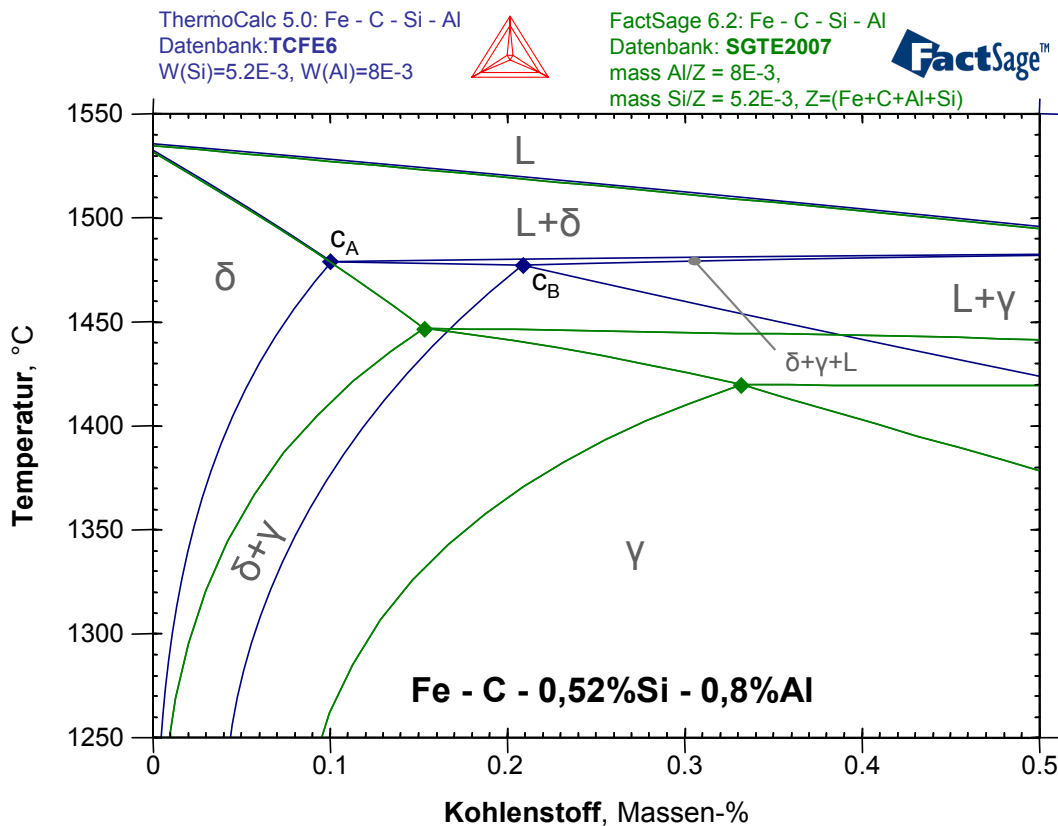
## 8.6 System Fe-C-Si-Al

Mit derselben Methode, mit der die ternären Fe-C-Si/Al/Mn Systeme untersucht wurden, erfolgte die Untersuchung des quaternären Fe-C-Si-Al Systems. Bei diesem quaternären System handelt es sich gleich wie bei dem ternären Fe-C-Al System um Neuland, da es über den peritektischen Bereich dieses Systems noch keine Veröffentlichungen mit vergleichbaren experimentellen Untersuchungen gibt (Stand Ende 2013). Untersucht wurde in dieser Arbeit eine Kohlenstoff-Variation mit 0,52%Si und 0,8%Al, welche vom Al- und Si-Gehalt der realen Legierung „TRIP 3“ von **Tabelle 8-2** entspricht.



Keine der beiden Datenbanken (TCFE6 und SGTE2007) SGTE2007 verfügen über eine thermodynamische Beschreibung des quaternären Fe-C-Si-Al Systems. Daher sind die vier ternären Untersysteme zu betrachten. So verwenden beide Datenbanken für das ternäre Untersystem Fe-C-Si, die gleichen Primärquelle von Lacaze, J. und B. Sundman [236] und Miittinen, J. [196] und für das ternäre Untersystem Al-Si-C die Arbeit von Grobner, J. *et al.* [239]. Die TCFE6 Datenbank hat weiters eine Beschreibung des Fe-C-Al Systems von Connetable, D. *et al.* [201], jedoch keine Beschreibung des Fe-Si-Al Systems.

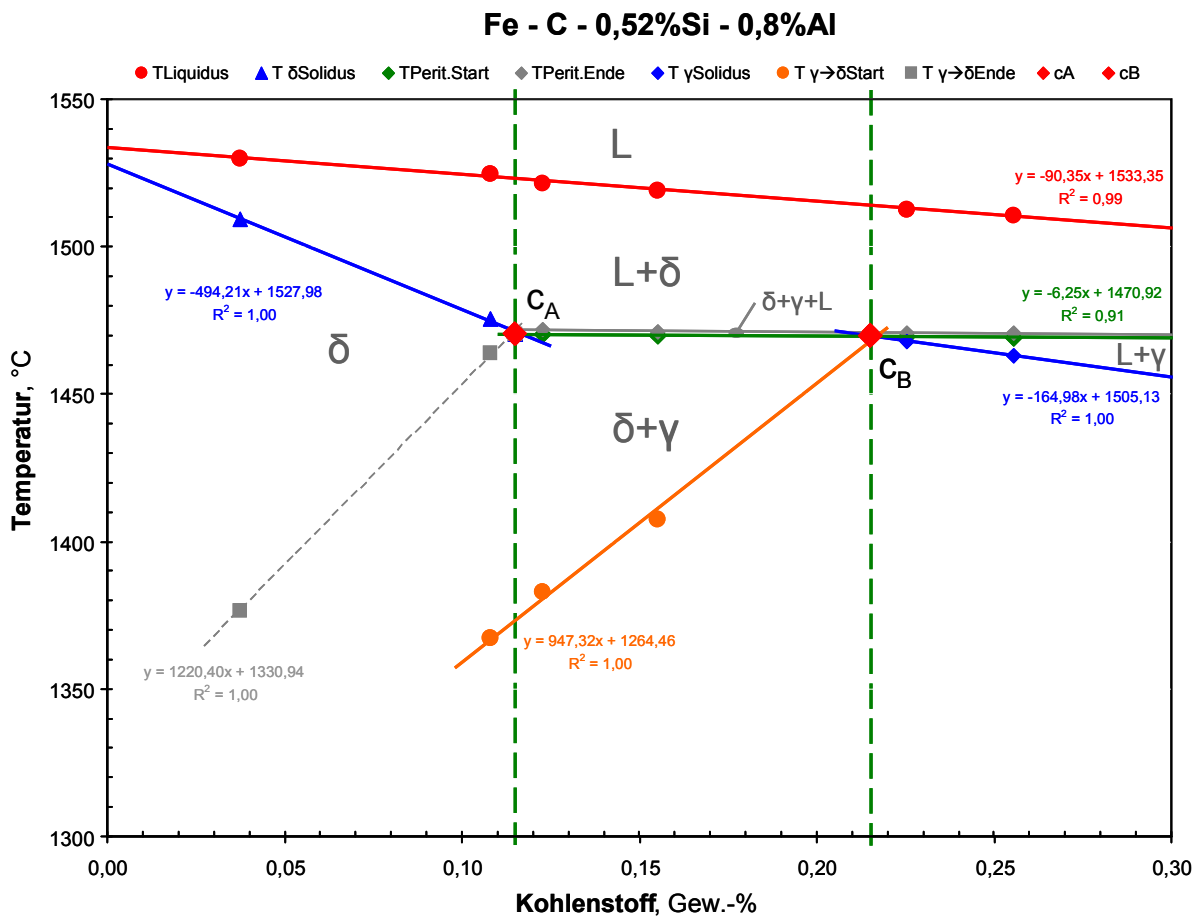
Die SGTE2007 Datenbank verwendet hingegen eine Beschreibung des ternären Fe-Si-Al Systems von einer nicht offiziell zugängliche Quelle von Kolby, P. und hat allerdings keine Beschreibung des Fe-C-Al Systems. Aufgrund der verschieden verwendeten Datenquellen sind die berechneten Phasendiagramme, wie in **Abbildung 8-11** dargestellt, dementsprechend unterschiedlich. Auffällig bei diesen Berechnungen sind die idente Liquidustemperatur, sowie der gleiche Verlauf der Solidustemperatur links von  $c_A$ .



**Abbildung 8-11:** Phasendiagramm Fe - C - 0,52%Si - 0,8%Al, Vergleich TC / FS.

Aufgrund der Komplexität von Multikomponentensystemen wird für die erste Untersuchung dieses quaternären Fe-C-Si-Al Systems ausschließlich ein pseudobinäres Fe-C Diagramm betrachtet. Die Ergebnisse aller sechs untersuchten Fe-C-Si-Al Legierungen sind im **Anhang**

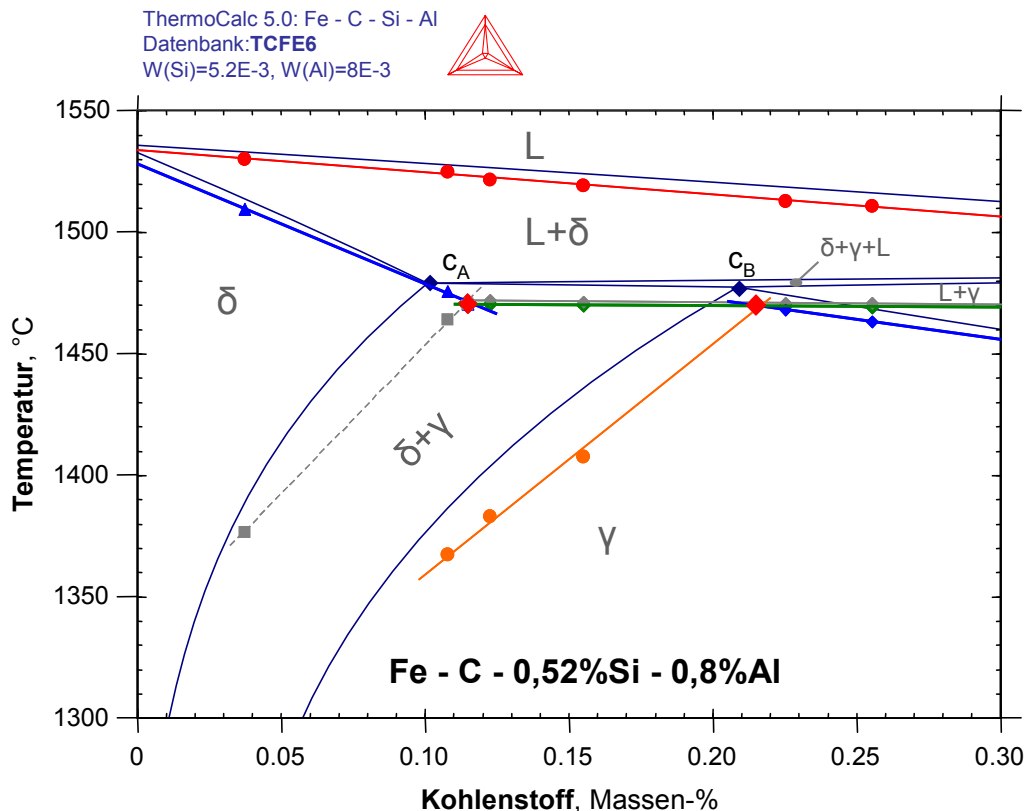
G zusammengestellt, wobei in diesem Kapitel ausschließlich ausgewählte Ergebnisse vorgestellt werden. **Abbildung 8-12** zeigt ein neu konstruiertes pseudobinäres Fe - C - 0,52%Si - 0,8%Al Phasendiagramm. Die Punkte  $c_A$  und  $c_B$  wurden zwar auch bestimmt, jedoch aufgrund der Verwendung von nur sechs Messpunkten mit einer deutlich geringeren Genauigkeit als bei dem in **Abbildung 8-3** dargestellten Fe - C - 1%Si System. Demzufolge ist die Verwendung von mindestens drei Messpunkten zur Konstruktion jeder Phasengrenzfläche zu empfehlen.



**Abbildung 8-12:** Neu konstruiertes pseudobinäres Phasendiagramm Fe - C - 0,52%Si - 0,8%Al.

Ein Vergleich des mit FactSage [SGTE2007] berechneten Phasendiagramms von **Abbildung 8-11** und des experimentell bestimmten Phasendiagramms von **Abbildung 8-12** zeigt große Unterschiede auf, besonders bei der Lage von  $c_B$  und bei dem überdimensional groß berechneten L+ $\gamma$ + $\delta$ -Dreiphasengebiet. Grund für diese starken Abweichungen der SGTE-Datenbank ist wohl die fehlende thermodynamische Beschreibung des ternären Fe-C-Al Systems, wie in **Kapitel 8.4** beschrieben.

Der Vergleich zwischen dem experimentell bestimmten Phasendiagramm und der ThermoCalc [TCFE6] Berechnung wird in **Abbildung 8-13** dargestellt. Dabei zeigt sich, dass sich die TCFE6 Datenbank prinzipiell gut eignet, die fest-flüssig Umwandlungen des Systems Fe - C - 0,52%Si - 0,8%Al zu berechnen. So werden die Punkte  $c_A$  auf 0,015%C und  $c_B$  auf 0,005% genau, sowie die Umwandlungstemperaturen  $T_{Solid}$  und  $T_{Perit}$  auf 10°C genau berechnet. Jedoch zeigen sich deutlich erhöhte Abweichungen über 20°C bei der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung.



**Abbildung 8-13:** Phasendiagramm Fe - C - 0,52%Si - 0,8%Al, Vergleich DSC / TC.

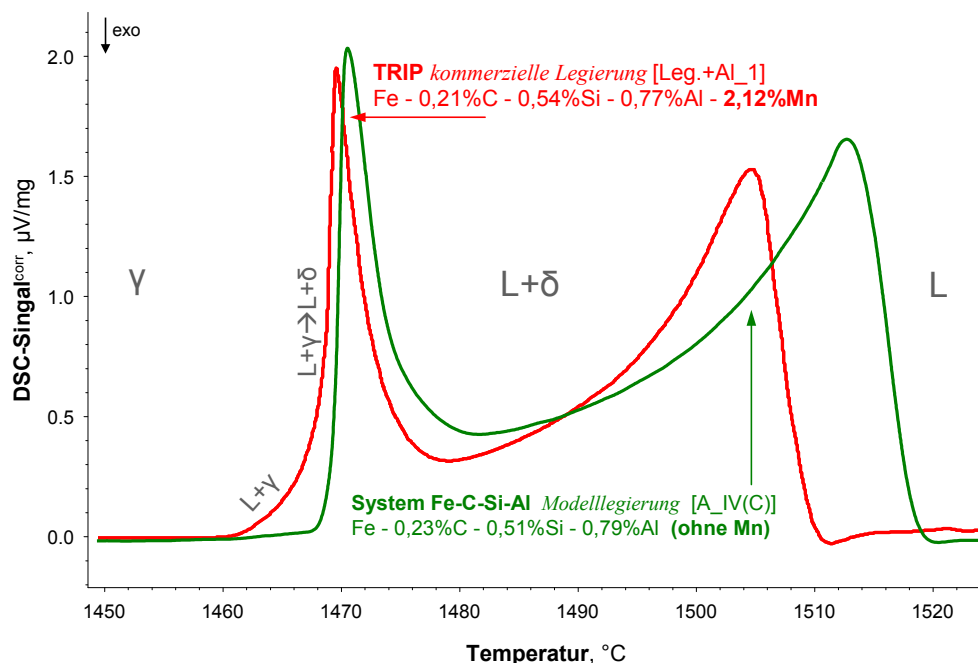
Diese Untersuchung eines pseudobinären Schnittes des quarternären Fe-C-Si-Al Systems zeigt sehr deutlich das Potential der CALPHAD Methode, welche in **Kapitel 5.4** beschrieben ist. Obwohl die TCFE6 Datenbank über keine thermodynamische Beschreibung dieses quarternären Fe-C-Si-Al Systems verfügt, wird auf Basis der ternären Untersysteme Fe-C-Si und Fe-C-Al eine Berechnung durchgeführt, die entsprechend der Darstellung von **Abbildung 8-13** eine durchaus gute Prognosefähigkeit aufweist.

Begünstigt wird diese dadurch, dass in der TCFE6 Datenbank das Fe-C-Si System bei 0,5%Si sehr gut beschrieben ist und das Fe-C-Al System bei 0,8%Al auch eine akzeptable Darstellung aufweist. Die fehlende Beschreibung der Wechselwirkung von Si x Al untereinander fällt bei diesem Beispiel aufgrund deren relativ geringen Gehalten nicht so stark auf.

Die durchgeführten Messungen zeigen großes Potential für weitere Untersuchungen vor allem im Bereich der fest-fest Umwandlungen und bei höheren Si- und Al-Konzentrationen. Solange aber das in **Kapitel 8.4** beschriebene ternäre System Fe-C-Al nicht ausreichend experimentell erforscht und in den thermodynamischen Datenbanken beschrieben ist, sind vertiefende Untersuchungen des quaternären Fe-C-Si-Al Systems verfrüht.

Nur wenn die ternären Teilsysteme Fe-C-Si (**Kapitel 8.3**), Fe-C-Al (**Kapitel 8.4**) und auch Fe-Si-Al in ihrer thermodynamischen Beschreibung über einen entsprechenden Konzentrationsbereich abgesichert sind, sollten weitere Untersuchungen des quaternären Fe-C-Si-Al Systems erfolgen. Die durchgeführten Untersuchungen in diesem Kapitel zeigen auch, dass dieselbe Versuchs- und Auswertemethodik, wie bei den ternären Systemen anzuwenden ist.

Einen besonderen Ausblick auf die Untersuchung von TRIP-Stählen zeigt die Untersuchung in **Abbildung 8-14**. Dabei wird die DSC-Messung einer Fe-C-Si-Al Modelllegierung, welche im Phasendiagramm in **Abbildung 8-12** dargestellt ist, mit einer Messung eines kommerziellen TRIP Stahles, welcher der Legierung TRIP 3 von **Tabelle 8-2** entspricht, verglichen. Beide Legierungen verfügen über vergleichbare C-, Si- und Al-Gehalte und unterscheiden sich nur im Mangangehalt. Die Gegenüberstellung der Messungen zeigt daher deutlich den Einfluss von 2,1%Mn auf das quaternäre Fe-C-Si-Al System.



**Abbildung 8-14:** Vergleich einer Fe-C-Si-Al Modelllegierung mit einem TRIP-Stahl.

Beide Legierungen sind leicht rechts vom Punkt  $c_B$ , d.h. sie schmelzen vor der peritektischen Phasenumwandlung leicht im  $\gamma$ -Gebiet auf und zeigen keine  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung. Die

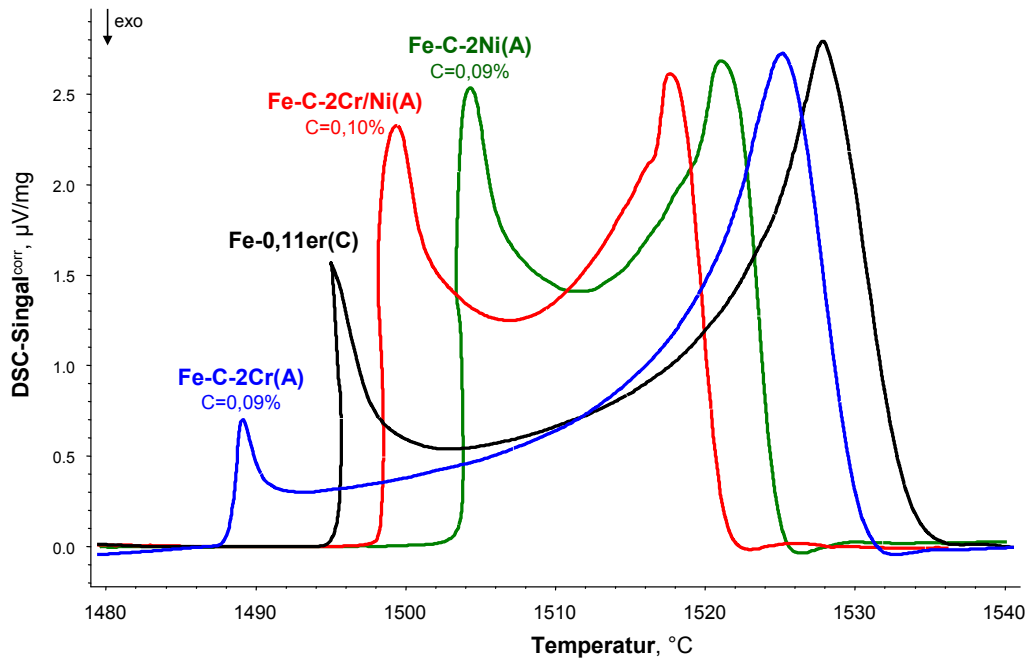
+2,1%Mn im TRIP-Stahl [Leg+Al\_1] bewirken dabei eine Erniedrigung von  $T_{\text{Liquid}}$  und  $T_{\text{Solid}}$  um jeweils  $-7^{\circ}\text{C}$  im Vergleich zur Modelllegierung [A\_IV(C)]. Sonst sind die Auswirkungen von +2,1%Mn auf das Fe-C-Si-Al System nur gering. So besteht nur ein minimaler Einfluss von  $-1,8^{\circ}\text{C}$  auf  $T_{\text{Perit}}$ . Diese Beobachtung stimmt mit den Untersuchungen von **Kapitel 8.5** überein, wo Mn zwar einen deutlich senkenden Einfluss auf  $T_{\text{Liquid}}$  zeigt, aber  $T_{\text{Perit}}$  über weite Konzentrationsbereiche nur minimal negativ beeinflusst wird. Weitere Details zur Untersuchung des TRIP-Stahls [Leg+Al\_1] sind im **Anhang I** zusammengestellt.

## 8.7 Weitere Untersuchungen von ausgewählten Modelllegierungen und kommerziellen Stählen

Zusätzlich zu den systematischen Untersuchungen von vollständigen Phasendiagrammen wurden auch ausgewählte Legierungen untersucht, um einen Überblick über die Legierungselemente Cr, Ni und Cr + Ni sowie über kommerzielle, niedrig bis mittel legierte Fe-C-Si-Mn Stähle zu gewinnen. Bei diesen Schnelluntersuchungen wurden einzelne Legierungsvariationen mit einem Kohlenstoffgehalt von  $\sim 0,1\%$  analysiert. Aufgrund von herstellungsbedingten Schwankungen befinden sich jedoch die Kohlenstoffgehalte in einer Bandbreite von 0,09 bis 0,11%C. Motivation dieser vereinfachten Untersuchungen ist es, den Einfluss von Legierungselementen und deren Kombinationen auf den charakteristischen Punkt  $c_A$  darzustellen.

So eine Untersuchung ist anhand der direkten Gegenüberstellung der DSC-Messsignale in **Abbildung 8-15** zusammengestellt. Dabei wird die Auswirkung von jeweils 2% der Legierungselemente Cr, Ni und Cr+Ni auf eine Fe-0,1%C Referenzlegierung dargestellt. Wird die reine Fe-C Legierung als Referenzpunkt angesehen, zeigen sich folgende Resultate:

- **2%Cr bewirken:** Eine Erniedrigung von  $T_{\text{Liquid}}$  um  $-3,2^{\circ}\text{C}$  und eine Erniedrigung von  $T_{\text{Perit}}$  um  $6^{\circ}\text{C}$ . Die Messergebnisse zeigen, dass die Legierung im Vergleich zu Referenz weiter links, d.h. näher bei  $c_A$  liegt (=kleinerer peritektischer Peak).
- **2%Ni bewirken:** Eine Erniedrigung von  $T_{\text{Liquid}}$  um  $-7,3^{\circ}\text{C}$ , eine Erhöhung von  $T_{\text{Perit}}$  um  $+9,8^{\circ}\text{C}$  und eine Verschiebung der Legierung zum charakteristischen Punkt  $c_B$ , wobei die Legierung ganz leicht rechts davon liegt (= sehr großer peritektischer Peak).
- **2%Cr + 2%Ni bewirken:** Eine Erniedrigung von  $T_{\text{Liquid}}$  um  $-10,7^{\circ}\text{C}$  und eine Erhöhung von  $T_{\text{Perit}}$  um  $+4,3^{\circ}\text{C}$ . Die Liquidustemperatur ist von allen drei untersuchten Legierungen am tiefsten, was auch zu erwarten war, da Cr und Ni beide  $T_{\text{Liquid}}$  senken. Die Absenkung von  $T_{\text{Liquid}}$  von 2%Cr + 2%Ni mit  $-10,7^{\circ}\text{C}$  entspricht dabei genau der Addition der Absenkung von 2%Cr ( $-3,2^{\circ}\text{C}$ ) und 2%Ni ( $-7,3^{\circ}\text{C}$ ). Deutlich zu erkennen ist auch die Wirkung von 2%Ni, welches die Legierung sehr nahe an  $c_B$  verschiebt.



**Abbildung 8-15:** DSC-Messsignale von Fe-C, Fe-C-2%Cr, Fe-C-2%Ni und Fe-C-2%Cr-2%Ni.

**Abbildung 8-16** zeigt eine Gegenüberstellung der mittels ThermoCalc [TCFE6] und FactSage [SGTE2007] berechneten pseudobinären Fe - C - 2%Cr - 2%Ni Phasendiagramme, welche untereinander nur minimale Unterschiede aufzeigen. Die Liquidustemperatur und der Verlauf der  $\delta+\gamma$  Umwandlung sind praktisch ident. Die sonstigen Temperaturdifferenzen zwischen der TCFE6 und SGTE2007 betragen bis zum Punkt  $c_B$  maximal um die  $5^\circ\text{C}$ , wobei der Unterschied bei der Solidustemperatur rechts von  $c_B$  ( $=T_{\gamma\rightarrow\gamma+L}$ ) ab 0,25%C über  $7^\circ\text{C}$  ansteigt. Diese gute Übereinstimmung der Berechnungen dieses quarternären Fe-C-Cr-Ni Systems ist damit begründet, dass beide Datenbanken TCFE6 und SGTE2007 über umfangreiche thermodyn. Beschreibungen der ternären Untersysteme (Fe-C-Cr, Fe-C-Ni, Fe-Cr-Ni, C-Cr-Ni), sowie auch über eine Beschreibung dieses quarternären Fe-C-Cr-Ni Systems verfügen. Die erstmalige thermodyn. Beschreibungen dieses besonders für rostfreie Stähle wichtigen Systems erfolgte erstmals von Hillert, M. und C. Qiu [240].

**Tabelle 8-8** zeigt eine Zusammenstellung der Temperaturdifferenzen zwischen den DSC Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen aller in **Abbildung 8-15** gemessenen Modelllegierungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007]. Auch wenn es sich dabei nur um eine punktuelle Untersuchung handelt, die keinesfalls allgemeingültig für ein ganzes System ist, zeigt sich deutlich die gute thermodynamische Beschreibung mit beiden Datenbanken, da alle Abweichungen unter  $\pm 3,5^\circ\text{C}$  sind. Der in **Abbildung 8-16** dargestellte Messpunkt der Fe-C-2%Cr-2%Ni Legierung zeigt die sehr gute Übereinstimmung zwischen Messung und Berechnung. Weiterführende Details zu den Messungen und Berechnungen der untersuchten Legierungen sind im **Anhang H** zusammengestellt.

Aufgrund dieser guten Übereinstimmung und der vielen verfügbaren Publikationen über höher Cr- und Ni-legierten Rostfrei-, Werkzeug- und Sonderstählen, zeigt sich derzeit keine Notwendigkeit für weitere Untersuchungen im Legierungsbereich bis jeweils 2%.

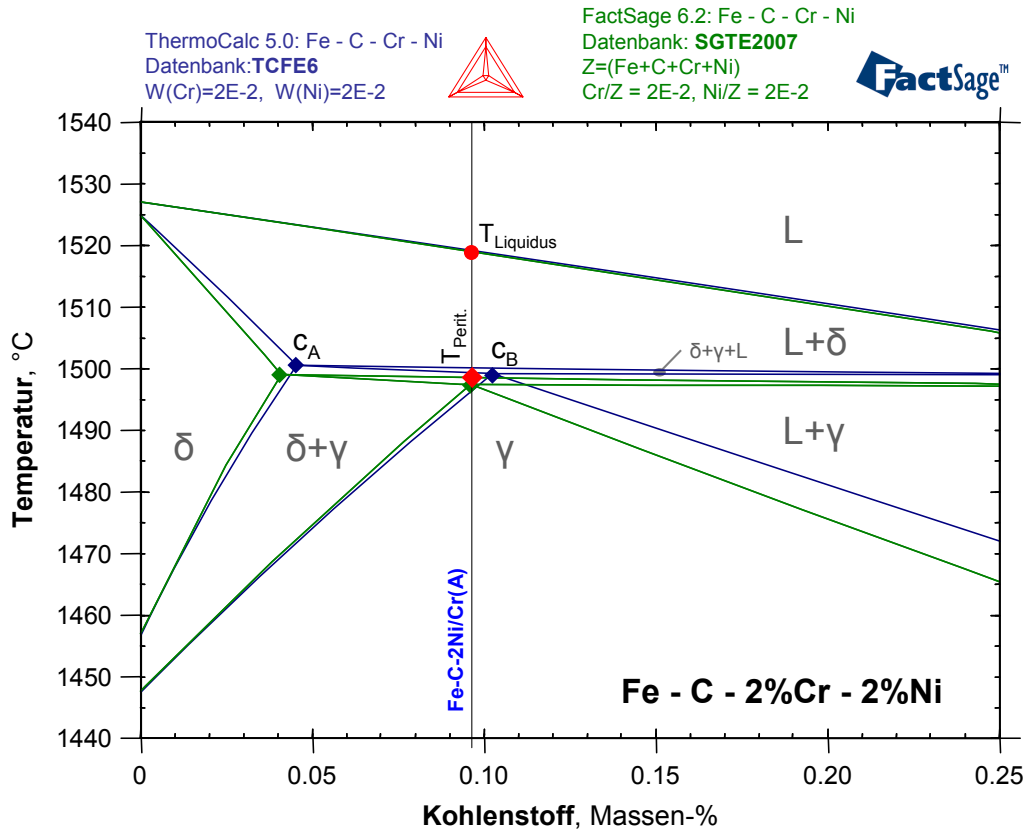


Abbildung 8-16: Pseudobinäres Phasendiagramm Fe-C-2%Cr-2%Ni, Vergleich DSC / TC / FS.

Tabelle 8-8: Temperaturdifferenzen zwischen DSC-TC, DSC-FS und TC-FS von ausgewählten Fe-C, Fe-C-2%Cr, Fe-C-2%Ni und Fe-C-2%Cr-2%Ni Modelllegierungen.

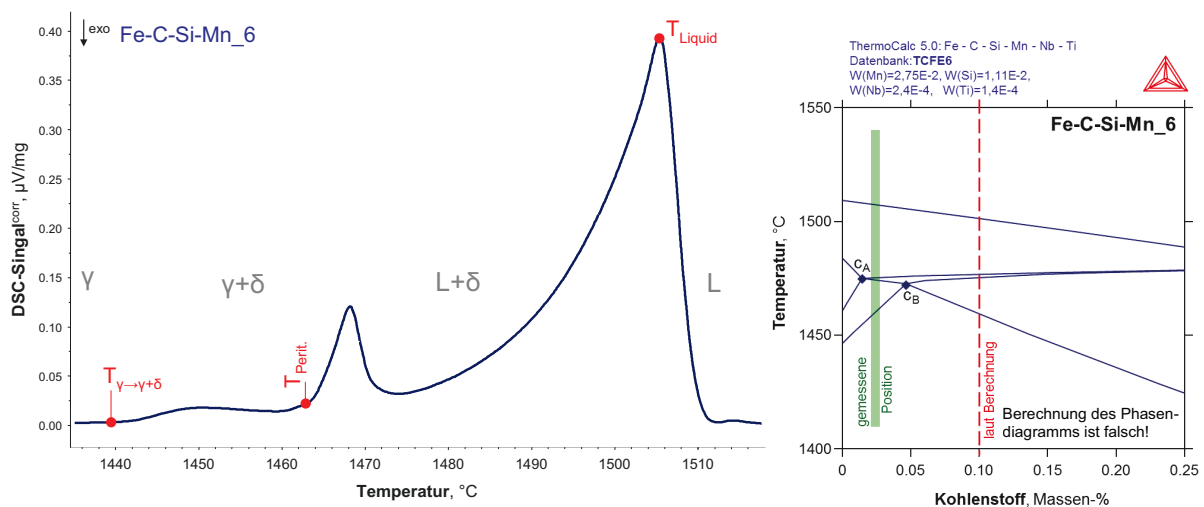
Legierung		Fe - 0,11er (C)		Fe-C-2Cr (A)		Fe-C-2Ni (A)		Fe-C-2Ni/Cr (A)	
Analyse	Kohlenstoff	0,11		0,09		0,09		0,10	
	Chrom	-		2,04		-		2,05	
	Nickel	-		-		2,04		2,02	
	Lage	peritektisch zwischen cA und cB		peritektisch zwischen cA und cB		rechts von cB		peritektisch zwischen cA und cB	
Umwandlungen	Abweichungen	Messwert	ΔT	Messwert	ΔT	Messwert	ΔT	Messwert	ΔT
T <sub>γ→δ</sub> Start	ΔT DSC - TCFE6:	1467,8	3,5	1444,0	-1,2	-	-	1497,3	0,2
	ΔT DSC - SGTE2007:		3,4		-1,3		-		0,3
T <sub>Solidus</sub>	ΔT DSC - TCFE6:	-	-	-	-	1501,2	-2,0	-	-
	ΔT DSC - SGTE2007:		-		-		1,2		-
T <sub>Perit.</sub> Start	ΔT DSC - TCFE6:	1494,0	-0,5	1488,0	-3,2	1503,8	0,6	1498,2	-1,0
	ΔT DSC - SGTE2007:		3,1		0,5		2,3		1,3
T <sub>Liquidus</sub>	ΔT DSC - TCFE6:	1528,3	-0,9	1525,1	-2,0	1521,0	-1,6	1517,6	-1,3
	ΔT DSC - SGTE2007:		-0,7		-1,8		-1,4		-1,0

Bei Messungen von kommerziellen niedrig bis mittel legierten Fe-C-Si-Mn Legierungen, zeigte sich im Vergleich zu den thermodynamisch gut beschriebenen Fe-C-Cr/Ni/Cr+Ni Legierungen eine gänzlich andere Situation. **Tabelle 8-9** präsentiert eine Zusammenstellung der Temperaturdifferenzen der  $\gamma \rightarrow \gamma + \delta$  Umwandlung zwischen den DSC-Messungen und der thermodynamischen Berechnungen kommerzieller Legierungen mittels ThermoCalc [TCFE6]. Daraus erkennt man; je größer der Siliziumgehalt wird, desto schlechter berechnet TC [TCFE6] aber auch FS [SGTE2007] die Lage der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung und somit auch den peritektischen Bereich. Weiterführende Details zu den Messungen und Berechnungen der untersuchten kommerziellen Legierungen sind im **Anhang I** zusammengestellt.

**Tabelle 8-9:** Temperaturdifferenzen der  $\gamma \rightarrow \gamma + \delta$  Umwandlung zwischen den DSC-Messungen und der thermodynamischen Berechnungen mittels ThermoCalc [TCFE6].

Legierung		Fe-C-Si-Mn_1	Fe-C-Si-Mn_2	Fe-C-Si-Mn_3	Fe-C-Si-Mn_6
Analyse	Kohlenstoff	0,109	0,050	0,085	0,100
	Silizium	0,11	0,15	0,34	1,11
	Mangan	1,24	0,31	1,63	2,75
	Lage	peritektisch zwischen cA und cB	links von cA	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB
$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-10,3	-13,5	-25,8	xxx LAGE xxx falsch berechnet

Ein Extremfall stellt die Legierung Fe-C-Si-Mn\_6 dar, bei der es sich um einen Dualphasenstahl mit 2,75%Mn und 1,11%Si handelt. Obwohl die in **Abbildung 8-17** dargestellte DSC-Messung eindeutig eine  $\gamma \rightarrow \gamma + \delta$  Umwandlung und einen kleinen peritektischen Peak zeigt, welcher typisch ist für Legierungen etwas rechts von  $c_A$ , berechnen TC [TCFE6] und auch FS [SGTE2007] eine falsche Legierungslage weit rechts von  $c_B$ .



**Abbildung 8-17:** DSC-Messung und ThermoCalc Berechnung der Legierung Fe-C-Si-Mn\_6.



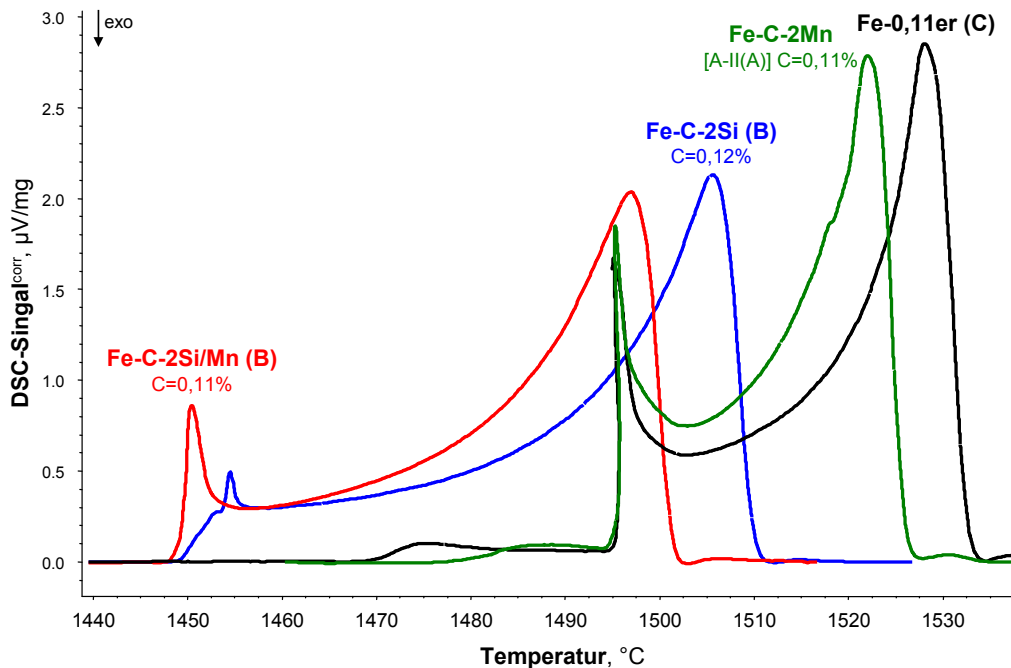
Entsprechend den in **Anhang I** beschriebenen Betrachtungen, haben die Mikrolegierungselementen Nb und Ti, bei niedrigen Konzentrationen von  $\sim 0,02\%$  nach dem derzeitigen Wissensstand praktisch keinen Einfluss auf die Hochtemperaturphasenumwandlungen. Daher ist davon auszugehen, dass die thermodyn. Berechnung des quaternäre Fe-C-Si-Mn Systems fehlerhaft ist. Um diese Behauptung zu überprüfen, wurde am Ende dieser Arbeit noch eine vereinfachte Überprüfung des quaternären Fe-C-Si-Mn Systems nach der gleiche Methodik wie bei der Überprüfung des quaternären Fe-C-Cr-Ni Systems durchgeführt.

Dazu wurden drei Modelllegierungen, auf der Basis einer Fe-0,1%C Referenzlegierung, mit jeweils 2% der Legierungselemente Si, Mn und Si+Mn hergestellt. **Abbildung 8-18** visualisiert eine direkten Gegenüberstellung der DSC-Messsignale, die folgende Ergebnisse zeigt:

- **2%Mn bewirken:** Eine Erniedrigung von  $T_{\text{Liquid}}$  um  $-7^{\circ}\text{C}$ , keine Beeinflussung der peritektischen Temperatur, sowie eine um  $+9^{\circ}\text{C}$  höhere  $T_{\gamma \rightarrow \delta + \gamma}$ . All dies sind Zeichen, dass die Legierung Fe-C-2Mn im Vergleich zu Referenz weiter rechts, d.h. näher bei  $c_B$  liegt (= etwas größerer peritektischer Peak).
- **2% Si bewirken:** Eine Erniedrigung von  $T_{\text{Liquid}}$  um  $-21,7^{\circ}\text{C}$ , von  $T_{\text{Perit.}}$  um  $-44,7^{\circ}\text{C}$  und von  $T_{\gamma \rightarrow \delta + \gamma}$  um  $-109,5^{\circ}\text{C}$ . Die Messergebnisse zeigen, dass die Legierung Fe-C-2Si im Vergleich zu Referenz weiter links, d.h. näher bei  $c_A$  liegt.
- **2%Mn + 2%Si bewirken:** Eine Erniedrigung von  $T_{\text{Liquid}}$  um  $-31,1^{\circ}\text{C}$ , von  $T_{\text{Perit.}}$  um  $-45,8^{\circ}\text{C}$  und von  $T_{\gamma \rightarrow \delta + \gamma}$  um  $77,4^{\circ}\text{C}$  im Vergleich zur Referenz. Die Liquidustemperatur ist von allen drei untersuchten Legierungen am tiefsten, was auch zu erwarten war, da Mn und Si beide  $T_{\text{Liquid}}$  senken. Die Absenkung von  $T_{\text{Liquid}}$  von 2%Mn + 2%Si mit  $-31,1^{\circ}\text{C}$  entspricht dabei fast der Addition der Absenkung von 2%Mn ( $-7^{\circ}\text{C}$ ) und 2%Si ( $-21,7^{\circ}\text{C}$ ), mit lediglich einer Abweichung von  $2,5^{\circ}\text{C}$ . Im Vergleich zu reinen Fe-C-2%Si Legierungen bewirken die 2%Mn eine leichte Erhöhung des peritektischen Peaks und somit eine Verschiebung näher zu  $c_B$ .

Deutlich zu erkennen bei dieser in **Abbildung 8-18** dargestellten Untersuchung ist, dass die 2%Mn keine Auswirkung auf die peritektische Temperatur haben. Diese hängt ausschließlich von Fe-C System und dem Siliziumgehalt ab. Weiters ist gleich wie bei der in **Abbildung 8-15** dargestellten Untersuchung der Fe-C-Cr/Ni/Cr+Ni Legierungen das gegenseitige Verhalten von Austenit-Bilder (Ni, Mn) und Ferrit-Bilder (Cr, Si) zu erkennen.

Die Messergebnisse der beiden untersuchten quaternären Legierungen in **Abbildung 8-15** und **Abbildung 8-18** zeigen auch auf, dass sich in dem untersuchten Konzentrationsbereich der Legierungseinfluss auf die Liquidustemperatur einfach addieren lässt. Wie schon bei der Beschreibung des CALPHAD-Modells in **Kapitel 5.4.1**, erfolgt die Berechnung der Liquidustemperatur mit deutlich einfacheren Modellen, als jene der Festkörperphasen Austenit und Ferrit. Diese Beobachtung steht auch im Einklang damit, dass einfache Liquidusformeln, welche mittels Wirkfaktoren den Elementeinfluss beschreiben, genügen, um die Liquidustemperatur einer neuen Legierung zu berechnen.



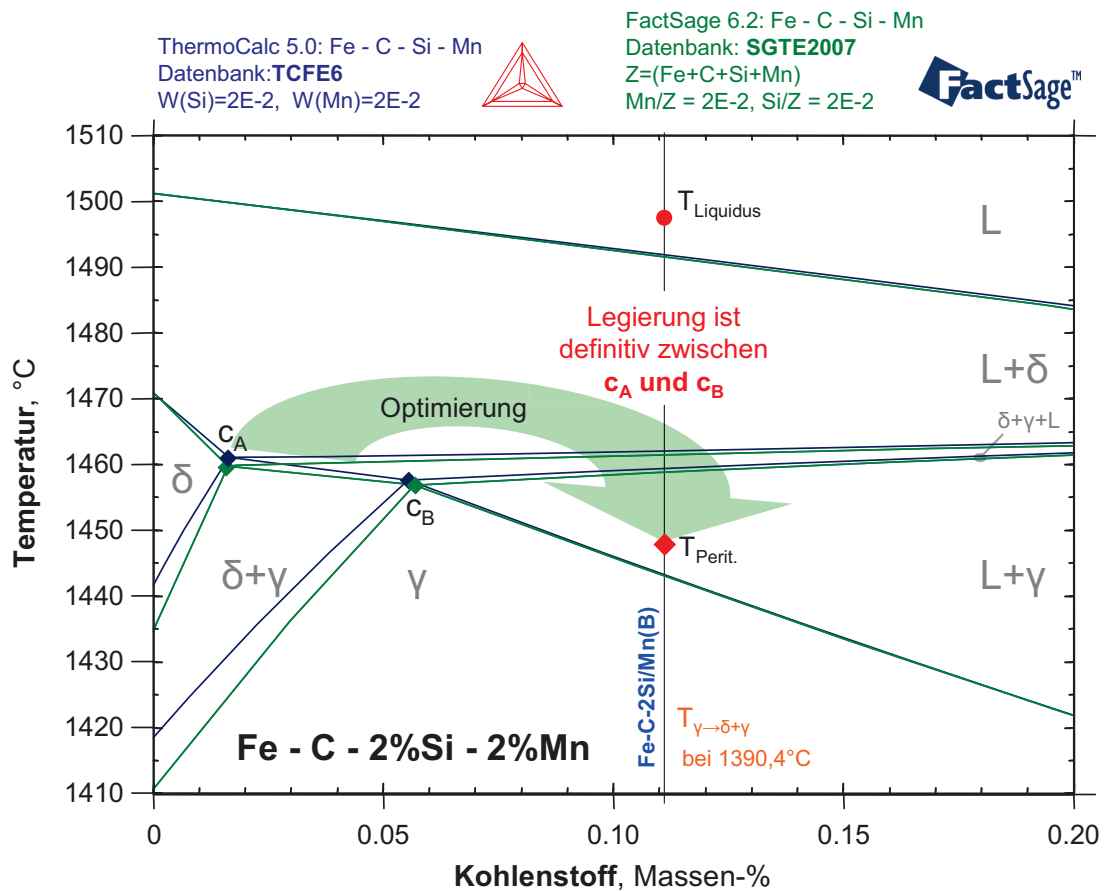
**Abbildung 8-18:** DSC-Messsignale von Fe-C, Fe-C-2%Si, Fe-C-2%Mn und Fe-C-2%Si-2%Mn.

**Abbildung 8-19** zeigt eine Gegenüberstellung der mittels ThermoCalc [TCFE6] und FactSage [SGTE2007] berechneten pseudobinären Fe - C - 2%Mn - 2%Si Phasendiagramme, welche untereinander nur minimale Unterschiede aufzeigen. Auffällig an beiden Berechnungen sind die charakteristischen Punkte  $c_A$  und  $c_B$ , die zu sehr niedrigen Kohlenstoffgehalten verschoben werden. Dadurch verkleinert sich auch der peritektische Bereich (= Abstand zwischen  $c_A$  und  $c_B$ ) auf nur 0,037%C, welcher hingegen beim reinen Fe-C System mit 0,078%C mehr als doppelt so groß ist.

Diese gute gegenseitige Übereinstimmung der Berechnungen dieser quarternären Fe-C-Si-Mn Systeme ist damit begründet, dass beide Datenbanken TCFE6 und SGTE2007 die gleichen thermodynamischen Beschreibungen der ternären Untersysteme (Fe-C-Si, Fe-C-Mn, Fe-Si-Mn, C-Si-Mn) ausweisen. Gleich wie bei dem in **Kapitel 8.6** beschriebenen quarternären Fe-C-Si-Al System, gibt es jedoch keine thermodynamische Beschreibung des Fe-C-Si-Mn Systems. Während bei dem quarternären Fe - C - 0,52%Si - 0,8%Al System, der in **Abbildung 8-13** dargestellt Vergleich zwischen DSC-Messung und ThermoCalc [TCFE6] Berechnung eine durchaus gute Übereinstimmung aufzeigt, ist dies beim Fe - C - 2%Si - 2%Mn System nicht so (zu beachten dabei ist der 4x größere Si-Gehalt!).

Der in **Abbildung 8-19** dargestellte Messpunkt der Fe-C-2%Cr-2%Ni Legierung zeigt einen sehr starken Unterschied zwischen der Messung einer peritektischen Legierung und den berechneten Phasendiagrammen.

Der dabei offensichtliche Fehler bei den berechneten Phasendiagrammen ist von der Systematik her gleich wie bei der kommerziellen Legierung Fe-C-Si-Mn<sub>6</sub>, deren Ergebnisse in **Abbildung 8-17** dargestellt sind. In beiden Fällen wird die  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung und der gesamte peritektische Bereich grundlegend falsch berechnet. Weiterführende Details zu den Messungen und Berechnungen der untersuchten Legierungen sind im **Anhang H** zusammengestellt. **Abbildung 8-19** zeigt weiters auch die Richtigkeit einer Optimierung dieses Systems auf.



**Abbildung 8-19:** Pseudobinäres Phasendiagramm Fe-C-2%Si-2%Mn, Vergleich DSC / TC / FS.

Gerade beim Fe-C-Si-Mn System, welches die Basis für sehr viele Stähle ist, ist dieser große Berechnungsfehler insofern eine Überraschung, da die beiden ternären Fe-C-Si und Fe-C-Mn Untersysteme, wie in **Kapitel 8.3** und **8.5** beschrieben, experimentell abgesichert und thermodynamisch gut beschrieben sind. Einzig im Fe-C-Si System ab 1,8%Si zeigen die thermodynamischen Berechnungen erhöhte Abweichungen. Wie die experimentellen Untersuchungen in **Tabelle 8-9**, **Abbildung 8-17** und **Abbildung 8-19** zeigen, kommt es bei höheren Konzentrationen zu einer deutlichen Wechselwirkung zwischen Si und Mn.

Diese ersten durchgeführten Messungen zeigen somit großes Potential für systematische Untersuchungen des quaternären Fe-C-Si-Mn Systems auf. Dabei gilt es auch zu überprüfen ob die fehlerhaften Berechnungen aufgrund einer fehlenden thermodyn. Beschreibung des quaternären Fe-C-Si-Mn Systems verursacht werden, oder ob die ternären Beschreibung des Fe-Si-Mn Systems von Forsberg, A. und J. Agren [241] die ursächliche Fehlerquelle ist. Dieses ternäre Fe-Si-Mn System wurde in dieser Arbeit nicht experimentell untersucht, da den ternären Systemen mit Kohlenstoff eine größere Bedeutung zugewiesen wurde. Wie in **Kapitel 8.3** beschrieben, ist auch das Fe-C-Si System bei Si-Gehalten > 2% noch gezielt zu vermessen. Somit sind noch umfassende systematische Untersuchungen notwendig, um dieses Fe-C-Si-Mn legierten Stähle verlässlich beschreiben zu können!

## 8.8 Ausblick auf weiterführende Untersuchungen

Die Erstellung einer optimierten thermodynamischen Datenbank zur Beschreibung höher legierter Fe-C-Si-Al-Mn Stähle gilt es, basierend auf den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen und den daraus gewonnenen Erkenntnissen, als Fernziel, wie in **Kapitel 8.1** dargelegt, weiter zu verfolgen. Nur durch die in dieser Arbeit begonnene systematische Herangehensweise können die noch „weißen Flecken“ im Fe-C-Si-Al-Mn System entdeckt und beschrieben werden.

Während es eine Vielzahl von gut untersuchten quaternären Systemen und thermody. Beschreibungen (Fe-C-Cr-Ni, Fe-C-Cr-Mn, Fe-C-Cr-Mo, Fe-C-Cr-V, Fe-C-Cr-W, Fe-C-Cr-Nb, Fe-C-Mn-V, Fe-C-Ni-Co, Fe-C-Mo-V, Fe-C-Mo-W, Fe-C-Mo-Co, Fe-C-Mo-Nb, Fe-C-Mo-Si, Fe-C-W-Ni, Fe-C-W-Co, Fe-C-W-V, Fe-C-W-Si, Fe-C-Nb-Si, Fe-C-Nb-V, Fe-C-Nb-W,....[22,43]) in den Legierungslagen der typischen Rostfrei-, Werkzeug- und Sonderstählen vorliegen, gibt es keine einzige Publikation, welche die quaternären Untersysteme von Fe-C-Si-Al-Mn Legierungen im Hochtemperaturbereich der Eisenecke beschreibt.

Diesbezüglich besteht absoluter Handlungsbedarf und, um dieser Anforderung gerecht zu werden, ist es notwendig, systematische Betrachtungen von allen ternären und quaternären Teilsystemen des Fe-C-Si-Al-Mn Multikomponentensystems durchzuführen. Erst durch die schrittweisen Untersuchungen der Wirkung und Wechselwirkung von Legierungselementen ist es möglich, komplexere Legierungen besser zu verstehen und somit die Phasenumwandlungen von höher legierte Dualphasen-, TRIP- und TWIP-Stähle zu berechnen.

Die diesbezügliche Vorgangsweise gemäß der CALPHAD-Methode ist in **Kapitel 5.4.3** beschrieben und in **Abbildung 5-10** visualisiert. Der entsprechende Aufbau zum Beschreiben von Multikomponentensystemen über die Zusammenstellung der binären-, ternären- und quaternären-Systeme ist **Abbildung 5-9** dargestellt. Ein Überblick über die bisherigen durchgeführten Untersuchungen und der daraus abgeleitete Ausblick für weiterführende Untersuchungen ist in **Tabelle 8-10** dargestellt.

**Tabelle 8-10:** Überblick über bisherige und Ausblick auf weiterführende Untersuchungen.

System	weiteres Potential	untersuchte Legierungen
Fe-C-Si	groß, ab 2%Si	18
Fe-C-Mn	mittel, eventuell bei C > 0,2% & Mn > 4%	6
Fe-C-Al	sehr groß, ab 0,8%Al	10
Fe-Si-Mn	unbekannt / sehr groß	0
Fe-Si-Al	unbekannt	0
Fe-Al-Mn	unbekannt	0
Fe-C-Si-Mn	sehr groß	2
Fe-C-Si-Al	mittel	6
Fe-C-Al-Mn	unbekannt / groß	0

Die dabei aufgezeigte Notwendigkeit für weiterführende Untersuchungen übersteigt bei Weitem das Ausmaß dieser Arbeit. Somit sind die in dieser Arbeit gewonnenen ersten Ergebnisse als „Beginn“ zu verstehen, deren Fernziel die Erstellung einer individuellen CALPHAD Datenbank des Fe-C-Si-Al-Mn Systems ist.

Abseits der Zusammenstellung in **Tabelle 8-10** ist es auch nicht auszuschließen, dass auch andere Fe-C-Legierungssysteme falsch, bzw. unzureichend thermodynamisch beschrieben sind. Nur durch das Durchführen von experimentellen Untersuchungen und dem kritischen Hinterfragen von thermodynamischen Berechnungen ist es möglich, deren Datenbanken zu evaluieren und zu optimieren. Jedes Messergebnis einer neuen Legierung ist ein wichtiger Beitrag, um den in dieser Arbeit aufgezeigten Weg erfolgreich weiter zu gehen.

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Stähle welche die peritektische Phasenumwandlung von  $(L+\delta \rightarrow \delta+\gamma)$  durchlaufen, sind äußerst schwierig zu vergießen. Das hohe Risiko einer Betriebsstörung, die oftmals notwendige Nachbearbeitung des Halbzeugs und die trotzdem beeinträchtigte Produktqualität machen „peritektische Stähle“ zu einem ungeliebten Produkt für Stahlhersteller. Die „*Untersuchung der Wirkung von Legierungselementen auf die peritektische Phasenumwandlung in Stählen*“ hat die Stahlforschung deshalb über Jahrzehnte beschäftigt, wurde aber spätestens mit der Markteinführung der mächtigen, computerbasierenden, thermodynamischen Datenbanken als obsolet betrachtet.

Die Betriebserfahrungen an den Stranggießanlagen der voestalpine ließen jedoch Zweifel an der Qualität einzelner Berechnungsergebnisse aufkommen und so wurde das Thema im Rahmen eines Projekts am COMET K2-Zentrum MPPE (Competence Centers for Excellent Technologies - Materials, Processing and Product Engineering) neu aufgerollt. Es sollten alle verfügbaren direkten und indirekten Messmethoden zur Charakterisierung der peritektischen Phasenumwandlung bewertet und mit den Ergebnissen von CALPHAD Berechnungen verglichen werden.

Die Ergebnisse bestätigen die Richtigkeit des eingeschlagenen Weges: Die in dieser Arbeit durchgeführten systematischen DSC-Messungen zeigen, dass die Berechnungsergebnisse schon in absolut betriebsüblichen Bereichen der Systeme Fe-C mit Si, Mn und/oder Al deutlich bis dramatisch von den Messergebnissen abweichen. Hauptgrund ist die fehlende oder ungenaue Beschreibung von Untersystemen (also Drei- und Vierstoffsystemen) in einzelnen Datenbanken. Die im Rahmen der vorliegenden Dissertation ermittelten Messwerte werden als wertvolle Basis für die Optimierung von Datenbanken im Zuge weiterführender Arbeiten dienen.

Der Literaturteil dieser Arbeit beschreibt die theoretischen Hintergründe der peritektischen Phasenumwandlung, behandelt das Verhalten von peritektischen Stählen im Stranggießprozess und stellt eine Übersicht über sämtliche möglichen Methoden zur Charakterisierung peritektischer Stähle im Laborversuch zusammen. Die Einteilung der Labormethoden erfolgt in drei Gruppen:

Die direkten Methoden HT-LSCM und HT-Synchrotron ermöglichen eine visuelle in-situ Untersuchung des Mechanismus der peritektischen Phasenumwandlung und deren Kinetik.

Die indirekten Methoden, sogenannte thermoanalytischen Methoden, wie die TA, DTA, DSC, DIL, XRD, TOA und kombinierte Verfahren ermöglichen die Bestimmung der Gleichgewichtsphasenumwandlungen.

Die dritte Gruppe, die Eintauch- und Abguss-Erstarrungsexperimente, wie z.B. Dipping-Tests, SSCC-Versuche und diverse Sonderverfahren dienen zur Nachstellung der charakteristischen Vorgänge während der Anfangserstarrung in der Kokille.

Entsprechend einer durchgeführten Gewichtung der in der Literatur beschriebenen Labormethoden hat die Gruppe der indirekten thermoanalytischen Methoden das größte Potential, effizient den Einfluss von Legierungselementen auf das pseudo-binäre Fe-C System zu untersuchen und die Lage der charakteristischen Punkte  $c_A$  und  $c_B$  zu bestimmen.

Weiters wurden im Literaturteil eine Zusammenstellung und Gewichtung von unterschiedlichen Berechnungsmethoden zur Beschreibung der Wirkung von Legierungselementen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass ausschließlich die CALPHAD Methode die Möglichkeit bietet, den komplexen Einfluss von unterschiedlichen Legierungselementen auf höher legierte Stähle zu beschreiben. Zu erwähnen sind noch die sehr simplen und weltweit verbreiteten Cp-Formeln, die aufgrund der Praxisnähe und der leichten Ausbaufähigkeit im betrieblichen Einsatz von Interesse sind.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurde eine praktische Evaluierung der Labormethoden, DTA, DSC, DIL und HT-LSCM (als TOA), anhand von Modelllegierungen durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war festzustellen, welche Methode sich am besten eignet und welche Anlageneinstellungen und Messbedingungen optimal sind. Diese Untersuchungen brachten das Ergebnis, dass DSC-Messungen von jeweils neuen, plangeschliffenen 50mg Proben, mit 10 K/min unter einer hochreinen Argon-Atmosphäre als ideale Methode anzusehen sind. DIL und HT-LSCM (als TOA) Messungen sind mit deren erarbeiteten Setups Ergänzungsmethoden, die jedoch beide durch das Aufschmelzen der Probe, d.h. mit  $T_{\text{Solid}}$ ,  $T_{\text{Perit}}$ , beschränkt sind. Während das vorrangige Potential der DIL Methode die Bestimmung der  $\gamma \rightarrow \gamma + \delta$  Umwandlung ist, stellt die HT-LSCM Methode eine interessante Ergänzung dar, um die mittels der DSC gemessenen Phasenumwandlungen zu visualisieren.

Die Stärke der DSC-Methode liegt darin, dass peritektischen Stählen und deren Lage bezüglich  $c_A$ ,  $c_B$  und  $c_C$  anhand der Ausbildung eines signifikanten peritektischen Peaks eindeutig erkannt werden. Weitere Vorteile der DSC-Methode sind die Unabhängigkeit vom Ausgangszustand des Probenmaterials (roh oder geschmiedet) bei Hochtemperaturmessungen, die einfache Probenfertigung und die gute Standardisier- und auch Automatisierbarkeit. Mithilfe einer Signalkorrekturrechnung können mit nur einer DSC-Messung alle Gleichgewichtsphasenumwandlungen in Stählen bestimmt werden. Mit diesen Informationen ist es möglich vollständige Phasendiagramme zu konstruieren, die charakteristischen Punkte  $c_A$ ,  $c_B$  und  $c_C$  exakt zu bestimmen und diese Ergebnisse direkt für die CALPHAD Optimierung von thermodynamischen Datenbanken zu verwenden.

Als Fernziel anzustreben ist das Erstellen einer an die Bedürfnisse der Stahlhersteller orientierten thermodynamischen Datenbank zur Beschreibung höher legierter Fe-C-Si-Al-Mn Stähle. Das mit Messwerten hinterlegte Modell soll es ermöglichen, verlässliche Aussagen zu treffen, ob neue Legierungen eine kritische peritektische Phasenumwandlung durchlaufen oder nicht. Um dieser Anforderung gerecht zu werden, ist es notwendig, systematische Betrachtungen von Teilsystemen des Fe-C-Si-Al-Mn Multikomponentensystems durchzuführen. Durch die schrittweisen Untersuchungen der Wirkung und Wechselwirkung von Legierungselementen ist es möglich komplexere Legierungen besser zu verstehen. Von besonderer Bedeutung für diese Arbeit ist die thermodynamische Beschreibung der Wirkung der Legierungselemente Mn, Si und Al auf das Fe-C System.

Durchgeführte systematische Untersuchungen von ternären Modellsystemen zeigten, dass das Fe-C-Si System bis 1%Si in den thermodynamischen Datenbanken [TCFE6 und SGTE2007] sehr gut beschrieben ist, sich jedoch ab 2%Si Unterschiede aufzeigen, die weiter untersucht werden müssen. Auch für die Untersuchungen des ternären Fe - hoch Mn - 0,10%C Systems gilt, dass dieses System in den Datenbanken sehr gut beschrieben ist. Im Gegensatz dazu zeigen die Untersuchungen des ternären Fe - hoch Al - 0,22%C Systems, dass die thermodynamischen Berechnungen mit der SGTE2007-Datenbank gänzlich falsch sind und die Berechnungen mit der TCFE6-Datenbank signifikante Abweichungen bei höheren Al-Gehalten aufweisen.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen des Fe-C-Al Systems stellen wissenschaftliches Neuland dar. Weiters wurden Vorversuche bei den quaternären Fe-C-Si-Al und Fe-C-Si-Mn Systemen durchgeführt. Es zeigte sich hierbei sehr deutlich, dass auch die derzeitige thermodynamische Beschreibung des Fe-C-Si-Mn Systems falsch ist.



Diese Arbeit bringt den Beweis und dient als Motivation dafür, dass weiterführende systematische Messungen notwendig sind, um höherlegierte Fe-C-Si-Al-Mn Multikomponentensystems sowohl experimentell als, auch thermodynamisch umfassend zu beschreiben. Gerade bei der Untersuchung von neuen Stahlsorten ist aber nicht nur die Kenntnis der Phasenumwandlungen von Interesse. Als Eingangsparameter für die Mikroseigerungs- und Erstarrungsberechnung sowie für die Simulation der Ausscheidungs- und Umwandlungskinetik und in Folge auch für die Simulation der Produkteigenschaften sind weitere thermophysikalische Daten notwendig. So besteht bei neuen Legierungskonzepten auch der Bedarf an experimentellen Untersuchungen der temperaturabhängigen Verläufe der Enthalpie, der Dichte und der Wärmeleitfähigkeit, um diese Legierungen besser beschreiben zu können.

*Jedes Messergebnis einer neuen Legierung ist somit ein wichtiger Beitrag,  
um den in dieser Arbeit aufgezeigten Weg erfolgreich weiter zu gehen.*

## Literaturverzeichnis

- [1] Sahm, P. R., I. Egry und T. Volkmann: *Schmelzen, Erstarrung, Grenzflächen – Eine Einführung in die Physik und Technologie flüssiger und fester Materie*, Vieweg Verlag, Braunschweig-Wiesbaden, 1999.
- [2] Peng, P. et. al.: *Effect of peritectic reaction on dendrite coarsening in directionally solidified Sn-36 at.%Ni alloy*, Journal of Material Science 47 (2012), 6108-6117.
- [3] Exner, H. E. und G. Petzow: *Peritectic structures*, ASM Handbook 9, (1985), 675-680.
- [4] Clemens, H. und A. Kneißl: *Metallkunde III - Vorlesungsskriptum*, Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung, Montanuniversität Leoben, WS 2008/2009.
- [5] Gottstein, G., *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 2001.
- [6] Fredriksson, H. und T. Nylen: *Mechanism of Peritectic Reactions and Transformations*, Metal Science 16 (1982), 6, 283-294.
- [7] Pape, W.: *Griechisch-Deutsches Handwörterbuch*, 2. Band, Nachdruck der 3. Auflage von 1914, Graz Akademische Druck und Verlagsanstalt, 1954.
- [8] Persönliche Kommunikation mit: *Univ.-Prof. Dr. Christine Ratkowitsch*, Institut für Klassische Philologie, Mittel- und Neulatein, Dr.-Karl-Lueger-Ring 1, Universität Wien, Dez. 2012.
- [9] Rezaee-Bazzaz, A. und R. Mahmudi: *Impression creep of Sn-40Pb-2,5Sb peritectic solder alloy*, Materials Science and Technology 21 (2005), 7, 861-866.
- [10] Terborg, R. und G. J. Schmitz: *Modeling of peritectic  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  growth using transparent organic analogues*, Journal of Materials Research 12 (1997), 8, 2002-2008.
- [11] Plewa, J., H. Altenburg und J. Opfermann: *Peritectic decomposition of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$* , Journal of Thermal Analysis 47 (1996), 8, 379-390.

- 
- [12] Erdmann, S. B. Scaillet und D.A. Kellett: *Textures of Peritectic Crystals as Guides to Reactive Minerals in Magmatic Systems: New Insights from Melting Experiments*, Journal of Petrology 53 (2012), 11, 2231-2258.
- [13] Stevens, G., A. Villaros und J.F. Moyen: *Selective peritectic garnet entrainment as the origin of geochemical diversity in S-type granites*, Geology 35 (2007), 1, 9-12.
- [14] Farina, F., et. al.: *Peritectic phase entrainment and magma mixing in the late Miocene Elba Island laccolith-pluton-dyke complex (Italy)*, Lithos 153 (2012), 243-260.
- [15] Longfei, J. und X. Fengping: *Phase diagram of the ternary system lauric acid–capric acid–naphthalene*, Thermochemica Acta 424 (2004), 1, 1-5.
- [16] Boswell, P. G., G. A. Chadwick, et. al.: *Nucleation in peritectic systems, Solidification and casting of metals*, Sheffield, UK, 18-21 Juli (1977), 175-178.
- [17] Zhai, W., W. L. Wang, et. al.: *A DSC analysis of thermodynamic properties and solidification characteristics for binary Cu-Sn alloys*, Acta Materialia 60 (2012), 19, 6518-6527.
- [18] Brody, H. D. und S. A. David: *Controlled solidification of peritectic alloys, Solidification and casting of metals*, Sheffield, UK, 18-21 Juli (1977), 144-151.
- [19] Das, A., I. Manna und S. K. Pabi: *A numerical model of peritectic transformation*, Acta Materialia 14 (1999), 4, 1379-1388.
- [20] Julien, M. G.: *Solidification of peritectic alloys*, Dissertation, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada, 1992.
- [21] Ha, H. P. und J. D. Hunt: *A numerical and experimental study of the rate of transformation in three directionally grown peritectic systems*, Metallurgical and Materials Transactions A 31 (2000), 1, 29-34.
- [22] ThermoCalc, Version 5, Database TCFE 6, Thermo-Calc Software, 2010.
- [23] Riedl, P.: *Erstarrungsverlauf von Schnellarbeitsstählen*, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 1984.
- [24] Reiter, J., C. Bernhard und H. Preßlinger: *Determination of Austenite Grain Size in Relation to Product Quality of the Continuous Casting Process*, Materials Science & Technology (MS&T '06), Cincinnati, USA, October (2006), 805–816.
- [25] Maehara, Y. und K. Yasumoto: *Effect of carbon on hot ductility of As-cast low alloy steels*, Transactions ISIJ 25 (1985), 10, 1045-1052.
- [26] Pottore, N. S., C. I. Garcia und A. J. DeArdo: *Interrupted and Isothermal Solidification Studies of Low and Medium Carbon Steels*, Metallurgical Transactions A 22 (1991), 8, 1871-1880.
- [27] Jablonka, A., K. Harste und K. Schwerdtfeger: *Thermomechanical properties of iron and iron-carbon alloys: density and thermal contraction*, Steel Research 62 (1991), 1, 24-33.
- [28] Miettinen, J.: *Calculation of solidification-related thermophysical Properties for steel*, Metallurgical and Materials Transactions B 28 (1997), 281-297.
- [29] Weißbach, W., *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung*, Vieweg, Braunschweig - Wiesbaden, 1998.

- [30] Gustafson, P.: *A thermodynamic evaluation of the Fe-C-system*, Scandinavian journal of metallurgy 14 (1985), 5, 259-267.
- [31] Okamoto, H.: *The C-Fe (Carbon-Iron) System*, Journal of Phase Equilibria 13 (1992), 5, 543-565.
- [32] Elliott, J. F., M. Gleiser und V. Ramkarishaa, *Thermochemistry for Steelmaking*, Addison Wesley Massachusets, 1963.
- [33] Chipman, J.: *Metals Handbook*, ASM Metals Park Ohio, 1973.
- [34] Hougardy, H.: *The Transformation of Steels – Part I*, Stahleisen, Düsseldorf, 1975.
- [35] Chuang, Y.K., D. Reinisch und K. Schwerdtfeger: *Kinetics of the Diffusion Controlled Peritectic Reaction during Solidification of Iron-Carbon-Alloys*, Metallurgical Transactions A 6, (1975), 1, 235-238.
- [36] Wolf, M. und W. Kurz: *The Effect of Carbon Content on Solidification of Steel in the Continuous Casting Mold*, Metallurgical Transactions B 12, (1981), 1, 85-93.
- [37] Ohtani, H., M. Hasebe und T. Nishizawa: *Calculation of Fe-C, Co-C and Ni-C Phase Diagrams*, Transactions ISIJ, 24, (1984) 857-864.
- [38] Takahashi, T., K. Ohsasa und J.Tanaka: *Peritectic Reaction and Delta-Gamma Transformation Mechanism in Carbon Steels*, Tetsu-to-Hagane, 73, (1987), 99-106.
- [39] Massalski, T. B.: *Binary alloys phase diagrams 2<sup>nd</sup> Edition*, ASM Metals Park Ohio, 1996.
- [40] Tizsa, M.: *Physical Metallurgy for engineers*, ASM Metals Park Ohio, 2001.
- [41] Gupta, S. P.: *Solid state phase transformations*, Allied Publishers Private Ltd., New Dehli 2002.
- [42] Srinivasan, R.: *Engineering materials and metallurgy*, Tarta, Mc Grawhill Educ. Private Ltd. India 2010.
- [43] FactSage, Version 6.2, Database FSstel, Thermfact and GTT-Technologies, 2010.
- [44] Harzenmoser, M. A. E.: *Massiv aufgestickte austenitisch-rostfreie Stähle und Duplexstähle*, Dissertation, ETH Zürich, Schweiz, 1990.
- [45] Ross, E. und K. Kaile: *Werkstoffkunde für Ingenieure*, 4. Auflage, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 2011.
- [46] Kerr, H. W., J. Cisse und G. F. Bolling: *On Equilibrium and Non-equilibrium Peritectic Transformation*, Acta Metall 22 (1974), 6, 677-686.
- [47] Fredriksson, H.: *The mechanism of the peritectic reaction in iron-base alloys*, Metal Science 10 (1976), 3, 77-86.
- [48] Hillert, M.: *Eutectic and peritectic solidification*. Solidification and casting of metals, Sheffield (1977), 81-87.
- [49] Exner, H. E. und G. Petzow: *Peritectic structures*. in ASM Handbook, ASM International, Materials Park, USA, 1985, 675-680.
- [50] Kerr, H. W. und W. Kurz: *Solidification of peritectic alloys*. International Materials Reviews 41 (1996), 4, 129-164.

- 
- [51] Stefanescu, D. M.: *Microstructure evolution during the solidification of steel*, ISIJ International 46 (2006), 6, 786-794.
- [52] Chikama, H., H. Shibata, T. Emi und M. Suzuki: *In-situ real time observation of planar to cellular and cellular to dendritic transition of crystals growing in Fe-C alloy melts*, Materials Transactions, JIM (Japan) 37 (1996), 4, 620-626.
- [53] Shibata, H., Y. Arai, M. Suzuki und T. Emi: *Kinetics of peritectic reaction and transformation in Fe-C alloys*, Metallurgical and Materials Transactions B 31 (2000), 5, 981-991.
- [54] Phelan, D., M. Reid und R. Dippenaar: *Kinetics of the Peritectic Phase Transformation: In-Situ Measurements and Phase Field Modeling*, Metallurgical and Materials Transactions A 37, (2006), 3, 985-994.
- [55] Phelan, D., M. Reid und R. Dippenaar: *Kinetics of the peritectic reaction in an Fe-C alloy*, Materials Science and Engineering A 477 (2008), 1-2, 226-232.
- [56] Dhindaw, B. K., T. Antonsson, J. Tinoco und H. Fredriksson: *Characterization of the Peritectic Reaction in Medium-Alloy Steel through microsegregation and heat-of-transformation studies*, Metallurgical and Materials Transactions A 35 (2004), 9, 2869-2879.
- [57] Yasuda H., N. Nakatsuka, T. Nagira, et.al., CAMP-ISIJ (2009), 22, 800.
- [58] Yasuda, H., T. Nagira, M. Yoshiya, et.al.: *Massive transformation from Delta-phase to Gamma-phase in Fe-C alloys and strain induced in solidifying shell*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 33 (2012), 1, 012036.
- [59] Ohno, M. und K. Matsuura: *Diffusion-controlled peritectic reaction process in carbon steel analyzed by quantitative phase-field simulation*, Acta Materialia 58 (2010), 6134-6141.
- [60] Dippenaar, R.: *In-situ analysis of the peritectic phase transition relevant to the continuous casting of steel*, 5th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking, Dresden, Deutschland, 1-2 Oktober (2012).
- [61] Griesser, S.: *In-Situ Study of the Influence of Alloying Elements on the Kinetics and Mechanism of the Peritectic Phase Transition in Steel*, Dissertation, University of Wollongong, Australien, 2013.
- [62] Ueshima, Y., S. Mizoguchi, T. Matsumiya und H. Kajioka: *Analysis of Solute Distribution in Dendrites of Carbon Steel with Delta/Gamma Transformation during Solidification*, Metallurgical Transactions B 17 (1986), 4, 845-859.
- [63] El-Bealy, M. und B. G. Thomas: *Prediction of dendrite arm spacing for low alloy steel casting processes*, Metallurgical and Materials Transactions B 27 (1996), 4, 688-693.
- [64] Suzuki, A., T. Suzuki, Y. Nagaoka und Y. Iwata: *On secondary dendrite arm spacing in commercial carbon steels with different carbon content*, Nippon Kinzoku Gakkai 32 (1968), 12, 1301-1305.
- [65] Hanel, M.: *Bestimmung von Sekundärdendritenarmabständen für Stähle mit unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten*, Bakkalaureatsarbeit, Montanuniversität Leoben, 2007.

- [66] Brody, H. D. und M. C. Flemings: *Solute redistribution in dendritic solidification*, Transaction of the Metallurgical Society AIME 236 (1966), 5, 615–624.
- [67] Clyne, T. W. und W. Kurz: *Solute redistribution during solidification with rapid solid-state diffusion*, Metallurgical and Materials Transactions A 12 (1981), 6, 965–971.
- [68] Ohnaka, I.: *Mathematical analysis of solute redistribution during solidification with diffusion in solid phase*, Transactions Iron and Steel Institute of Japan 26 (1986), 12, 1045–1051.
- [69] Kobayashi, S.: *Mathematical analysis of solute redistribution during solidification based on a columnar dendrite model*, Transactions Iron & Steel Institute of Japan 28 (1988), 9, 728–735.
- [70] Won, Y. M. und B. G. Thomas: *Simple model of microsegregation during solidification of steels*, Metallurgical and Materials Transactions A 32A (2001), 7, 1755-1767.
- [71] Kraft, T. and Y. A. Chang: *Predicting microstructure and microsegregation in multicomponent alloys*, JOM 49 (1997), 12, 20-28.
- [72] Miettinen, J., S. Lauhenkiipi und J. Laine: *IDS - Solidification Analysis Package*, Helsinki University of Technology, Helsinki, 1997.
- [73] Miettinen, J., S. Louhenkilpi, H. Kytönen und J. Laine: *IDS: Thermodynamic-Kinetic-Empirical Tool for Modelling of Solidification, Microstructure and Material Properties*. Mathematics and Computers in Simulation 80 (2010), 7, 1536-1550.
- [74] Borgenstam, A., A. Engstrom, L. Hoglund und J. Agren: *DICTRA, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys*, Journal of Phase Equilibria 21 (2000), 3, 269-280.
- [75] ThermoCalc Software Dictra: <http://www.thermocalc.com/Dictra.htm>, online am: 14.03.2013.
- [76] Böttger, B., M. Apel, J. Eiken, P. Schaffnit und I. Steinbach: *Phase-Field Simulation of Solidification and Solid-State Transformations in Multicomponent Steels*, Steel Research International 79 (2008), 8, 608-616.
- [77] MICRESS: <http://web.access.rwth-aachen.de/MICRESS>, online am: 14.03.2013.
- [78] Hillert, M. und L. Hoglund: *Simulation of the peritectic reaction in Fe-C alloys*, Materials Transactions 40 (1999), 6, 564-566.
- [79] H. Stocker: *Untersuchung unterschiedlicher Einflussfaktoren auf die Heißrissbildung von Kohlenstoffstählen*, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2007.
- [80] Jernkontoret: *A Guide to the Solidification of Steels*. Stockholm, 1977.
- [81] Griesser, S., M. Reid, R. Pierer, C. Bernhard und R. Dippenaar: *In-situ quantification of microsegregation that occurs during the solidification of steel*, 5th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking, Dresden, Deutschland 1-3 Oktober (2012).
- [82] Stahl-Zentrum: [http://www.stahl-online.de/Deutsch/Linke\\_Navigation/Technik\\_Forschung/Produktionsverfahren/Roheisen-\\_und\\_Stahlerzeugung.php](http://www.stahl-online.de/Deutsch/Linke_Navigation/Technik_Forschung/Produktionsverfahren/Roheisen-_und_Stahlerzeugung.php), online am 15.03.2013.
- [83] Xia, G.: *Vergießen peritektischer Stähle*, Vorlesung, Montanuniversität Leoben, 30.01.2012.

- [84] Bernhard, C.: *Metallurgische Grundlagen des Stranggießens*, Vorlesung ESM II Modul 2, Montanuniversität Leoben, WS2011/12.
- [85] Bernhard, C., B. G. Thomas, G. Xia und C. Chimani: *Simulation von Erstarrung und Mikrostruktur beim Stranggießen von Stahl*, Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 146 (2001), 9, 376-385.
- [86] Wolf, M.: *Über den Zusammenhang zwischen Anfangserstarrung und Beschaffenheit der Strangoberfläche bei peritektisch erstarrenden Stählen*, Habilitation, ETH Zürich, 1996.
- [87] Xia, G.: *Kokillenmetallurgie des konventionellen Brammenstranggießens von Stahl*. Habilitation, Montanuniversität Leoben, 2011.
- [88] Xia, G., H. P. Narzt, C. Furst, K. Morwald, J. Moertl, P. Reisinger und L. Lindenberger: *Investigation of mould thermal behaviour by means of mould instrumentation*, Ironmaking and Steelmaking 31 (2004), 5, 364-370.
- [89] Singh, S. N. und K. E. Blazek: *Heat transfer and skin formation in a continuous-casting mold as a function of steel carbon content*, Journal of Metals 26 (1974), 10, 26-27.
- [90] Xia, G., C. Bernhard, S. Ilie und C. Fürst: *Why are some peritectic steels susceptible to surface cracking formation for the continuously cast slab*, 6th European Conference on Continuous Casting 2008, Riccione, Italy (2008).
- [91] Sowka, E.: *Wärmeabfuhr, Luftspaltbildung und Gefügeausbildung in der Primärkühlzone im Hinblick auf die Entstehung von Oberflächenlängsrissen beim Brammenstrangguss unlegierter und mikrolegierter Stähle*, Dissertation, Technische Universität Clausthal, 1988.
- [92] Thomas, B. G., M. S. Jenkins und R. B. Mahapatra: *Investigation of strand surface defects using mould instrumentation and modelling*. Ironmaking & Steelmaking 31 (2004), 6, 485-494.
- [93] M. Wolf: *Characteristic data on the peritectic reaction of carbon, low alloy and stainless steels*, Continuous Casting Volume Nine, Zurich, Switzerland (1997), 59-68.
- [94] Weisgerber, B., K. Harste und W. Bleck: *Phenomenological Description of the Surface Morphology and Crack Formation of Continuously Cast Peritectic Steel Slabs*. Steel Research International 75 (2004), 10, 686-692.
- [95] Takeuchi, E. und J. K. Brimacombe: *The formation of oscillation marks in the continuous casting of steel slabs*, Metallurgical and Materials Transactions B 15 (1984), 3, 493-509.
- [96] Weisgerber, B.: *Oberflächenbeschaffenheit und Rissbildung beim Stranggießen peritektischer Stähle*, Dissertation, RWTH Aachen, 2003.
- [97] Wans, J.: *Oberflächenqualität peritektisch erstarrender Kohlenstoffstähle – Vergleich zwischen Strangguss und Bandguss*, Dissertation, RWTH Aachen, 2006.
- [98] Maehara, Y., K. Yasumoto, H. Tomono, T. Nagamichi und Y. Ohmori, Surface cracking mechanism of continuously cast low carbon low alloy steel slabs, Materials Science and Technology 6 (1990), 9, 793-806.

- [99] Grill, A., K. Sorimachi und J. K. Brimacombe: *Heat flow, gap formation and break-outs in the continuous casting of steel slabs*, Metallurgical and Materials Trans. B7 (1976), 2, 177-189.
- [100] Pierer, R.: *Formulation of a Hot Tearing Criterion for the Continuous Casting Process*, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2007.
- [101] Pierer, R., S. Griesser, J. Reiter und C. Bernhard: *Über die Bildung von Heißrisseigerungen in Stahl: Metallografische Analyse und Charakterisierung*, BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 154 (2009), 7, 346-353.
- [102] Bernhard, C.: *Anforderungen an prozessorientierte Heißrisbildungsmodele*, Berg und Hüttenmännische Monatshefte 149 (2004), 90-95.
- [103] Mizukami, H., A. Yamanaka und T. Watanabe: *High temperature deformation behavior of peritectic carbon steel during solidification*, ISIJ International 42 (2002), 9, 964-973.
- [104] Xia, G., H. P. Narzt, C. Furst, K. Morwald, J. Moertl, P. Reisinger und L. Lindenberger: *Investigation of mould thermal behaviour by means of mould instrumentation*, Ironmaking and Steelmaking 31 (2004), 5, 364-370.
- [105] Long, X., S. He, J. Xu, X. Huo und Q. Wang: *Properties of High Basicity Mold Fluxes for Peritectic Steel Slab Casting*, Journal of Iron and Steel Research, International 19 (2012), 7, 39-45.
- [106] Zhao, H., X. Wang und J. Zhang: *Research on mold flux for hypo-peritectic steel at high casting speed*, Journal of University of Science and Technology Beijing (English Edition) 14 (2007), 3, 219-224.
- [107] Basu, D. S., N. Pradhan, S. Mazumdar, C. S. Viswanathan und P. K. Bhor: *Development of continuous casting mould powder for high shrinkage grades of steel*, SEAIQ Quarterly (Malaysia) 27 (1998), 2, 58-64.
- [108] Patent Nr. US4.538.667: *Molds for Continuously Casting Steel*, Sumitomo Metal Industries Ltd., 03.09.1985.
- [109] Patent Nr. EP1099496B1: *Vorrichtung zur Verminderung der Wärmeabfuhr einer Stranggussskille*, Acciai Speciali Terni S.p.A. und SMS Demag AG, 25.12.2000.
- [110] M'Hamdi, M., G. Lesoult, E. Perrin und J. M. Jolivet: *Modelling of solidification in a meniscus free continuous casting*, ISIJ International 36 (1996), supplement, 197-200.
- [111] Emi, T. und H. Fredriksson: *High-speed continuous casting of peritectic carbon steels*, Materials Science and Engineering A Vol. 413-414, (2005), 2-9.
- [112] Patent Nr. EP1757384A2: *Kokille für eine Stranggiessanlage*, SMS Demag AG, 24.06.2006.
- [113] Blazek, K. E., O. Lanzi, III und H. Yin: *Reason for the Beneficial Effect of Sulfur Additions on the Hypoperitectic Reaction in a 0.1 Pct Carbon and the Sulfur Content Needed to Establish the Effect*, Metallurgical and Materials Transactions B 43 (2012), 4, 686-693.
- [114] Yin, H., T. Emi und H. Shibata: *Determination of free energy of delta -ferrite/ gamma -austenite inter-phase boundary of low carbon steels by in situ observation*, ISIJ International 38 (1998), 8, 794-801.



- [115] McDonald, N. J. und S. Sridhar: *Observations of the advancing delta-ferrite/gamma-austenite/liquid interface during the peritectic reaction*, Journal of Materials Science 40 (2005), 9-10, 2411-2416.
- [116] Reid, M., D. Phelan und R. Dippenaar: *Concentric solidification for high temperature laser scanning confocal microscopy*, ISIJ International 44 (2004), 3, 565-572.
- [117] Dippenaar, R. J. und D. J. Phelan: *Delta-Ferrite Recovery Structures in Low-Carbon Steels*, Metallurgical and Materials Transactions B 34B (2003), 495-501.
- [118] Presoly, P., R. Pierer und C. Bernhard: *Identification of Defect Prone Peritectic Steel Grades by Analyzing High-Temperature Phase Transformations*, Metallurgical and Materials Transactions A 44A (2013), 12, 5377-5388.
- [119] Presoly, P., R. Pierer and C. Bernhard: *Linking up of HT-LSCM and DSC measurements to characterize phase diagrams of steels*. IOP Conference Series (MCWASP XIII) - Materials Science and Engineering 33 (2012), 012064.
- [120] Rappaz, M., F. Kohler, J. Vallotton, A. B. Phillion and M. Stampanoni: *Connectivity of Phases and Growth Mechanisms in Peritectic Alloys Solidified at Low Speed: an X-Ray Tomography Study of Cu-Sn*, Metallurgical and Materials Transactions A 41 (2010), 3, 563-567.
- [121] Wang, T., J. Xu, L. Jun, W. Huang, S. Liu and T. Li: *In situ study on dendrite growth of metallic alloy by a synchrotron radiation imaging technology*, Science in China Series 53 (2010), 5, 1278-1284.
- [122] Kazuhiro, N., H. Yasuda, A. Prasad, S. D. McDonald, T. Nagira, N. Nakatsuka, K. Uesugi und D. StJohn: *Real time synchrotron X-ray observations of solidification in hypoeutectic Al-Si alloys*, Materials Characterization 85 (2013), 0, 134-140.
- [123] Yasuda, H., Y. Yamamoto, N. Nakatsuka, M. Yoshiya, T. Nagira, A. Sugiyama, I. Ohnaka, K. Uesugi und K. Umetani: *Observation of the Segregation by using Time-resolved X-ray Imaging*, Modeling of Casting, Welding, and Advanced Solidification Processes XII, TMS (2009).
- [124] Yasuda, H., Y. Yamamoto, N. Nakatsuka, M. Yoshiya, T. Nagira, A. Sugiyama, I. Ohnaka, K. Uesugi und K. Umetani: *In situ observation of solidification phenomena in Al-Cu and Fe-Si-Al alloys*, International Journal of Cast Metals Research 22 (2009), 1-4, 15-21.
- [125] Yasuda, H., T. Nagira, M. Yoshiya, M. Uesugi, N. Nakatsuka, M. Kiire, A. Sugiyama, K. Uesugi und K. Umetani: *In-situ observation of peritectic solidification in Sn-Cd and Fe-C alloys*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 27 (2011), 1, 012084.
- [126] Hemminger, W. und H. Cammenga: *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer Verlag, Berlin, 1989.
- [127] DIN51005: *Thermische Analyse (TA) – Begriffe*, DIN Deutsches Institut für Normungen e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2005.
- [128] Gebhard, W. und U. Krey: *Phasenübergänge und kritische Phänomene*, Vieweg, 1980.
- [129] Vorlesungsunterlagen der Universität Freiburg - Festkörperchemie:  
[http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/fk\\_chemie\\_2\\_1.html](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/fk_chemie_2_1.html), online am 15.02.2014.

- [130] Vorlesungsunterlagen der Universität Freiburg - Festkörperchemie: [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/SVG/FK\\_chemie/thermoanalyse\\_c.svg](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/SVG/FK_chemie/thermoanalyse_c.svg), online am 15.02.2014.
- [131] Jernkontoret: *A Guide to the Solidification of Steels*, Stockholm, 1977.
- [132] Dhindaw, B. K., T. Antonsson, J. Tinoco and H. Fredriksson: *Characterization of the Peritectic Reaction in Medium-Alloy Steel through microsegregation and heat-of-transformation studies*, Metallurgical and Materials Transactions A 35 (2004), 9, 2869-2879.
- [133] DIN51004: *Bestimmung der Schmelztemperatur kristalliner Stoffe mit der Differenzthermoanalyse (DTA)*, DIN Deutsches Institut für Normungen e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1994.
- [134] DIN51007: *Differenzthermoanalyse (DTA)*, DIN Deutsches Institut für Normungen e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1994.
- [135] Krug, D., *Kalorimetrie und thermische Analyse in Untersuchungsmethoden in der Chemie*, H. Nauer und W. Heller, Stuttgart - New York, 1997.
- [136] Höhne, G.W., H.W. Hemminger und H.J. Flammersheim: *Differential scanning calorimetry: an introduction for practitioners*. Springer, Berlin, 1996.
- [137] Frick, A. und C. Stern: *DSC-Prüfung in der Anwendung*, Carl Hanser Verlag, 2006.
- [138] Dichtl, H.: *Grundsätzliche Arbeiten über die Möglichkeiten und Grenzen der Differential-Thermoanalyse (DTA) in der Metallkunde*, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 1967.
- [139] Buckley, R. A. and W. Hume-Rothery: *Liquidus and solidus relations in iron-rich iron-carbon alloys*, Journal of The Iron and Steel Institute Dezember (1960), 403-406.
- [140] Kundrat, D. M., M. Chochol und J. F. Elliott: *Phase Relationships in the Fe-Cr-C System at Solidification Temperatures*, Metallurgical Transactions B 15B (1984), 4, 663-676.
- [141] Yamada, H., T. Sakurai und T. Takenouchi: *Effect of Alloying Elements on the Peritectic Temperature in Low-Alloy Steels*, Tetsu-to-Hagane 76 (1990), 3, 438-445.
- [142] Schick, C., D. Lexa und L. Leibowitz: *Differential Scanning Calorimetry and Differential Thermal Analysis. Characterization of Materials*, John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [143] Boettinger, W.J., U. R. Kattner, K.-W. Moon und J. H. Perepezko: *DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing*. NIST Recommended Practice Guide, Special Publication 960-15, 2006.
- [144] Zhai, W., W. L. Wang, D. L. Geng and B. Wei: *A DSC analysis of thermodynamic properties and solidification characteristics for binary Cu-Sn alloys*. Acta Materialia 60 (2012), 6518-6527.
- [145] Chen, S.-W., C.-C. Lin and C.-M. Chen: *Determination of the Melting and Solidification Characteristics of Solders Using Differential Scanning Calorimetry*. Metallurgical and Materials Transactions A 29A (1998), 7, 1965-1972.
- [146] Abbildungen der Firma NETZSCH: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com>, online am 04.02.2014.

- [147] DIN51045-1: Bestimmung der thermischen Längenänderung fester Körper. DIN Deutsches Institut für Normungen e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2005.
- [148] Morrell, R. und P. Queded: Evaluation of piston dilatometry for studying the melting behaviour of metals and alloys. *High Temperatures High Pressures* 35-36 (2004), 4, 417-435.
- [149] Thermomikroskop: <http://www.uni-kiel.de/anorg/bensch/methoden/therm.htm#therm3>, online am 03.02.2014.
- [150] Spieß, L., R. Schwarzer, G. Teichert, H. Behnken und C. Genzel: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg+Teubner-Verlag, Wiesbaden 2009.
- [151] Spieß, L., S. Morgenbrodt, G. Teichert und P. Schaaf: *Restaustenitbestimmung - vergleichend Untersuchung mit zerstörungsfreien Messmethoden*. DGZfP-Jahrestagung 2011.
- [152] Misturea, S.T., D.P. Matheisa, R.L. Snyder, T.N. Blantonb, G.M. Zorc und B. Seebacher: *High-temperature X-ray diffraction study of the peritectic reactions of Bi-2212 with and without Ag additions*. *Physica C: Superconductivity* 250 (1995), 1-2, 175-183.
- [153] Raaq, Q., X. Fanb, D. Shuc und C.C. Wud: *In-situ XRD study on the peritectic reaction of YBCO thin film on MgO substrate*. *Journal of Alloys and Compounds*, 461 (2008), 1-2, (29-33).
- [154] R. Montanari: *Real-time XRD investigations on metallic melts*. *Int. J. Materials and Product Technology* 20 (2004), 5/6, 452-463.
- [155] Stefan, J., F. Hergert, R. Hock, M. Purwins und R. Enderle: *Real-time investigations of selenization reactions in the system Cu-In-Al-Se*. *physica status solidi (a)* 203 (2006), 11, 2581-2587.
- [156] Kaschnitz E.: *Bestimmung thermophysikalischer Daten verschiedener Metalle bei ohmscher Pulsaufheizung im Mikrosekundenbereich*, Dissertation, Technische Universität Graz, 1992.
- [157] Seifert, A.: *Bestimmung thermophysikalischer Daten von Eisen-Nickel-Legierungen im flüssigen Zustand mittels ohmscher Pulsaufheizung*. Technische Universität Graz, 1996.
- [158] Kaschnitz E., Pottlacher G. und Jager H.: *A New Microsecond Pulse-Heating System to Investigate Thermophysical Properties of Solid and Liquid Metals*. *International Journal of Thermophysics* 13 (1992), 699-710.
- [159] Pottlacher, G., H. Hosaeus, B. Wilthan, E. Kaschnitz und A. Seifert: *Thermophysikalische Eigenschaften von festem und flüssigem Inconel 718*. *Thermochimica Acta* 382 (2002), 255-267.
- [160] Schmon, A.: *Ohmsche Pulsheizung - Bestimmung thermophysikalischer Daten in  $\mu$ s-Experimenten am Beispiel Mangani*. Jahrestagung 2010 des Arbeitskreises Thermophysik der GEFTA, 04.03.2010.
- [161] Frick, A. und C. Stern: *DSC-Prüfung in der Anwendung*. Carl Hanser Verlag, München 2013.
- [162] Hatakeyama, T. und F. X. Quinn: *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*. John Wiley & Sons, Chichester, 1994.
- [163] Product Information: *The Simultaneous Measuring Instrument for X-ray Diffraction (XRD) and Differential Scanning Calorimetry (DSC)*. *The Rigaku Journal* 20 (2003), 2, 30-32.

- [164] Kishia, A. und H. Toraya: *Simultaneous measurements of X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) data under controlled humidity condition: Instrumentation and application to studies on hydration, dehydration, and rehydration processes of pharmaceutical compounds.* Powder Diffraction 19 (2004), 01, 31-35.
- [165] Murikami, H., M. Suzuki und S. Miyahara: *Control of uneven solidification shell formation of hypo-peritectic carbon steel.* Proceedings of the sixth International Iron and Steel Congress, 1990, Nagoya, ISIJ, 689-696.
- [166] Murikami, H, M. Suzuki, T. Kitagawa und S. Miyahara: *Control of uneven solidification shell formation of hypo-peritectic carbon steel in continuous casting Mold.* Tetsu-to-Hagane 78 (1992), 105-112.
- [167] Suzuki, M. und Y. Yamaoka: *Influence of carbon content on solidifying shell growth of carbon steels at the initial stage of solidification.* Materials Transactions 44 (2003), 5, 836-844.
- [168] G. Xia: *Untersuchung über das mechanische Verhalten von erstarrendem Stahl unter strangguss ähnlichen Bedingungen.* Dissertation, Montanuniversität Leoben, 1992.
- [169] Bernhard, C.: *Über den Zusammenhang zwischen Prozess und Produktqualität beim Stranggießen von Stahl am Beispiel der Heißrissbildung.* Habilitationsschrift, Montanuniversität Leoben, 2007.
- [170] Bernhard, C. und G. Xia: *Influence of alloying elements on the thermal contraction of peritectic steels during initial solidification.* Ironmaking and Steelmaking 33 (2006), 1, 52-56.
- [171] Pierer, R. und C. Bernhard: *High Temperature Behavior during Solidification of Peritectic Steels under Continuous Casting Conditions.* Materials Science and Technology 2006, Cincinnati, USA 15-18 October, 2006.
- [172] Schneller, F.: *Möglichkeiten und Grenzen der experimentellen Bestimmung des Schrumpf- und Kontraktionsverhaltes bei Stahl mit Hilfe des SSCC - Versuches.* Masterarbeit, Montanuniversität Leoben, 2011.
- [173] Suzuki, M., C. H. Yu, H. Sato, Y. Tsui, H. Shibata und T. Emi.: *Origin of heat transfer anomaly and solidifying shell deformation of peritectic steels in continuous casting.* ISIJ International 36 (1996), 171-174.
- [174] El-Bealy, M. und H. Fredriksson: *Modeling of the peritectic reaction and macro-segregation in casting of low carbon steel.* Metallurgical and Materials Transactions B 27 (1996), 6, 999-1014.
- [175] Sugitani, Y. und M. Nakamura: *Influence of alloying elements on uneven solidification in continuous casting mould.* Tetsu-to-Hagane 65 (1979), 12, 1702-1711.
- [176] Sugitani, Y., M. Nakamura und T. Watanabe: *Influence of Rate of Heat Removal on Uneven Solidification in Continuous Casting Mould.* Tetsu-to-Hagane 67 (1981), 9, 1508-1514.
- [177] Harste, K.: *Untersuchungen zur Schrumpfung und zur Entstehung von mechanischen Spannungen während der Erstarrung und nachfolgender Abkühlung zylindrischer Blöcke aus Fe-C Legierungen.* Dissertation, Technische Universität Clausthal, 1989.

- [178] Normanton, A. S., V. Ludlow, A. W. Smith, A. Gotti, M. Thiemann, S. Landa und J. Wans: *Improving surface quality of continuously cast semis by an understanding of shell development and growth*, European Commission - technical steel research, EUR 21340 EN, 2005.
- [179] Wolf, M: *Estimation method of crack susceptibility for new steel grades*, 1st European Conference on Continuous Casting, Florence, Italy, September 23-25, 1991.
- [180] Wolf, M: *Strand surface quality and the peritectic reaction - a look into the basics*, ISS-AIME, Steelmaking Conference Proceedings, 1998, 53.
- [181] Guyot, V., J.-F. Martin, A. Ruelle, et. al.: *Control of Surface Quality of 0.08% < C < 0.12% Steel Slabs in Continuous Casting*, ISIJ International 36 (1996), 227-230.
- [182] Yasumoto, K., PhD Thesis, Imperial University, Tokyo, 1988.
- [183] Howe, A. A., PhD Thesis, University of Sheffield, 1993.
- [184] Howe, A. A.: *Segregation and phase distribution during solidification of carbon alloy and stainless steels*, ECSC Report EUR 13302, 1991.
- [185] Uwer, D. und Höhne, H.: *Charakterisierung des Kaltrißverhaltens von Stählen beim Schweißen*, Schweißen und Schneiden 43 (1991), 4, 195-199.
- [186] Kagawa, A. und T. Okamoto: *Influence of alloying elements on temperature and composition for peritectic reaction in plain carbon steels*. Materials Science and Technology 2 (1986), 10, 997-1008.
- [187] Spencer, P. J.: *A brief history of CALPHAD*, Calphad 32 (2008), 1, 1-8.
- [188] Lukas, H. L., S. G. Fries und B. Sundman: *Computational Thermodynamics – The Calphad Method*, Cambridge University Press, New York, 2007.
- [189] Kaufman, L. und H., Bernstein: *Computer Calculation of Phase Diagrams*, Academic Press, New York, 1970.
- [190] Kattner, U.: *The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria*, JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society 49 (1997), 12, 14-19.
- [191] Scientific Group Thermodata Europe: [http://www.crct.polymtl.ca/sgte/Calphad\\_method.jpg](http://www.crct.polymtl.ca/sgte/Calphad_method.jpg), online am 31.05.2013.
- [192] Hillert, M. und L. I. Staffansson: *Regular-solution model for stoichiometric phases and ionic melts*, Acta Chemica Scandinavica 24 (1970), 10, 3618-3626.
- [193] Golczewski, J. A. und H. F. Fischmeister: *Thermodynamische Berechnung der Phasengleichgewichte für Schnellarbeitsstähle*, Zeitschrift für Metallkunde 84 (1993), 8, 557-562.
- [194] Sommitsch, C.: *Theorie und Modell der mikrostrukturellen Entwicklung von Nickel-Basis-Legierungen während des Warmwalzens – die virtuelle Walzstraße*, Dissertation, Technische Universität Graz, 1999.
- [195] Sundman, B.: *Review of Alloys Modelling*, Anales de Fisica, Serie B86 (1990), 69-82.

- [196] Miettinen, J.: *Reassessed thermodynamic solution phase data for ternary Fe-Si-C system*. Calphad 22 (1998), 2, 231-256.
- [197] Huang, W.: *A thermodynamic assessment of the Fe-Mn-C system*. Metallurgical and Materials Transactions A 21 (1990), 8, 2115-2123.
- [198] Saunders, N. und A. P. Miodownik: *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*. Pergamon, Oxford, 1998.
- [199] SGTE 2007 Alloy Database - Documentation: [http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation./SGTE2007/SGTE2007\\_documentation.htm](http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation./SGTE2007/SGTE2007_documentation.htm), online am 15.08.2013.
- [200] Thermodynamic Databases for Thermo-Calc: <http://www.thermocalc.se/TCDATA.htm>, online am 15.08.2013.
- [201] Connetable, D., J. Lacaze, P. Maugis und B. Sundman: *A Calphad assessment of Al-C-Fe system with the [kappa] carbide modelled as an ordered form of the fcc phase*. Calphad 32 (2008), 2, 361-370.
- [202] Assessment of Thermodynamic Data: [http://www.thermocalc.com/Assessment\\_Science.htm](http://www.thermocalc.com/Assessment_Science.htm), online am 15.08.2013.
- [203] OptiSage Modul: <http://www.crct.polymtl.ca/fact/factsage/OptiSage.pdf>, online am 15.08.2013.
- [204] Blazek, K. E., O. Lanzi III, P. L. Gano und D. L. Kellogg: *Calculation of the Peritectic Range for Steel Alloys*, AISTech 2007, Indianapolis, USA 7-10 May 2007.
- [205] Shepherd, R. E., I. Knopp und H.-G. Brass: *The Effect of Alloying Elements on the Peritectic Range in Low Alloyed Cast Steel*, 5th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking 2012, Dresden 1-3 October 2012.
- [206] Shepherd, R., I. Knopp und H.-G. Brass: *Improved Determination of the Effect of Alloying Elements on the Peritectic Range in Low-Alloyed Cast Steel*, Iron & Steel Technology October (2012), 77-85.
- [207] Abbildungen der Firma NETZSCH: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com>, online am 04.02.2014.
- [208] Tazreiter, A. und B. Doppelhofer: *Charakterisierung eines peritektischen Stahls mittels Differenz-Thermo-Analyse*. Bachelorarbeit, Montanuniversität Leoben, 2010.
- [209] Chapman, L. A.: *Application of high temperature DSC technique to nickel based superalloys*. Journal of Materials Science 39 (2004), 24, 7229-7236.
- [210] Wunderlich, R. K., H. J. Fecht, I. Egry, et. al.: *Thermophysical Properties of a Fe-Cr-Mo Alloy in the Solid and Liquid Phase*. steel research international 83 (2012), 1, 43-54.
- [211] Gegner, J.: *Komplexe Diffusionsprozesse in Metallen*. Expert Verlag, Renningen, 2006.
- [212] „gas aktuell“, Heft 1, Messer Griesheim GmbH Informationsabteilung, Frankfurt, 1971, 20-26.
- [213] Firma Linde Gas AG: [http://produkte.lindegase.de/reingase\\_in\\_druckbehaltern](http://produkte.lindegase.de/reingase_in_druckbehaltern), online am 03.03.2014.
- [214] Gasnachreinigungspatronen der Firma Linde Gas AG: <http://www.linde-gase.de/produkte/armat/Reinigungspatronen.pdf>, online am 03.03.2014.

- [215] Trenkler, H. und W. Krieger: *Gmelin-Durrer, Metallurie des Eisens, Band 5 Theorie der Stahlerzeugung 1*. Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- [216] Software – *HSC Chemistry 7.11*, Outotec Research Center, 2011.
- [217] Binder, H. H.: *Lexikon der chemischen Elemente*. S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1999.
- [218] DIN 1319: *Grundlagen der Messtechnik (DTA)*. DIN Deutsches Institut für Normungen e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1995.
- [219] Cammenga, H. K., W. Eysel, E. Gmelin, W. Hemminger, G. W.H. Höhne and S. M. Sarge: *The temperature calibration of scanning calorimeters. Part 2. Calibration substances*. *Thermochimica Acta* 219 (1993), 333-342.
- [220] Gmelin E. and S. M. Sarge: *Calibration of differential scanning calorimeters*. *Pure and Applied Chemistry* 67 (2009), 11, 1789–1800.
- [221] Chapman, L. A., D. Austin und P. Queded: *Reference Materials for Calibration of Temperatures in DTA/DSC Instruments*. NLP Report CMMT(A)157, 1999.
- [222] DIN 13005: *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*. DIN Deutsches Institut für Normungen e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1999.
- [223] Sarge, S.: *Kalibrierung von DSC-Geräten – Fallstricke und Fehler*. GEFTA-Fortbildungskurs, Wittenberg, 2013.
- [224] Boettinger, W. J. and U. R. Kattner: *On differential thermal analyzer curves for the melting and freezing of alloys*. *Metallurgical and Materials Transactions A* 33 (2002), 6, 1779-1794.
- [225] Mathematica Notebook by K.-W. Moon about the „Calculation of DTA Curve for Arbitrary Enthalpy vs. T Data Input“ [http://www.ctcms.nist.gov/~kattner/dta/NIST\\_udimet700.html](http://www.ctcms.nist.gov/~kattner/dta/NIST_udimet700.html), online am 03.03.2014.
- [226] Lindemann, A. and J. Schmidt: *Heat transfer modeling of a DSC plate transducer*. *Thermochimica Acta* 337 (1999), 1-2, 219-226.
- [227] Danley, R. L.: *Comparison of simulated and actual DSC measurements for first-order transitions*. *Thermochimica Acta*, 409 (2004), 2, 111-119.
- [228] Kousksoua, T., A. Jamilb, K. El Omari, Y. Zeraouia and Y. Le Guera: *Effect of heating rate and sample geometry on the apparent specific heat capacity: DSC applications*. *Thermochimica Acta* 519 (2011), 1–2, 59–64.
- [229] Gibouta, S., E. Franqueta, W. Maréchala and J.-P. Dumasa: *On the use of a reduced model for the simulation of melting of solutions in DSC experiments*. *Thermochimica Acta* 566 (2013), 118-123.
- [230] Claudy, P., J.C. Commercon and J.M Letoffe: *Heat transfer in a disc-type DSC apparatus. III. Theoretical and experimental correction of the calorimetric signal in scanning mode*. *Thermochimica Acta* 68 (1983), 2-3, 317-327.
- [231] Baumann, W., A. Leineweber and E.J. Mittemeijer: *Calibration and desmearing of a differential thermal analysis measurement signal - upon heating and cooling - in the high-temperature region*. *Thermochimica Acta* 472 (2008), 1-2, 50-54.

- [232] Flammersheim, H. J., N. Eckardt and W. Kunze: *The deconvolution of DSC-curves in the experimental time domain*. Thermochemica Acta 187 (1991), 269-274.
- [233] Moukhina, E. and E. Kaisersberger: *Temperature dependence of the time constants for deconvolution of heat flow curves*. Thermochemica Acta 492 (2009), 1-2, 101-109.
- [234] Schmölder, S.: *Tau-R Mode for Advanced DSC Analysis*. Application Newsletter 7/09 (2009), Netzsch-Gerätebau.
- [235] Software - *NETZSCH DSC/DTA Corrections*, Version 2006.01, Netzsch-Gerätebau, 2006.
- [236] Lacaze, J. and B. Sundman: *An Assessment of the Fe-C-Si System*. Metallurgical and Materials Transactions 22A (1991), 10, 2211-2223.
- [237] Palm, M. and G. Inden: *Experimental determination of phase equilibria in the Fe-Al-C system*. Intermetallics 3 (1995), 443-454.
- [238] Huang, W.: *A thermodynamic assessment of the Fe-Mn-C system*. Metallurgical and Materials Transactions 21A (1990), 8, 2115-2123.
- [239] Grobner, J., H.L. Lukas and F. Aldinger: *Thermodynamic calculation of the ternary system Al-Si-C*. Calphad 20 (1996), 2, 247-254.
- [240] Hillert, M. and C. Qiu: *A Thermodynamic Assessment of the Fe-Cr-Ni-C System*. Metallurgical Transactions 22A (1991), 10, 2187-2198.
- [241] Forsberg, A. and J. Agren: *Thermodynamic Evaluation of the Fe-Mn-Si System and the gamma / epsilon Martensitic Transformation*. Journal of Phase Equilibria (USA) 14 (1993), 3, 354-363.

---

*Der größte Feind der Wissenschaft ist nicht der Irrtum,  
sondern die Trägheit.*

\*\*\*\*\*

Henry Thomas Buckle, engl. Historiker, 1827 - 1862.





## Inhaltsverzeichnis des Anhangs:

- Anhang - A** Probenherstellung für die thermische Analyse mittels Hochfrequenz-Umschmelzanlage (HFU) Lifumat-Met-3,3-Vac.
- Anhang - B** DSC - Probenfertigung, - Versuchsdurchführung und - Auswertung mit der STA409PG Luxx
- Anhang - C** Versuchsprogramm zur Überprüfung und Bestimmung der Wirkung von ausgewählten Legierungselementen in Stählen & Ausblick für weiterführende Arbeiten
- Anhang - D** System Fe - C - Si
- Anhang - E** System Fe - C - Al
- Anhang - F** System Fe - 0,1%C - Mn
- Anhang - G** System Fe - C - 0,8%Al - 0,52%Si
- Anhang - H** Screening Fe - C - X - Y  
der Systeme Fe - C, Fe - C - Si - Mn und Fe - C - Cr - Ni
- Anhang - I** Untersuchung von ausgewählten kommerziellen Stählen

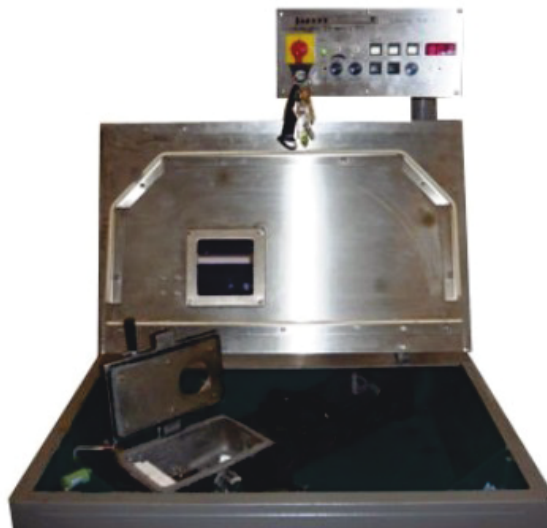




## ANHANG – A

# Probenherstellung für die thermische Analyse mittels Hochfrequenz-Umschmelzanlage (HFU)

## Lifumat-Met-3,3-Vac



### *Inhaltsverzeichnis*

---

- 1.) Anlagenbeschreibung, Prinzip, Vor- u. Nachteile der HFU
- 2.) Arbeitsabfolge der Probenherstellung
- 3.) Probenqualität und weiterführende Untersuchungen

Der vorliegende Bericht beschreibt die Probenherstellung von neuen Stahllegierungen für die thermische Analyse mittels Hochfrequenz-Umschmelzanlage (HFU), sowie deren Vor- und Nachteile und die zu erreichende Probenqualität. Alle untersuchten Modelllegierungen (**Anhang D bis H**) wurden mittels dieses Laborkleinschmelzofens hergestellt. Eine reproduzierbare sichere und hochqualitative Herstellung von Laborlegierungen ist essentiell für die gesamte vorliegende Arbeit.

## 1.) Anlagenbeschreibung, Prinzip, Vor- u. Nachteile der HFU

---

Die Hochfrequenz-Umschmelzanlage (HFU) ermöglicht die schnelle Herstellung von Laborlegierungen (z.B. neuen Legierungen für die thermische Analyse) mittels Induktionsschmelzen. Die HFU mit Mikroprozessor-Steuerung zum Induktionsschmelzen arbeitet nach dem Energieübertragungsprinzip des Transformators. Nach Anlegen eines hochfrequenten Magnetfeldes fließt an der Oberfläche des Metalls ein Sekundärstrom, der in Wärme umgewandelt wird und damit ein Schmelzen des Metalls bewirkt. Die in der Schmelze entstehenden Wirbelströme sorgen für eine gute Durchmischung der schmelzenden Probe. Auch das anschließende zentrifugale Abgießen in eine Kupferkokille unterstützt die Homogenisierung der Schmelze.

Hersteller: Linn High Term GmbH, Heinrich-Hertz-Platz 1, D-92275 Eschenfelden

Type und Baujahr: Lifumat Met. 3.3 vac / 1994

### Vorteile / Potentiale:

- Einfache Arbeitsvorbereitung und Anlagenbedienung.
- Kurze Versuchsdauer (Schmelzdauer ca. 2min) und sehr rasche Erstarrung.
- Kleine (ca. 60g), dichte und homogene Proben durch Schleudern in eine kalte Kupferkokille.
- Verwendung von hochreinen Legierungselementen (Laborchemikalien), schlackenfreies Einschmelzen und kein bzw. nur sehr geringer Legierungsabbrand.
- Hochreine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel, die jeweils nur einmal verwendet werden (können).
- Geschlossene und inerte Schmelzkammer mit Argonspülung (keine O- und N-Aufnahme).

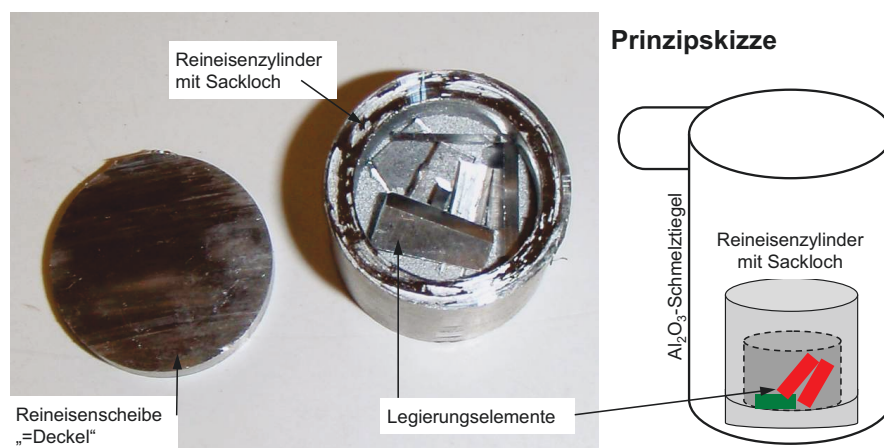
### Nachteile / Einschränkungen / Gefahren:

- Maximale Probenmasse von 60g
- Keine referenzierbare Temperaturmessung möglich (Gefahr der Überhitzung!).
- Keine integrierte Zeiterfassung bzw. Versuchszeitmessung vorhanden.
- Jede Schmelze ist aufgrund der fehlenden Temperaturmessung und -steuerung ein Unikat.
- Die HFU ist primär ein Umschmelzaggreat und eignet sich nur bedingt zur Herstellung von Aufbauschmelzen mit höheren Konzentrationen an Legierungselementen (ausgenommen davon sind leicht/niedrig schmelzende Legierungselemente wie Al und Si).
- Reiner Kohlenstoff/Graphit als Legierungselement schwimmt beim Schmelzen auf, treibt zum Tiegelrand, wo er verbleibt und löst sich während der 2 Min. Schmelzzeit nicht im Stahlbad. Es besteht die Gefahr von inhomogenen Schmelzen mit falschen Analyseergebnissen. Daher ist statt Kohlenstoff die Verwendung von Fe-4,4%C Vorschmelzen notwendig.

## 2.) Arbeitsabfolge der Probenherstellung

### 2.1) Legierungsvorbereitung

Das Einsatzmaterial ist entsprechend der gewünschten Legierungszusammensetzung mittels Legierungsrechnung (Excel, iterative Legierungsrechnung mit Verdünnungseffekt) zu ermitteln. Es ist ausschließlich zylindrisches Einsatzmaterial (Reineisenzyylinder), welches induktiv sehr gut ankoppelt und gleichmäßig aufschmilzt, zu verwenden. Bewährt haben sich dabei Reineisenzyylinder (D= 24mm, L= 24-25mm), die ein Sackloch (d= 18mm und l= 16mm) haben, um darin gezielt Legierungselemente zu „verstecken“, wie in **Abb. A-1** dargestellt. Späne, Chips, Granulate, Pulver und Kleinteile sind hingegen kein geeignetes Grundeinsatzmaterial.



**Abb. A-1:** Einsatzmaterial (Reineisen + Legierungselemente) einer Fe-C-Al Legierung.

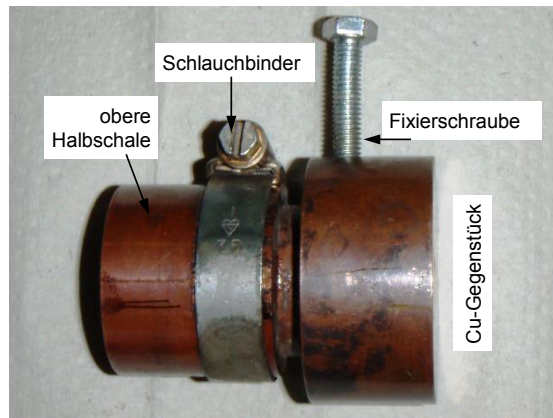
Diese Art des Einsatzes hat den Vorteil, dass die Legierungselemente nicht zuerst lose im Tiegel aufschmelzen (Gefahr des Abbrandes/Verdampfens), sondern sich erst im Schmelzbad lösen, nachdem der umhüllende Reineisenzyylinder aufgeschmolzen ist. Weiters fördert diese Form des Einsatzes und Legierens das gleichmäßige schnelle Aufschmelzen (koppelt induktiv sehr gut an) und die höchste Ausbringung der Legierungselemente. Ein typischer Arbeitsplatz für die Legierungsvorbereitung schaut aus, wie in **Abb. A-2** dargestellt. Neben den notwendigen Rein-eisenzyindern und den Legierungselementen sind eine genaue Analysenwaage, ein Computer für die Legierungsrechnung, Spachteln und Pinzetten zum Dosieren notwendig.



**Abb. A-2:** Arbeitsplatz für die Legierungsvorbereitung.

## 2.2) Vorbereiten der Kupfer-Schleuderkokille

**Abb. A-3** zeigt eine fertig zusammengebaute Kupfer-Schleuderkokille. Nach jeder Schmelze und dem Abschrecken in Wasser ist die Kokille, wie in **Abb. A-4** dargestellt, zu zerlegen und komplett zu reinigen. Beim Wiederausammenbauen ist jeweils eine neue mit Bornitrit-Schlichte beschichtete Prallplatte einzusetzen.



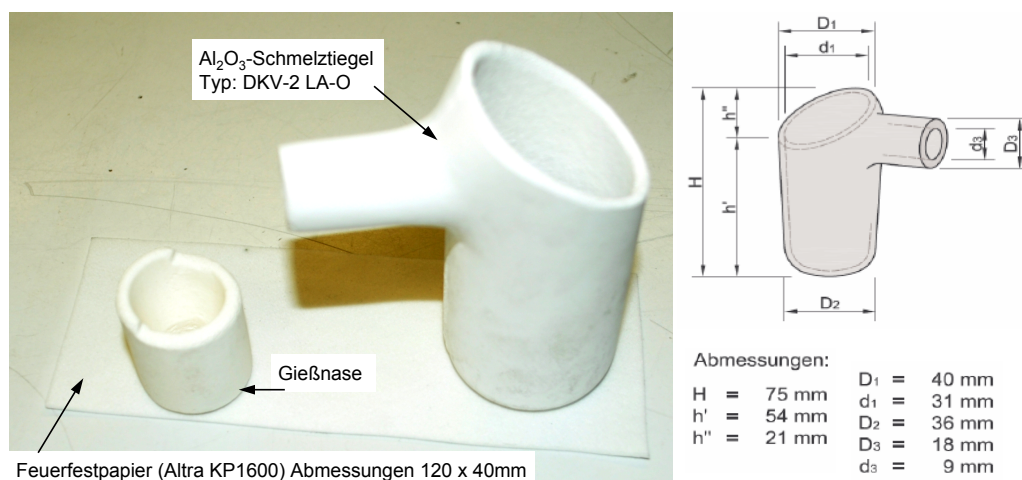
**Abb. A-3:** Zusammengebaute Kupfer-Schleuderkokille.



**Abb. A-4:** Zerlegte Kupfer-Schleuderkokille, inkl. beschichteter Prallplatte.

## 2.3) Schmelztiegel

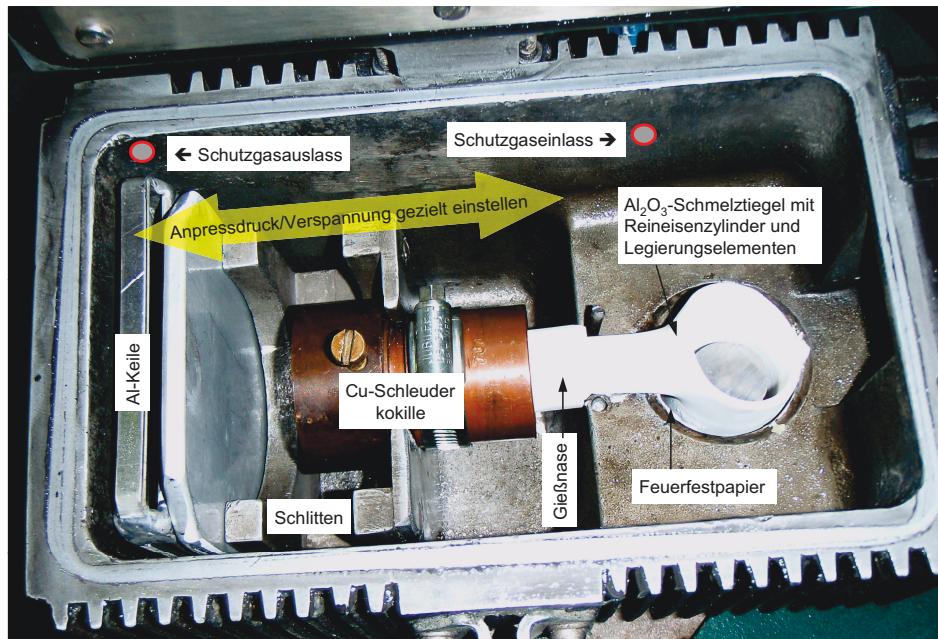
Für die Herstellung der Modelllegierungen sind ausschließlich hochreine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schmelztiegel des Typs DKV-2 LA-O der Firma Linn High Term GmbH zu verwenden. **Abb. A-5**, zeigt einen Tiegel inklusive Gießnase und zurechtgeschnittenes Feuerfestpapier (Altra KP1600, Silikatwolle bis  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1\text{ mm}$  dick, Abmessungen  $120 \times 40\text{ mm}$ ). Das Feuerfestpapier wird um den Umfang des Schmelztiegels gewickelt und schützt die Anlage etwas bei Tiegeldurchbrüchen und Schmelzaustritten.



**Abb. A-5:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schmelztiegel inklusive Gießnase und Feuerfestpapier.

## 2.4) Anlagenvorbereitung und Einsetzen der Kokille und des Tiegels

Für den Betrieb der Anlage sind folgende Medien zur Verfügung zu stellen: Starkstrom, Kühlwasser und Schutzgas Argon 5.0. **Abb. A-6**, zeigt die fertig vorbereitete Schmelz- u. Schleuderkammer der HFU. Besonders wichtig bei der Anlagenvorbereitung ist, dass der Tiegelausguss, die Gießnase und die Schleuderkokille auf einer Linie liegen und dicht verpresst sind.



**Abb. A-6:** Fertig vorbereitete Schmelz- u. Schleuderkammer.

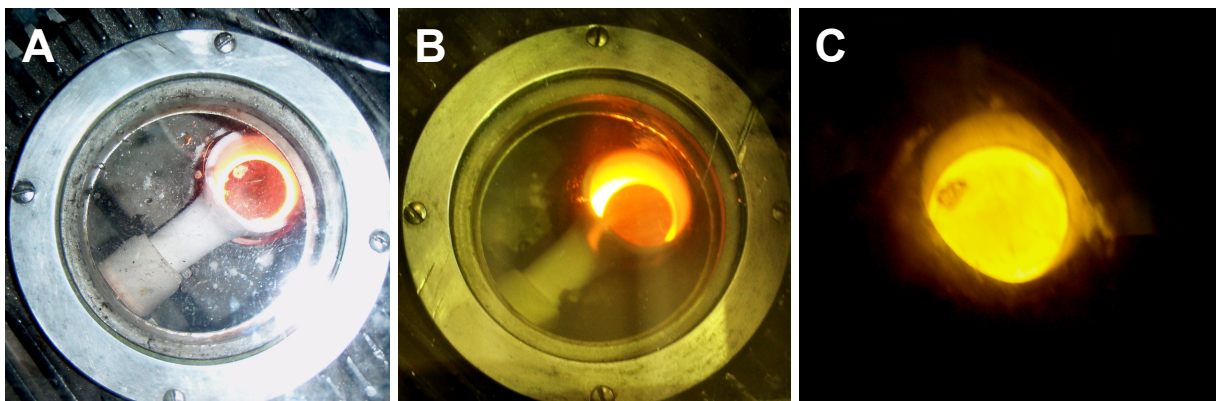
## 2.5) Schmelzen und Schleudern

Vor dem Schmelzbeginn ist die Schmelz- und Schleuderkammer mit Argon 5.0 für 3-5 Min. zu spülen, wobei die Schutzgasspülung während des folgenden Schmelzvorganges permanent aktiviert bleibt. **Abb. A-5** zeigt die geschlossene Anlage unmittelbar vor dem Schmelzen. Der Schmelzvorgang läuft folgendermaßen ab:

1. Nach dem Starten schaltet sich der Transformator ein und die Probe beginnt sich sofort zu erhitzen, wie in **Abb. A-8(A)** dargestellt. Nach wenigen Sekunden kann der Schmelztiegel nur mehr durch das Blauglas beobachtet werden, siehe **Abb. A-8(B)**.
2. Nach ca. 1,5 Min. (Abhängig von der Masse des Einsatzmaterials) schmilzt die Probe vollständig auf und der Reineisenzyylinder versinkt im Schmelzbad.
3. Nach ca. 2 Min. ist die Probe komplett aufgeschmolzen, wie in **Abb. A-8(C)** dargestellt. Um die Baddurchmischung zu begünstigen und die weitere Überhitzung der Schmelze zu vermindern, kann die Leistung zwei Mal schnell zwischen Min. und Max. variiert werden. Dadurch kommt es zu einer starken Änderung der induktiven Wirbelströme (=“Wirbeln“), was die Homogenisierung begünstigt.



**Abb. A-7:** HFU (Lifumat Met. 3.3 vac) und der Operator.



**Abb. A-8:** Schmelzen [A= Beginn (ohne Blauglas), B= nach 30 Sek., C= nach 2 Min.].

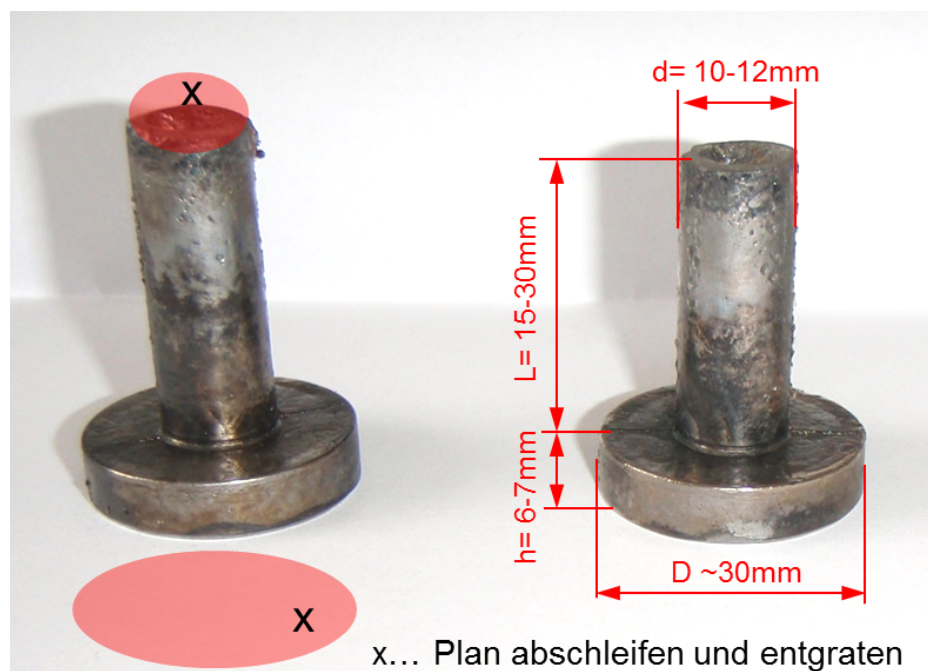
4. Sobald die Schmelze fertig ist (alles flüssig, freie Schmelzbadoberfläche), ist die Spule abzusenken und somit der Schmelzvorgang abubrechen.
5. Abhängig von der Legierung (Liquidustemperatur, Schmelzgewicht) ist eine Haltezeit von 6 bis 12 Sek. zu wählen um die Überhitzung abzubauen. Niedrig legierte Schmelzen, mit hohen Liquidustemperaturen benötigen generell eine kürzere Haltezeit (6-8 Sek.), hingegen höher legierte Schmelzen eine längere Haltezeit (10-12 Sek.) erfordern.



6. Sobald die Schleudertemperatur erreicht und die Schmelze genügend abgekühlt ist (= Schutz der Cu-Schleuderkokille vor dem Aufschmelzen), ist die Schleudrung zu aktivieren. Die Anlage beginnt daraufhin sofort kräftig zu schleudern, wobei nach 3-5 Sek. der Schleudervorgang wieder abbrechen ist, da bereits nach den ersten Umdrehungen die ganze Schmelze in der Kokille ist.
7. Nachdem die Anlage wieder ruhig steht, ist der Anlagendeckel, sowie die Schmelz- und Schleuderkammer zu öffnen, die heiße Kokille mit der Probe zu entfernen und in einem Kübel mit kaltem Wasser abzukühlen. Danach ist die Kupfer-Schleuderkokille, wie in **Abb. A-4** dargestellt, zu zerlegen und die Probe zu entnehmen.
8. Während die Kupfer-Schleuderkokille wiederverwendet werden kann, sind der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schmelztiigel und Gießnase jeweils nur einmal zu verwenden und dann zu entsorgen.

## 2.6) Analysieren der Proben

Die so hergestellte HFU-Probe ist an beiden Seiten mittels Schleifscheibe plan zu schleifen, wie in **Abb. A-9** dargestellt. Die Durchführung der chemischen Analyse, sowie die DSC-Probenfertigung sind in **Anhang B** beschrieben.



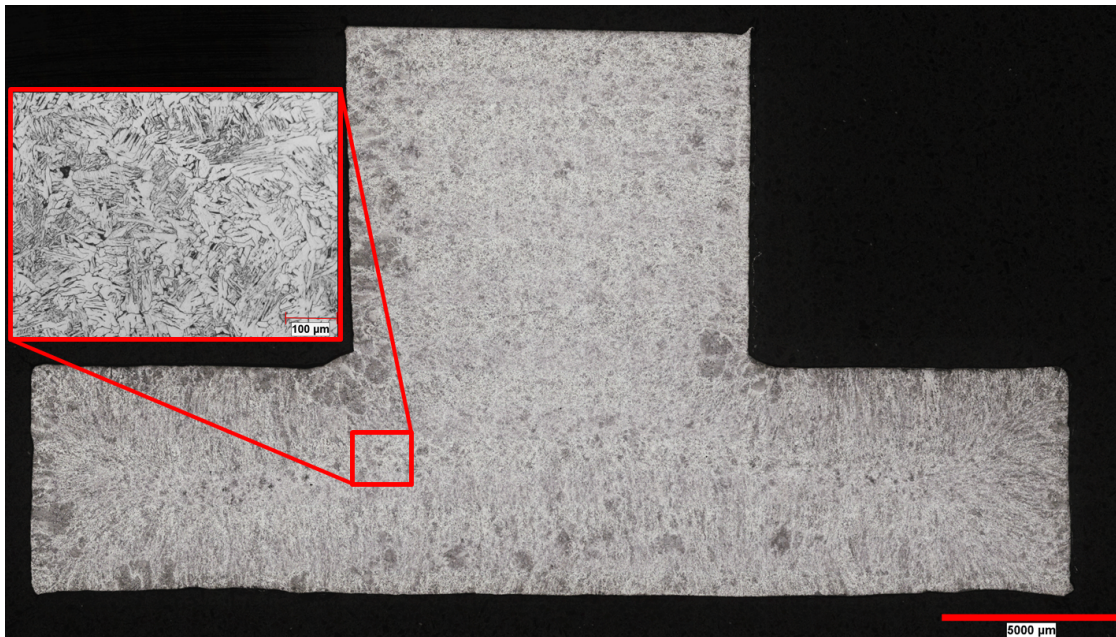
**Abb. A-9:** Fertige HFU-Proben und deren typische Abmessungen.

### 3.) Probenqualität und weiterführende Untersuchungen

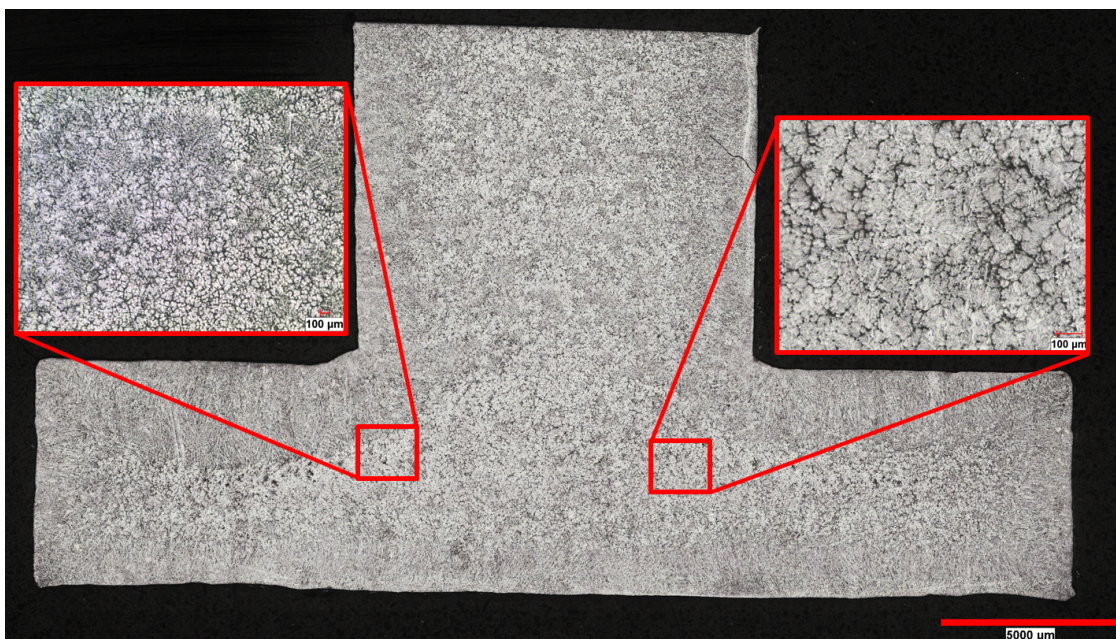
---

#### 3.1) Probenqualität von geschleuderten Proben

Geschleuderte HFU-Proben weisen nach der vorgestellten Arbeitsanweisung eine sehr homogene chemische Analyse, einen dichten Aufbau (= keine Lunker, Löcher oder Poren), sowie keine sichtbaren Einschlüsse auf, wie in den Querschliffen in **Abb. A-11** u. **Abb. A-12** dargestellt.



**Abb. A-11:** Geschleuderte HFU-Probe, Querschliff durch die gesamte Probe, Nitalätzung  
Legierung Fe - 0,14%C - 1%Si [N-III(B)].



**Abb. A-12:** Geschleuderte HFU-Probe, Querschliff durch die gesamte Probe, Pikrinätzung  
Legierung Fe - 0,14%C - 1%Si [N-III(B)].

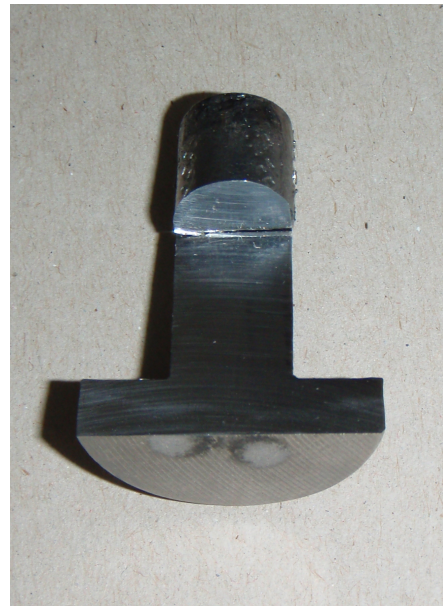
Die Gefügebilder in **Abb. A-11** und **A-12** zeigen den Querschnitt einer geschleuderten HFU-Proben mit folgender Zusammensetzung: Fe - 0,14%C - 1%Si [siehe **Anhang D**, Legierung N-III(B)]. Die Nitalätzung in **Abb. A-11** zeigt ein sehr fein strukturiertes perlitisch-ferritisches Gefüge, wobei der Ferrit aufgrund der schnellen Abkühlung meist nadelig vorliegt. Die Primärstrukturätzung mittels Pikrinsäure, dargestellt in **Abb. A-11**, zeigt aufgrund der schnellen Erstarrung in der Cu-Kokille eine sehr feine dendritisch / globulitische Erstarrungsstruktur. Proben mit so einem Gefüge/Mikrostruktur können, sofern keine ausgeprägten Mikroseigerungen vorliegt, direkt für die thermische Analyse mittels DSC und HT-LSCM verwendet werden.

Hinsichtlich des Gefüges und der Erstarrungsstruktur ist jede Schmelze aufgrund der fehlenden Temperaturmessung und -steuerung (= unterschiedliche Überhitzung), wie in **Kap. 1** beschrieben, ein Unikat. Weiters erschweren die stark abweichenden Legierungslagen (Al >3%, Si >3%, Mn >5,5% - siehe Versuchsprogramm in Anhang C) der hergestellten Proben diesbezüglich einheitliche Aussagen zu treffen. Vereinzelt Untersuchungen von höherlegierten Schmelzen, besonders Legierungen mit höheren Konzentrationen an Al und/oder Mn (Grenzgehalte sind unbekannt), zeigten, dass bei dieser Art der Probenherstellung auch ausgeprägte martensitische Gefüge und/oder durchgehend gerichtete dendritische Erstarrungsstrukturen entstehen können. Weiterführende Arbeiten zum Bestimmen des Legierungseinflusses auf die Mikrostruktur von geschleuderten HFU-Proben sind diesbezüglich notwendig. Die direkte Verwendung von durchgehend dendritisch erstarrten Proben mit ausgeprägten Mikroseigerungen für die thermische Analyse ist nur bedingt geeignet. Bei solchen Proben ist eine für die Legierung geeignete Wärmebehandlung zum Homogenisieren vorab durchzuführen.

Die sehr intensive induktive Baddurchmischung beim Schmelzen, das zentrifugale Abgießen in eine Kupferkokille und die schnelle Erstarrung ergeben eine sehr homogene chemische Analyse. Dies wird auch durch die Erfahrungswerte von Dr. Pissenberger (voestalpine Stahl Linz), der ebenfalls über eine HFU-Anlage verfügt, bestätigt. Zur exemplarischen Überprüfung der Homogenität der chemischen Analyse wurde eine hochlegierte HFU-Probe in mehrere Segmente geschnitten und mittels Funkenemissionsspektrometrie (OES-PDA) von Dr. Pissenberger analysiert.

Die Tabelle in **Abb. A-13** zeigt deutlich, dass keine Konzentrationsunterschiede in der Probe vorliegen und Analyseschwankungen nur minimal sind. Die ermittelten Standardabweichungen der Probe (= Stabw. Probe) entsprechen genau den Standardabweichungen des Analyseverfahrens (= Stabw. OES) bei dieser Konzentration, die durch Langzeitmessungen aus mehreren Standards ermittelt wurden. Somit bestätigt sich, dass geschleuderte HFU-Proben höchste chemische Homogenität aufweisen.

HFU Probe	C	Si
	Massen-%	
Platte oben1	0,125	2,952
Platte oben2	0,128	2,931
Platte oben3	0,125	2,928
Platte unten	0,127	2,891
Stab unten	0,130	2,940
Stab Zentrum1	0,131	2,911
Stab Zentrum2	0,128	2,935
<b>Mittelwert:</b>	<b>0,128</b>	<b>2,927</b>
<b>Stabw. Probe:</b>	<b>0,002</b>	<b>0,020</b>
<b>Stabw. OES:</b>	0,002	0,025
<b>Stickstoff, ppm:</b>		<b>24,1</b>
<b>Sauerstoff, ppm:</b>		<b>55</b>



**Abb. A-13:** Überprüfung der Homogenität der chemischen Analyse einer HFU-Probe.

Der Gehalt an Spurenelementen und Begleitelementen hängt ausschließlich von den Einsatzstoffen und deren Reinheit ab. Alle HFU-Proben wurden, wie in **Kap. 2.1** und **Abb. A-1** beschrieben, auf Basis von Reineisenzylindern hergestellt. Die chemische Analyse (ebenfalls mittels OES von Dr. Pissenberger bestimmt) des verwendeten Reineisens „Böhler“ ist in **Tabelle 1** zusammengefasst.

**Tabelle 1:** Reineisen „Böhler“ – chemische Analyse.

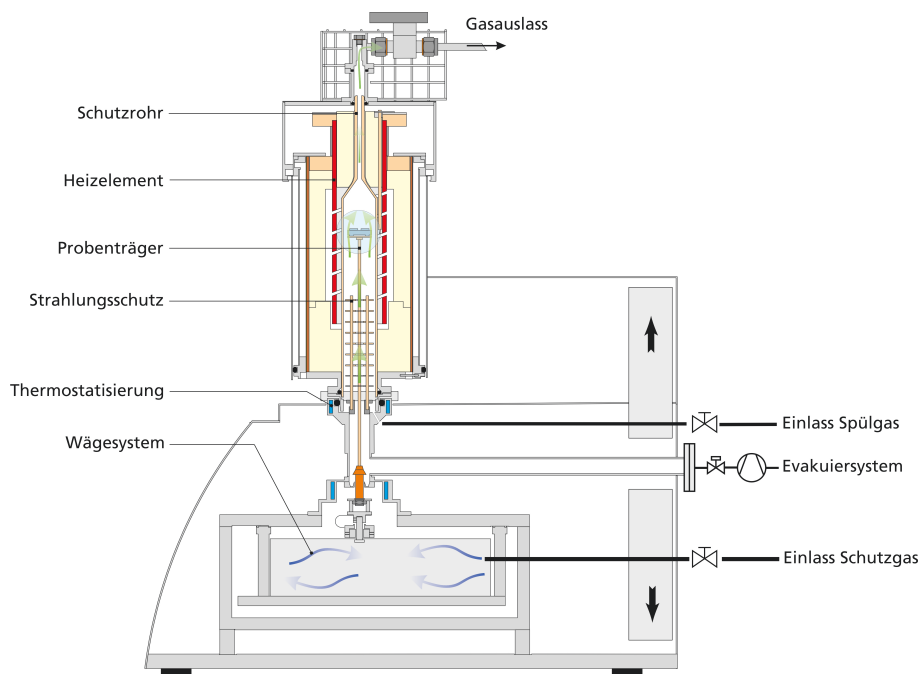
C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Ti	Sn
0,0024	0,0014	0,0243	0,0017	0,0020	0,0024	0,0122	0,0034	0,0005	0,0075	0,0005	0,0001	0,0007	0,0026
O <sub>Leco</sub>	N	Zr	As	B	Co	Sb	Ca	Pb	W	Ta	Zn	Bi	Mg
0,0033	0,0026	0,0006	0,0022	0,0001	0,0020	0,0005	0,0001	0,0015	0,0016	0,0044	0,0024	0,0003	0,0001

Typische Werte von Gasen in HFU-Proben sind: Sauerstoff 10-55ppm und Stickstoff 15-40ppm, wobei diese Werte ebenfalls stark von der Reinheit der Einsatzstoffe und der Legierungslage abhängen. Da die HFU-Proben ausschließlich für die thermische Analyse (DTA, DSC und HTLSCM) im Hochtemperaturbereich verwendet werden und dafür alle qualitativen Anforderungen bestens erfüllt sind, wurden keine weiteren Untersuchungen der HFU-Proben im Detail durchgeführt.



## ANHANG – B

# DSC - Probenfertigung, - Versuchsdurchführung und - Auswertung mit der STA409PG *Luxx*



### *Inhaltsverzeichnis*

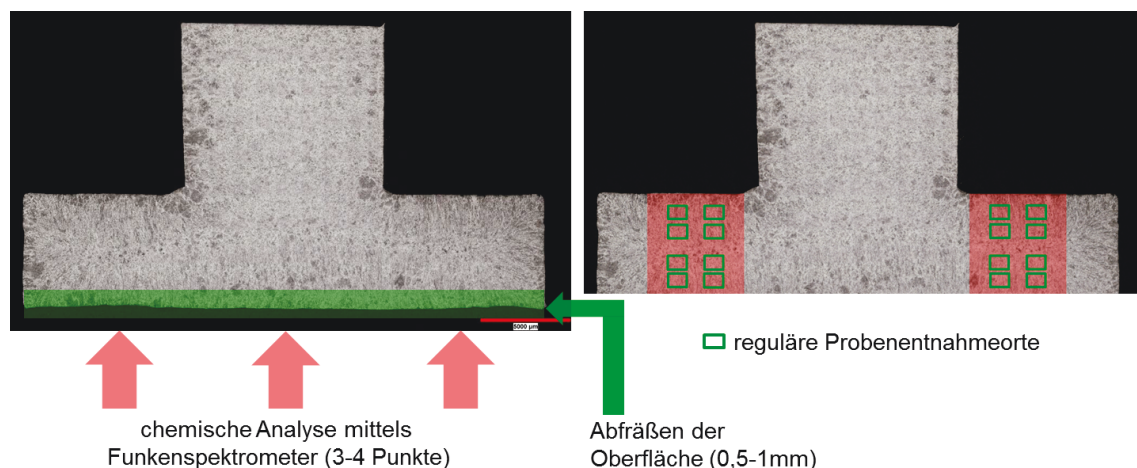
- 1.) DSC - Probenfertigung und Vorbereitung
- 2.) DSC - Versuchsdurchführung mit der STA409PG *Luxx*
- 3.) DSC - Versuchsauswertung, Korrekturrechnung und Genauigkeit

Der vorliegende Bericht beschreibt die Anfertigung von DSC-Proben, die DSC-Versuchsdurchführung, -Versuchsauswertung und Korrekturrechnung zur Bestimmung der Gleichgewichtsumwandlungstemperaturen mittels der STA409PG *Luxx* und deren Software.

## 1.) DSC – Probenfertigung und Vorbereitung

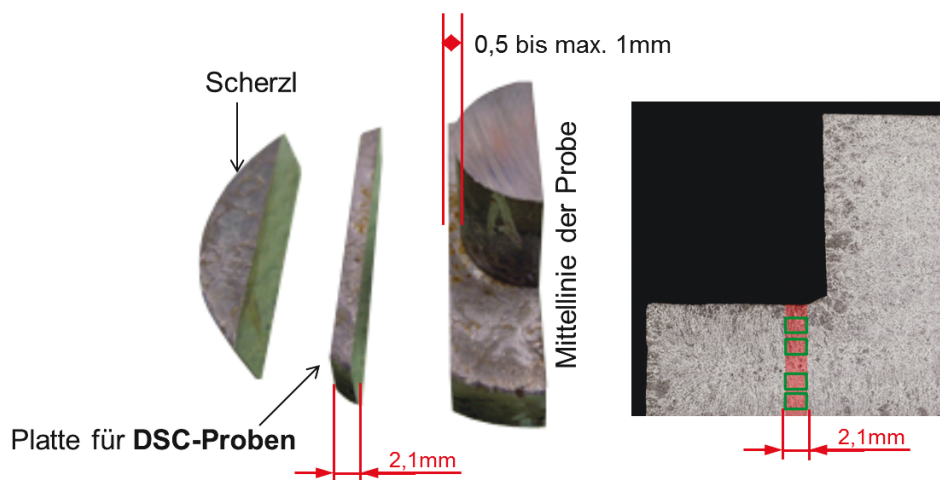
Die DSC-Probenfertigung beschreibt die Herstellung und die Handhabung von Stahlproben für DSC-Messungen in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probenschalen. Alle untersuchten Systeme von **Anhang D** bis **H** wurden aus HFU-Laborproben hergestellt. Nur die Proben der in **Anhang I** beschriebenen Messungen wurden von ausgewählten kommerziellen Stählen (Blöcke, Lollipopproben) hergestellt. Die Laborprobenherstellung von neuen Stahllegierungen für die thermische Analyse mittels Hochfrequenz-Umschmelzanlage (HFU) ist im Detail in **Anhang A** beschrieben. **Abb. B-1** zeigt den Querschnitt durch eine geschleuderte HFU-Probe. Vor der eigentlichen DSC-Probenherstellung wird immer eine chemische Analyse der rohen HFU-Probe (bzw. der zu untersuchenden Proben) durchgeführt. Die chemische Analyse erfolgt regulär mittels Funkenemissionsspektrometrie (OES). Bei niedrigen Kohlenstoffgehalten ( $< 0,05\%C$ ) ist eine zusätzliche Verbrennungsanalyse (LECO) aufgrund der höheren Genauigkeit sinnvoll und wenn möglich durchzuführen.

- Analyse von niedrig legierten Stählen und Voranalyse (Überprüfung ob es zu einer Kupfer-Infiltration gekommen ist) können direkt am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie mit dem Spectrolab durchgeführt werden. Dazu wird die Probe mit einer groben Schleifscheibe abgeschliffen und dann 3 bis 4 Analysepunkten (zur Mittelwerts-Bildung) mittels Funkenemissionsspektrometer analysiert.
- Detailanalyse von höher legierten Laborschmelzen sind ausschließlich im akkreditierten Prüflabor der voestalpine Stahl Linz GmbH und Co in der Abteilung für „Prüftechnik & Analytik“ (B4P) bei Hr. Dr. Pissenberger durchgeführt worden. Das dortige Funkenemissionsspektrometer (OES-PDA) kann mit über 600 verschiedenen Legierungsstandards kalibriert werden und erlaubt die simultane Analyse von 26 Elementen. Vor der Analyse wird die Stirnfläche der HFU-Probe um 0,5-1mm abgefräst (= kein Einfluss des Schleifpapiers) und auf der frischen Oberfläche 3 bis 4 Analysepunkte gemessen, wie in **Abb. B-1 links** dargestellt.



**Abb. B-1:** Geschleuderte HFU-Probe, Ort für die chemische Analyse u. die DSC-Probenentnahme, Querschliff durch die gesamte Probe, Nitalätzung, Legierung Fe - 0,14%C - 1%Si [N-III(B)].

Nachdem die chemische Analyse durchgeführt ist, und die Probe die gewünschte Analyse aufweist, sowie homogen und frei von unerwünschten Spurenelementen (Kupfer-Infiltration) ist, kann die DSC-Probenfertigung beginnen. Die DSC-Proben werden immer aus der gleichen Position aus der HFU-Probe entnommen. In **Abb. B-1 rechts** zeigen die rot markierten Bereiche die regulären Probenentnahmeorte für Standard 50mg DSC-Proben. Die DSC-Proben werden immer aus der Scheibe der geschleuderten HFU-Probe entnommen. Der Zentrumsbereich (Scheibe/Stiel) ist dabei zu vermeiden, da dieser oft auch Lunker/Porositäten aufweisen kann. **Abb. B-2** zeigt das Schnittmuster, wie die HFU-Probe zu zerteilen ist. In die Scheibe der HFU-Probe sind tangential zwei Schnitte zu machen, sodass eine Platte von 2,1mm gewonnen wird.



**Abb. B-2:** Schnittmuster zur Entnahme der DSC-Proben.

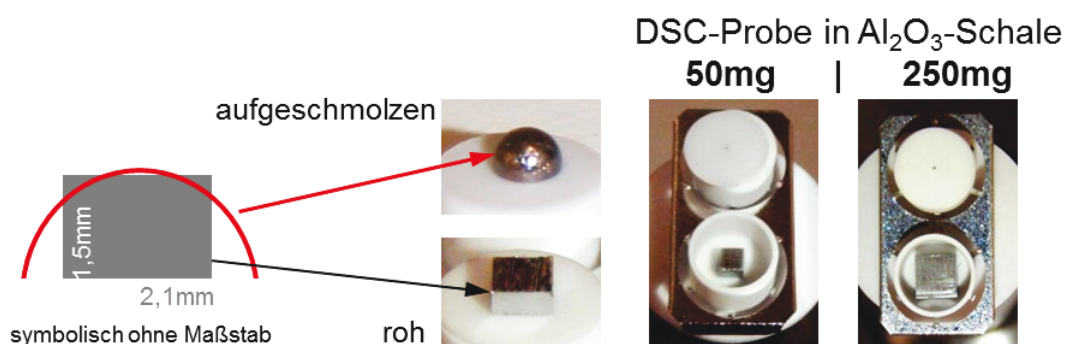
Die Probenfertigung erfolgt in der Metallographie des Lehrstuhls für Eisen- und Stahlmetallurgie und wird mit einer Präzision-Nassschleiftrennmaschine (Hersteller: ATM, Type: Brilliant 221) durchgeführt, wie in **Abb. B-4 links** dargestellt. Zum Scheiden sind möglichst dünne (0,2 bis 0,5mm) Trennscheiben für harte Materialien zu verwenden. Die DSC-Proben sind so aus der zuvor hergestellten Platte, wie in **Abb. B-2 recht** angedeutet, herauszuschneiden, dass alle 6 Seiten des Quaders aus einer frischen Oberfläche bestehen. Typischerweise sind jeweils 3-4 DSC-Proben herzustellen. Je nach Anforderung gibt es zwei unterschiedliche Probengeometrie, wie in **Abb. B-3** dargestellt, wobei die 50mg DSC-Proben immer hergestellt werden.

- Standard 50mg DSC-Proben für Aufschmelzversuche: **2,1 x 2,1 x 1,5mm**

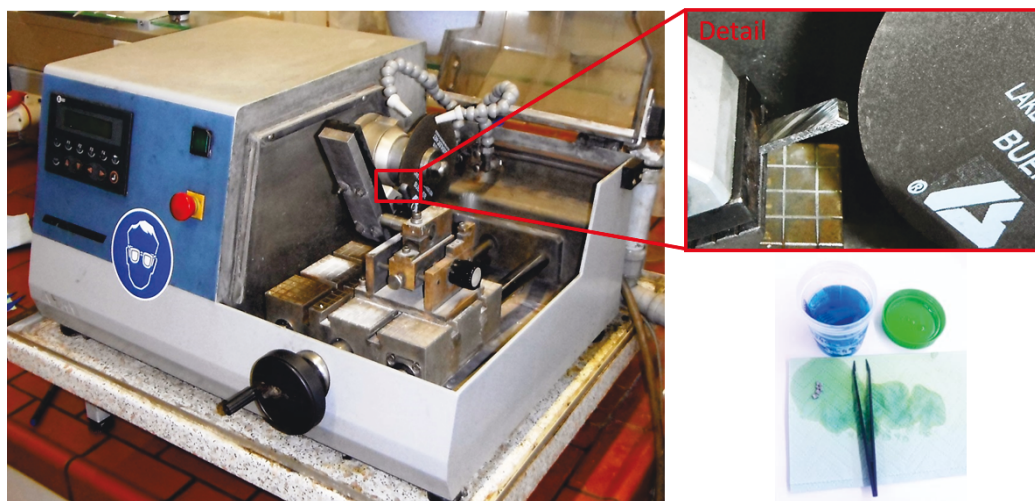
Für alle Gleichgewichtsuntersuchungen und zu Erstcharakterisierung von neuen Materialien. Die Abmessungen der quaderförmigen Proben sind an die sich bildende Schmelzperle angepasst, wie in **Abb. B-3 links** dargestellt. Wobei die Ausbildung der Schmelzperle (Krümmung) abhängig ist von der Oberflächenspannung, bzw. des Benetzungswinkels der jeweiligen Legierung. Die 50mg Proben stellen einen guten Kompromiss zwischen einer starken Signalstärke und einem geringen Probeneinfluss auf die Messung dar, weitere Informationen zum Probeneinfluss sind im Literaturteil in **Kapitel 7.3** beschrieben.

- Spezial 250mg DSC-Probe für fest-fest Untersuchungen: 3,5 x 3,5 x 2,6mm

Für ausgewählte Untersuchungen von schwierig zu messenden fest-fest Umwandlungen ( $\alpha+\gamma\rightarrow\gamma\rightarrow\delta+\gamma\rightarrow\delta$ ) sind diese extra großen Spezialproben teilweise von Vorteil. So wurden beim ternären Fe-C-Si System, beschrieben in **Anhang D Kapitel 5.3**, ab 2,2%Si die  $\gamma\rightarrow\delta+\gamma$  Umwandlung mittels speziellen 250mg Proben untersucht. Die 250mg Proben stellen für die verwendeten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schalen, wie in **Abb. B-3 rechts** dargestellt, die maximale Probengröße da. Aufgrund der starken Signalträchtigkeit sind diese großen Proben nicht für Aufschmelzversuche zu verwenden, auch ist ein durchgehendes Aufschmelzen (Schmelzperlenbildung!) dieser großen Proben unbedingt zu vermeiden.



**Abb. B-3:** DSC-Proben: roh u. aufgeschmolzen, 50mg Standard- u. 250mg Spezialproben.

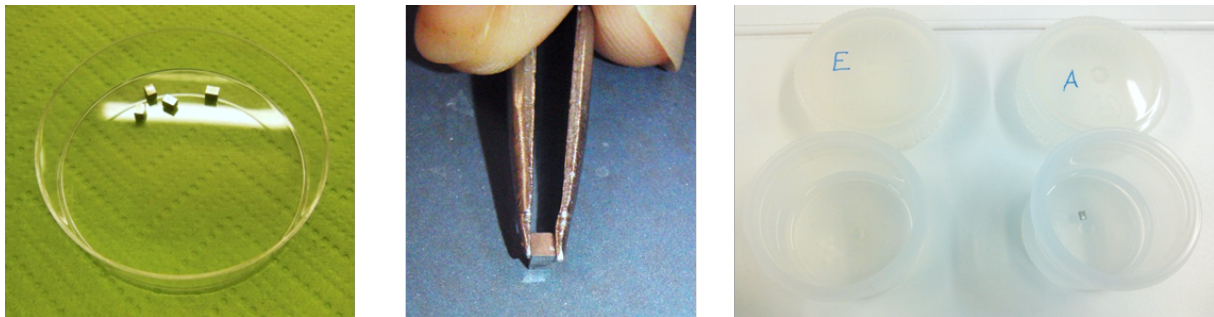


**Abb. B-4:** ATM Brilliant 221 (l), frisch geschnittene DSC-Proben mit Frostschutz (r).

Die frisch gefertigten Proben sind äußerst korrosionsempfindlich und daher sofort nach der Probenfertigung (mit Alkohol) zu reinigen und in einem speziellen Probenbehälter mit KFZ-Frostschutz (Ethylenglykolbasis mit speziellen Korrosionsschutzadditiven) einzulegen, wie in **Abb. B-4 rechts** dargestellt. Nach der Probenfertigung sind die DSC-Proben, das Reststück der Platte (für die Nachfertigung von DSC-Proben), sowie das HFU-Probenscherztl (für etwaige LECO-Spezialanalysen) gemeinsam in dem Probenbehälter mit KFZ-Frostschutz aufzubewahren. Das große Restsegment der HFU-Probe ist gereinigt und getrocknet separat zu verwahren.

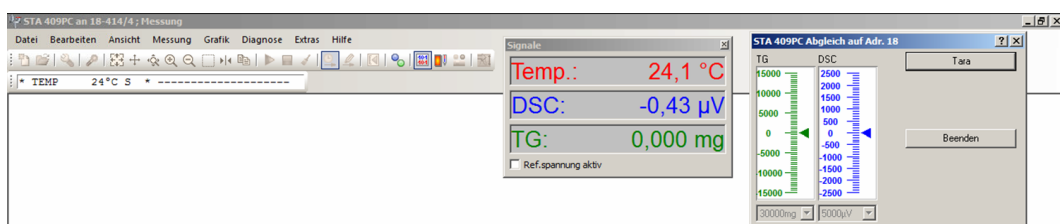


Unmittelbar vor der Verwendung (=Messung) der Proben, sind diese zu entgraten. Eine absolut planare Auflagefläche (=Flächenkontakt!) ist sicherzustellen. Dazu sind die Proben kurz mit Alkohol zu reinigen und dann händisch, wie in **Abb. B-5 Mitte** dargestellt, mit einer festen Metallpinzette auf einem 1200er Schleifpapier (nass) abzuschleifen. Dabei ist besonders zu beachten, dass die kleinen DSC-Proben durch das Abschleifen nicht „rundlich“ werden und auch nicht während dem Arbeiten mit der Pinzette von der Arbeitsfläche „springen“ (falls die Proben vom Tisch fallen, sind diese zu verwerfen, da die Gefahr der Probenverwechslung sehr groß ist). Unmittelbar nach dem Abschleifen und Entgraten sind die Proben von dem KFZ-Frostschutz und Schleifresten gründlich zu reinigen. Die Reinigung erfolgt durch Eintauchen und kurzem Schütteln in Alkohol (= Ethanol), Acton (=Dimethylketon) und wieder Alkohol, wie in **Abb. B-5 rechts** veranschaulicht. Die Proben sind dabei zwischen den einzelnen Reinigungsflüssigkeiten immer auf saugfähigem Papier abzutrocknen. Die so vorbereiteten und gereinigten Proben sind ab jetzt nur mehr mittels einer sauberen Laborpinzette zu bewegen.



**Abb. B-5:** DSC-Probe Anschleifen und Reinigen.

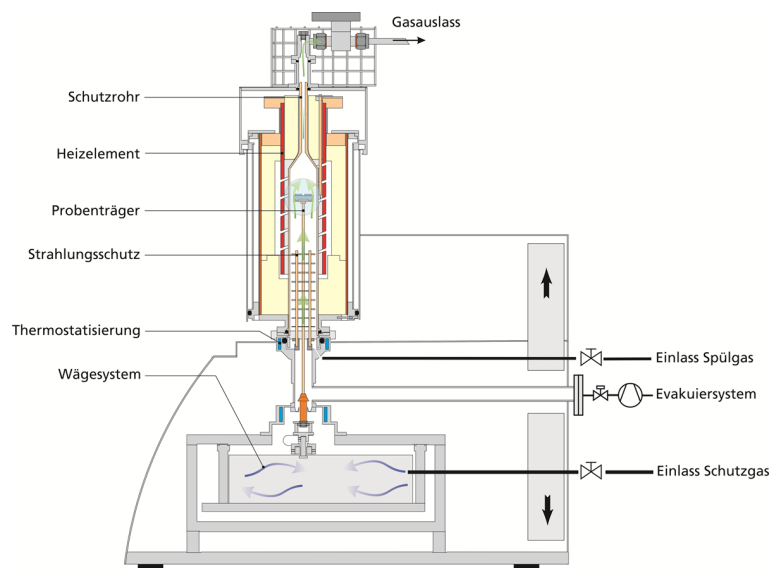
Die Einwaage der DSC-Proben erfolgt (bereits) mit der STA409PG *Luxx*, da deren interne Waage (TG-Funktion) über eine sehr hohe Messauflösung verfügt [bis 0,000mg]. Dazu wird der DSC-TG Probenträger, wie in **Abb. B-11** dargestellt, mit beiden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probenschalen u. Deckeln bestückt und die Anlage geschlossen (= Ofen heruntergefahren). Sobald die Waage ein stabiles Signal anzeigt, wird mittels der [Tara]-Funktion (Messsoftware: Diagnose → Abgleichdialog), wie in **Abb. B-6** demonstriert, das TG-Signal auf „0“ gesetzt. Darauf wird die STA409 wieder geöffnet und die vorbereiteten Proben, wie in **Abb. B-3 Mitte** abgebildet, aufgelegt und dann bei geschlossener Anlage (kein Luftstrom) die Probenmasse in [mg] auf zwei Kommastellen genau bestimmt. Die von jeder Legierung vorbereiteten 3-4 Proben sind dann entsprechend ihrer Masse zu sortieren und jene Probe, die am ehesten 50mg hat, ist für die Messung auszuwählen. Da die Probenmasse einen wichtigen Einfluss auf die DSC-Messung hat, sind ausschließlich Proben mit einer Masse von 50mg  $\pm$  5mg zu verwenden. Die Probenmasse der ausgewählten Probe ist für die folgende Messung zu notieren.



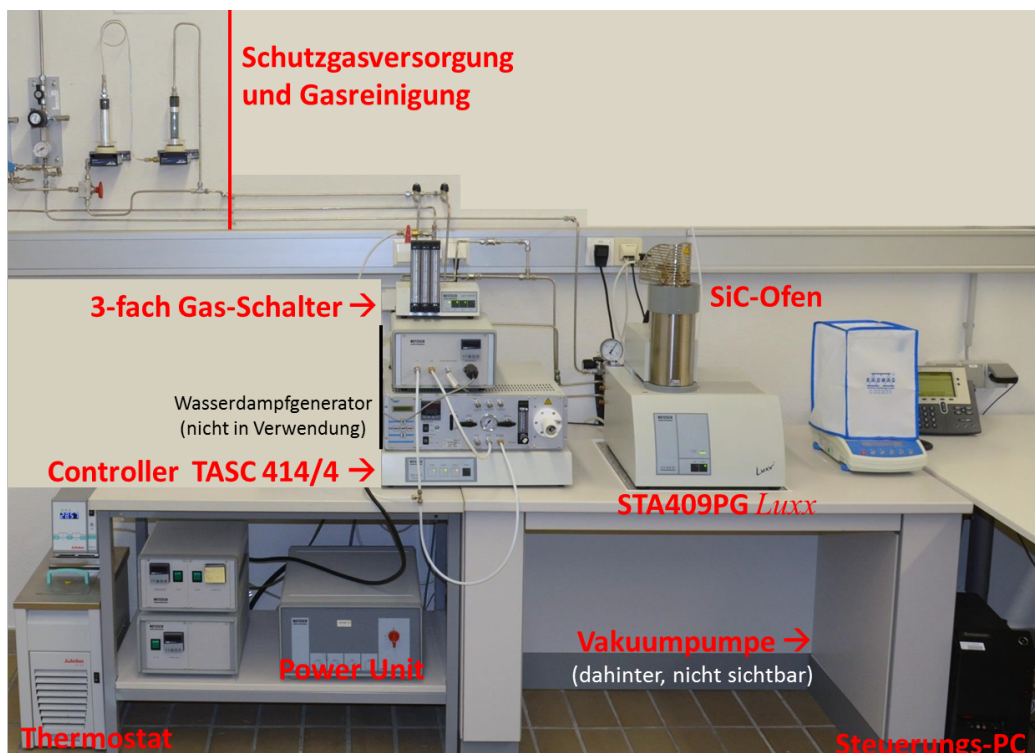
**Abb. B-6:** STA-Software: Trieren und Abwiegen der DSC-Proben mit der STA409PG.

## 2.) DSC - Versuchsdurchführung mit der STA409PG *Luxx*

Die DSC-Messungen wurden mit einer Anlage zur Simultanen-Thermischen-Analyse der Firma NETZSCH Gerätebau GmbH durchgeführt, welche in **Abb. B-7** und **B-8** dargestellt ist. Beschrieben werden die Geräteeinstellungen und die Versuchsdurchführung von DSC Messungen mit der STA409PG *Luxx*, deren technische Daten in **Tabelle B-1** zusammengestellt sind. Die theoretische Beschreibung der DSC-Methode ist im Literaturteil in **Kapitel 4.3.4** zusammengestellt und die praktische Labormethodenevaluierung ist in **Kapitel 6.4.** beschrieben.



**Abb. B-7:** Anlagenlayout – NETZSCH STA409 PG *Luxx*.



**Abb. B-8:** Überblick über die gesamte Anlage inklusive Peripheriegeräte.

**Tabelle B-1:** Technische Daten und gewählte Einstellungen der STA409PG *Luxx*.

<u>Anlage:</u>	generalüberholte STA409 PG <i>Luxx</i>  oberschallig angeordnetes Wägesystem bis max. 18g inklusive Jubabo Thermostat F25, Powerunit Pu 1.851.06, Controller TASC 414/4, 3-fach Gas-Schalter, Netzsch Proteus Software
<u>Ofen:</u>	SiC-Hochtemperaturofen, bis 1550°C (kurzzeitig) mit Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Schutzrohr Regelthermoelement: Typ S Spannungszufuhr: max. 75 V Leistungsaufnahme: max. 900 W Heizrate - ideal: 10K/min, max. 50K/min
<u>Probenträger:</u>	DSC-TG Probenträger (Sonderanfertigung) Thermoelement: Typ S, mit Strahlenschutzschild
<u>Tiegel:</u>	DSC-Probenschalen (Ø 6,8mm, 85µl) und Deckel aus Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit Loch Schalen und Deckel werden vor der ersten Verwendung bei 1600°C 1h lang unter Luftatmosphäre in einem Laborofen ausgebrannt.
<u>Referenz:</u>	leere DSC-Probenschalen mit Deckel - wie auf der Probenseite
<u>Atmosphäre:</u>	Linde Gas - Argon 5.0 3x Evakuieren und Spülen der Anlage mit Argon vor Versuchsbeginn Schutzgasdurchfluss während der Messung: 40ml/min
<u>Getter:</u>	Oxy- und Hydrosorb-Patronen von Linde-Gas in der Gasleitung Zirkon-Ringe und Titan-Bleche im Ofen
<u>Zeit-Temperaturprogramm:</u>	den jeweiligen Bedingungen angepasst, wobei der eigentliche Messzyklus immer mit 10K/min durchgeführt wird. (darauf ist auch die Anlage kalibriert und justiert)

**Chronologie der STA409PG *Luxx*:**

- 2003 Baujahr: primäre Verwendung für thermogravimetrische Untersuchungen bis 2008/09.
- 2010 Jänner: Generalservice/Großreparatur-I der gesamten Anlage beim Hersteller in Selb (neues Thermostat, Ofenrohr, Service aller Dichtungen und des Ofenkopfes, neue Gasversorgung mit Edelstahlleitungen im Labor für Thermische-Analyse)
- 2010 Jänner bis Juni: DTA Methodenentwicklung und Vorversuche (Bac.Arbeit – Doppelhofer u. Tazreiter)
- 2010 Juli: erste DSC Messungen, folgende Methodenentwicklung
- 2010 November: standardisierte Durchführung von DSC-Messungen neuer Legierungen
- 2011 Dezember: Generalservice/Großreparatur-II der gesamten Anlage beim Hersteller in Selb (neue Waage und elektrische Anschlüsse, Ofenrohr, DSC-TG Probenträger, allg. Service)
- 2012 September: Fertigstellung der letzten Versuche

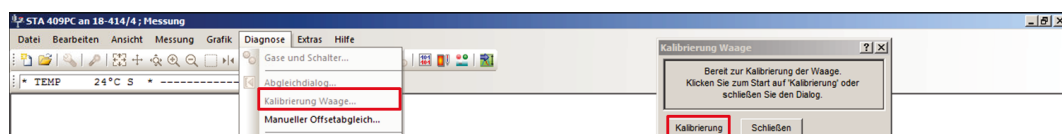
Während den Jahren 2010 bis 2012 wurden folgende Komponenten der STA409PG *Luxx* getauscht:

6x DSC-Probenträger, 3x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ofenrohr, 2x Ventil am Ofenkopf, 1x SiC Ofenheizelement, 1x Waage, 1x Sicherheitsventil des Waagenkessels, 1x Sicherungen der Power Unit, 1x Temperaturkontrollplatine des SiC-Ofens, 1x Ofenthermoelement – diese Anlagenausfälle führten zu deutlichen Verzögerungen und erforderten jeweils eine neue Kalibrierung der Anlage.

## 2.1) Einschalten und Vorbereiten der Gesamtanlage

Im regulären Zustand sind sämtliche Anlagenkomponenten, bis auf die Power-Unit des SiC-Ofens, permanent eingeschaltet. Sofern keine längerfristige Messpause oder Reparatur notwendig ist, kann/soll dieser Stand-By Zustand über mehrere Monate erhalten bleiben. Ist eine neue Messung geplant und die Anlage komplett ausgeschaltet, so ist es notwendig am Abend davor (12h) das STA-Basisgerät, die interne Waage, den TASC 414/4, den Steuerungs-PC, den 3-fach Gas-Schalter, die Schutzgasversorgung und den Thermostat einzuschalten.

Weiters empfiehlt es sich nach längeren Stillständen, Anlagenreparaturen und neu eingesetzten Probenträgern eine Kalibrierung der Waage (Messsoftware: Diagnose → Kalibrierung Waage), wie in **Abb. B-9** dargestellt, durchzuführen. Dabei legt die Anlage intern ein Kalibriegewicht auf die Waage und führt eine vollautomatische Kalibrierung durch.



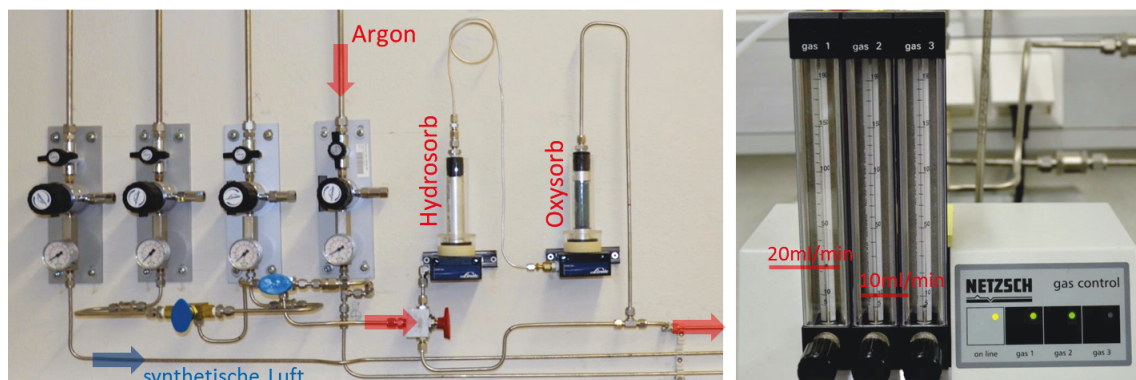
**Abb. B-9:** STA-Software: Durchführung einer automatischen Kalibrierung.

Das Kühl/Heiz-Thermostat, welches den Anlagenbereich zwischen Waage und Ofen temperiert, ist auf eine Soll-Temperatur von 30°C einzustellen und der Kühlwasserstand ist zu kontrollieren. Die Schutzgasversorgung mit Argon 5.0 (besser noch 6.0) ist am Gas-Panel aufzudrehen (Kugelhahn), wie in **Abb. B-10 links** abgebildet, und am Druckregler ist ein Druck von ~0,5bar einzustellen. Die weiteren Kugelhähne der Gasversorgung sind zu öffnen (2x vor dem Gas-Schalter, 2x vor dem STA-Basisgerät und 1x am Ofenauslass), sodass das gesamte Gassystem und die STA mit Schutzgas gespült wird. Folgende Volumenströme sind am Gas-Schalter, wie in **Abb. B-10 rechts** dargestellt, einzustellen (Angaben [ml/min] beziehen sich auf [N<sub>2</sub>]):

Gas 1: 20 ml/min auf „Purge“ (= Probenraum/Sample, Gaseinlass oben) und

Gas 2: 10 ml/min auf „Protective“ (= Schutzgas für das Wägesystem, Gaseinlass ganz unten)

was umgerechnet einen gesamten Schutzgasdurchfluss von ~40ml/min Argon entspricht. Dieser Schutzgasdurchfluss ist bewusst gering gewählt, um die Messung, besonders das TG-Signal nicht negativ zu beeinflussen. Weiters ist die transparente Oxisorb Gasreinigungspatronen, wie in **Abb. B-10 mittig** dargestellt, zu kontrollieren und bei Verbrauch (grün → braun Verfärbung) gemeinsam mit der Hydrosorbpatrone auszutauschen.



**Abb. B-10:** Überblick über die gesamte Anlage inklusive Peripheriegeräte.

## 2.2) Durchführung von DSC-Messungen

Nachdem die DSC-Probe, wie in **Kapitel 1** beschrieben, vorbereitet wurde, und die Gesamtanlage wie in **Kapitel 2.1** erklärt eingeschaltet wurde, kann die eigentliche Vorbereitung der DSC-Messung beginnen. Der diesbezügliche Ablauf für eine erfolgreiche Messung ist wie folgt:

- 1.) Öffnen der Anlage durch gleichzeitiges Drücken der Tasten „safety“ und „up“ und Kontrollieren des DSC-TG Probenträgers auf Verunreinigungen, Beläge (z.B. Mangan-Dampf).
- 2.) Einsetzen von zwei (neuen)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probenschalen (vorne = Probe und hinten = Referenz) in die Ausnehmungen am DSC-TG Probenträger, wie in **Abb. B-11** dargestellt.
- 3.) Einsetzen und mittig Ausrichten der vorbereiteten Probe in die vordere Probenschale.
- 4.) Bedecken beider Probenschalen mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Deckel (mit Loch).



**Abb. B-11:** Vorbereiteter DSC-TG Probenträger mit Probe u. Referenz, sowie Zr- und Ti-Getter.

- 5.) Einsetzen eines des Zr-Getterrings (OTS-System) direkt unterhalb des DSC-TG Probenträger auf dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Getterhalter, sodass beide Schlitze übereinanderliegen. Es ist für jede Messung immer ein neuer, bzw. neu abgeschliffener, Getter zu verwenden. Die Zr-Getterringe können durch ein grobes Abschleifen (Metallographie, 180er-Schleifpapier) wieder aufbereitet werden (= neue raue/große Oberfläche!).

- 6.) Einsetzen kleiner Titanblechgettern (~ 4x6mm) zu jeweils zwei Stück in eine alte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probenschale. Davon werden mind. 3 (besser 6) auf den obersten beiden Ebenen des Hitzeschutzschildes platziert. Diese Ti-Blechgetter sind jeweils nur 1x zu verwenden.
- 7.) Nachdem der DSC-TG Probenträger vollständig „bestückt“ ist, wie in **Abb. B-11** dargestellt, ist die Anlage durch gleichzeitiges Drücken von „down“ und „safety“ vorsichtig zu schließen. Dabei ist besonders darauf zu achten, dass der frei bewegende DSC-TG Probenträger mittig steht und sich weder zum Hitzeschutzschild, zum Zr-Getter, oder zum inneren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schutzrohr des SiC-Ofens neigt. Dazu ist, wie in **Abb. B-12** dargestellt, der Ofen beim Herunterfahren unmittelbar vor dem Eintauchen des DSC-TG Probenträgers anzuhalten und zu kontrollieren, ob der Probenträger zentrisch steht. Ist dies nicht der Falls, so ist der DSC-TG Probenträgers leicht mit einer Pinzette (soll nicht mit den Fingern berührt werden) in die entsprechende Richtung zu drücken. Im schlimmsten Fall („worst case“) kann der herunterfahrende SiC-Ofen mit dem runden Metall-Eintauchstück auf den der DSC-TG Probenträger drücken und diesen, sowie die empfindliche Waage unterhalb, zerstören! Die freie Beweglichkeit des Probenträgers ist bei dieser Anlage notwendig, um TG-Messungen durchzuführen. Dadurch ist jedoch der DSC-TG Probenträger anlagenbedingt nicht immer auf der gleichen Position (= keine Fixierung) und es können daher keine reproduzierbaren DSC-Lehrkurven sowie kalorische Messungen (cp-Messungen) durchgeführt werden. Diese Thematik ist auch im Literaturteil in **Kapitel 6.4** beschrieben.

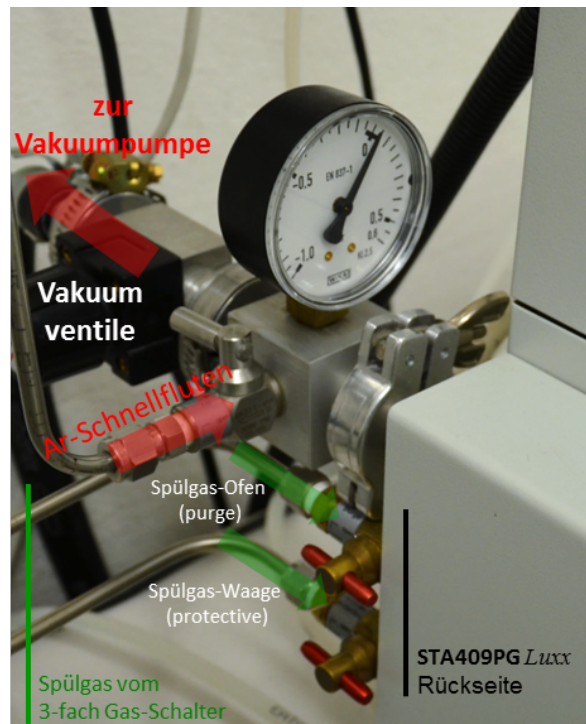


**Abb. B-12:** Kontrolle der Position des Probenträgers beim Herunterfahren des SiC-Ofens.

- 8.) Anschließend ist die geschlossene Anlage dreimal zu evakuieren und mit Argon zu spülen/fluten, um die Luft / den Restsauerstoff effektiv aus der Ofenatmosphäre zu entfernen. Dazu ist der Kugelhahn am Gasauslass des SiC-Ofens, sowie alle Kugelhähne auf der Rückseite der Anlage, wie in **Abb. B-13** dargestellt, zu schließen (geschlossen= Hebel am Kugelhahn ist um 90°C verdreht). Zum Evakuieren ist die Vakuumpumpe einzuschalten und das schwarze Vakuumventil auf der Rückseite der Anlage langsam zu öffnen, bis der Unterdruck sinkt und das Manometer einen stabilen Unterdruck von -0,95bar anzeigt (Minimum der Anzeige = -1bar). Das Vakuumventil ist mit Erreichen des maximalen Unterdrucks ganz zu öffnen und eine Minute bei maximaler Leistung der Vakuumpumpe offen zu lassen. Dann ist das Vakuumventil zu schließen und die Anlage mittels des Ar-

Schnellflutens (eigener Gasanschluss) wieder zu befüllen. Dieser Vorgang von Evakuieren und Ar-Befüllen ist 3x zu wiederholen. Dabei sind alle Vorgänge jeweils langsam und kontrolliert durchzuführen, damit nicht durch Druckstöße die Anlage beschädigt wird oder die DSC-Probenschalen oder die Getter verrutschen!

Als Kontrolle für die maximale Geschwindigkeit beim Evakuieren und Fluten dient das TG-Signal, welches keine Schwankungen größer als  $1g = 1000mg$  erreichen soll. Beim letzten u. dritten Mal Fluten der Anlage ist die Vakuumpumpe abzuschalten und gezielt ein kleiner Überdruck von 0,1-0,2bar einzustellen, damit beim Öffnen des Gasauslass des SiC-Ofens keine Falschluff in die Anlage kommt. Dabei sind zuerst die beiden Spülgaseinlässe für den Ofen (purge) und die Waage (protective) auf der Geräterückseite, wie in **Abb. B-13** dargestellt, zu öffnen und zuletzt der Gasauslass des SiC-Ofens. Abschließend ist zu kontrollieren, ob, wie in **Kapitel 2.1** beschrieben u. in **Abb. B-10 rechts** dargestellt, der Schutzgasdurchfluss (Durchflussmesser des 3-fach Gas-Schalter: Gas 1: 20 ml/min und Gas 2: 10 ml/min) stimmt.



**Abb. B-13:** Gasarmaturen auf der Rückseite der STA409PG *Luxx*.

- 9.) Spülen der Anlage mit den zuvor getätigten Einstellungen (40ml/min Argon-Schutzgas) für 45-60min. Grund für die Spülbehandlung ist einerseits das sehr unruhig und „aufgeschaukelte“ TG-Signal nach den drei Evakuier- und Spülungs-Zyklen, andererseits die Verbesserung der Ofenatmosphäre zum Erreichen niedrigster Restsauerstoffgehalte. Die notwendige Spüldauer ist abhängig davon, wie lange das TG-Signal benötigt, um einen stabilen Wert zu erreichen. Dazu ist, wie in **Abb. B-6** dargestellt, die [Tara]-Funktion so oft zu betätigen und abzuwarten, bis das TG-Signal stabil ist (= länger als 5Min auf 0,000mg).
- 10.) Kontrollieren der Schutzgasversorgung, ob in der Argon-Flasche genügend Gasreserven vorhanden sind. Abklären des Gasverbrauches mit den anderen Verbrauchern im Labor für thermische Analysen.

- 11.) Anlegen einer neuen Messdefinition (= neuer Messauftrag) in der Steuerungssoftware, wie in **Abb. B-14** dargestellt. Die detaillierten Softwareeinstellungen sind dem Manual, bzw. der Hilfefunktion zu entnehmen. Im Folgenden werden nur die relevanten Einstellungen für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen erörtert.
- a) Festlegen und Kontrollieren des „Geräte-Setups“ (1. Register), welches innerhalb dieser Arbeit immer gleich bleibt und nicht zu verändern ist, dargestellt in **Abb. B-14 links**.
  - b) Auswählen des Messmodus in der „Kopf-Zeile“ (2. Register), dargestellt in **Abb. B-14 rechts**. Als Messmodus ist für die durchgeführten regulären DSC-Messungen immer „Probe“ auszuwählen. Nur wenn gezielte DSC-TG Messungen durchgeführt werden, wo eine absolute Gewichtsmessung gefragt ist, ist als Messmodus „Korrektur+Probe“ zu wählen, um den thermischen Auftrieb / Einfluss auf das TG-Signal zu korrigieren. DSC-TG Messungen sind als Kontrollmessung notwendig, um z.B. ein etwaiges Abdampfen der Probe zu messen (= Gewichtsverlust) oder eine Oxidation der Probe (= Gewichtszunahme) durch eine Leckage der Anlage zu messen. Für solche DSC-TG Messungen ist vorab eine eigene Korrektur/Lehrkurvenmessung mit genau den gleichen Einstellungen wie die Probenmessung durchzuführen, jedoch nur OHNE Probe. Dabei wird der reine „Anlageneinfluss“, abhängig vom gewählten Messsetup bestimmt.
  - c) Auswählen der Dateien für die „Temperaturkalibrierung“ und die „Empfindlichkeitskalibrierung“ in der „Kopf-Zeile“ (2. Register). Die Erstellung einer temperaturabhängigen Kalibrierdatei ist ausführlich im Literaturteil in **Kapitel 7.2** beschrieben. Wichtig ist, dass die Kalibrierdateien aktuell sind und unter den gleichen Messbedingungen (Tiegel / Gas / Masse / Heizrate...) wie die Probenmessungen durchgeführt wurden.
  - d) Eingeben der Probenbezeichnung, des Projektes, des Operators und von weiteren Bemerkungen zu der Messung, sowie der verwendeten Gase und deren Durchflussraten (diese Daten sind rein zur Information, ohne Einfluss auf die Messung).
  - e) Eingeben der Probenmasse, wie zuvor in **Kapitel 1** bestimmt und notiert. Für die Tiegelmasse der Probe, sowie für die Masse und Tiegelmasse der Referenz sind keine Werte anzugeben.



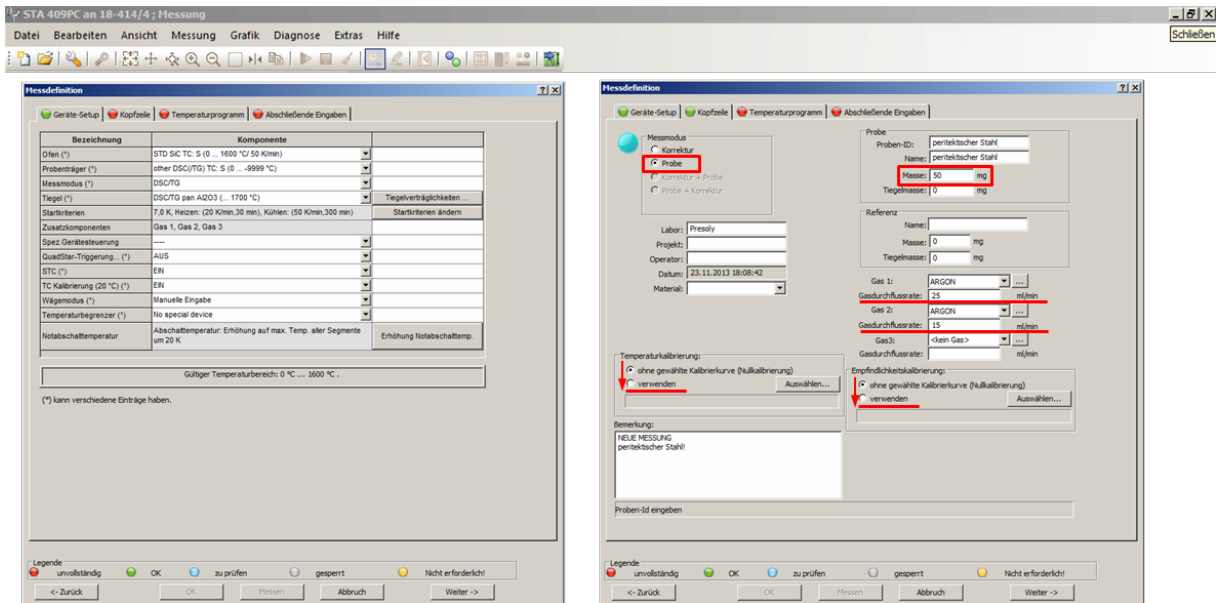


Abb. B-14: STA-Software: Anlegen einer neuen Messung, Teil 1.

f) Es folgt die Eingabe des „Temperaturprogramms“ (3. Register), dargestellt in **Abb. B-15**. Dabei ist jeder einzelne Zeit-Temperatur-Schritt genau zu definieren. Das entsprechende Know-How für die Festlegung des jeweiligen Temperaturprogramms ist detailliert im Literaturteil in **Kapitel 6.4** beschrieben. Vereinfacht gelten folgende Richtlinien:

- schnelles Aufheizen mit 30K/min auf mind. über 400°C, damit die Getter wirken.
- isotherm Halten für 15min, 50-100°C unterhalb der zu erwartenden  $\alpha \rightarrow \gamma + \alpha$  Umwandlung
- Messsegment der  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung mit 10K/min, bis 50-100°C über deren Ende ( $\gamma + \alpha \rightarrow \gamma$ )
- schnelles Aufheizen mit 20K/min, bis zu 50-70°C unterhalb der nächsten zu erwartenden Hochtemperatur-Umwandlung ( $\gamma \rightarrow \gamma + \delta$ , oder  $T_{\text{Perit.}}$ , oder  $T_{\text{Solid.}}$ ).
- isotherm Halten für 5min im Hochtemperaturbereich
- Messsegment der Hochtemperatur-Umwandlung mit 10K/min, bis 15-25°C über  $T_{\text{Liquid.}}$

Bei Bedarf eines zweiten Aufschmelzzyklus (Kontrolle der Reproduzierbarkeit):

- schnelles Abkühlen mit -20K/min auf -150°C unterhalb der  $\delta \rightarrow \gamma$  Umwandlung oder der Solidustemperatur (damit diese trotz Unterkühlung) vollständig abläuft.
- schnelles Wiederaufheizen mit 20K/min, bis zur gleichen Haltetemperatur im Hochtemperaturbereich mit 5min isothermen Halten, sowie Wiederholung des Messsegment der Hochtemperatur-Umwandlung mit 10K/min, bis 15-25°C über  $T_{\text{Liquid.}}$

- schnelles Abkühlen mit -20K/min bis 1000°C, dann mit -30K/min bis RT.

Bei allen Schritten ist immer Gas1 (G1), Gas2 (G2) sowie die STC-Funktion (Sample Temperature Control) zu aktivieren. Dadurch wird die Temperaturkontrolle durch das Thermoelement auf der Referenzseite des DSC-TG Probenträgers durchgeführt, und nicht durch das außerhalb des Ofenrohres angebrachte Ofenthermoelement.

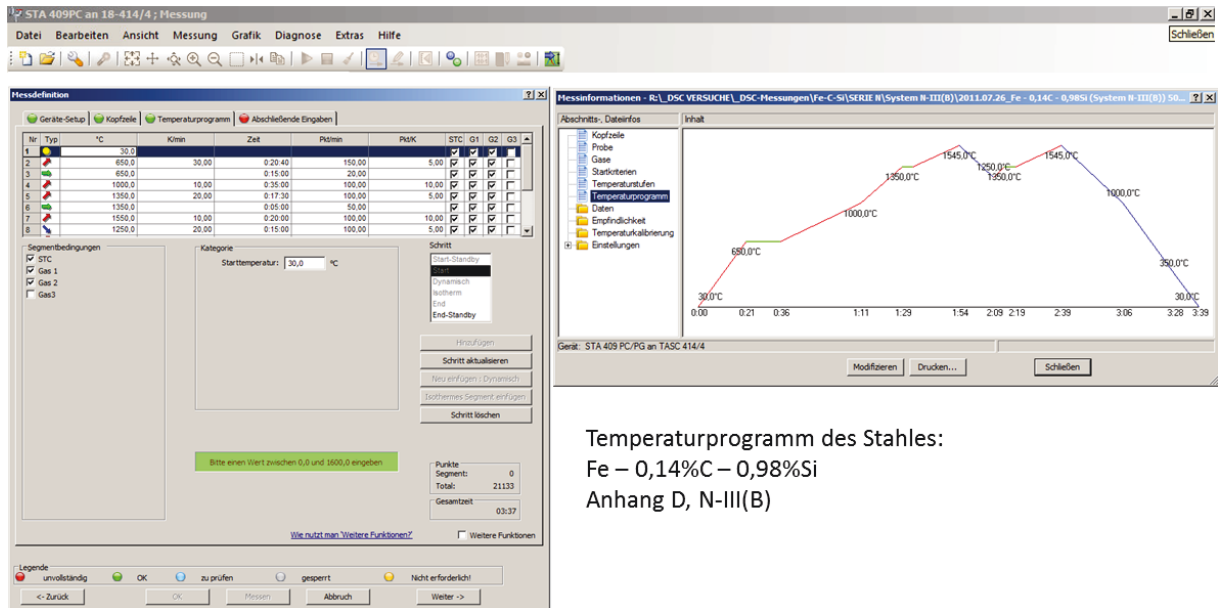


Abb. B-15: STA-Software: Anlegen einer neuen Messung, Teil 2.

- 12.) Festlegen des Dateinamens der Messung unter „Abschließende Eingabe“ (4. Register).
- 13.) Einschalten der Power Unit (großer roter Schalter), wie in **Abb. B-8** dargestellt. Sobald die Stromversorgung des Netzgerätes aktiviert ist, läuft der Ofenlüfter auf der Rückseite des SiC-Ofens (Lüftergeräusch!)
- 14.) Sofern die Gasspülung von **Punkt 9.)** abgeschlossen ist (ca. 45-60min) und sich ein stabiles TG-Signal eingestellt hat, ist wie in **Abb. B-16** dargestellt, die Waage ein letztes Mal zu tarieren (I.) und dann ist die Messung zu starten (II.).

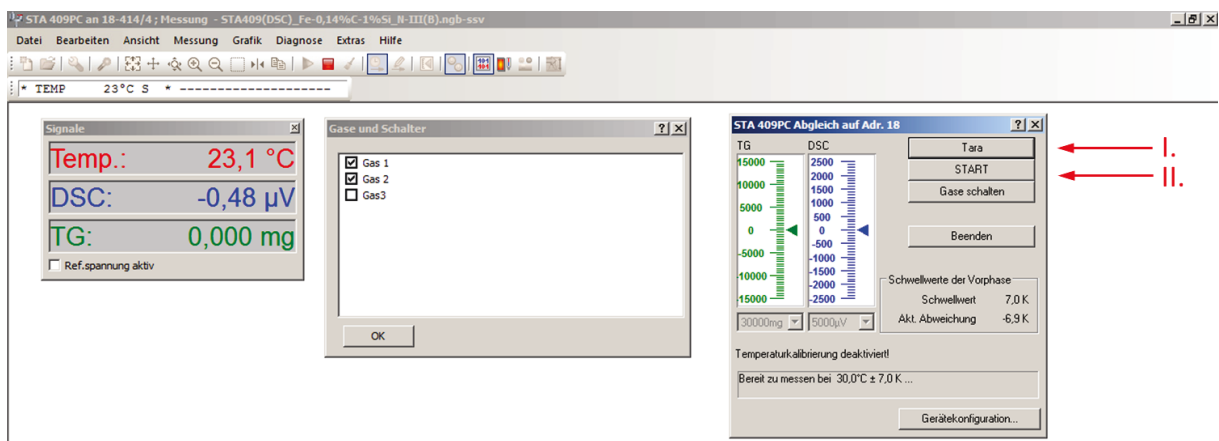


Abb. B-16: STA-Software: Starten der Messung

- 15.) Während des Ablaufes der Messung besteht kein Handlungsbedarf. Es ist jedoch sehr wichtig, dass aufgrund der sehr sensiblen Messung im Labor „Ruhe“ herrscht. D.h. alle Fenster und Türen sind zu schließen (Luftzug → Druckschwankungen → Artefakte im TG-Signal), und diese bei Bedarf nur jeweils einzeln langsam zu öffnen. Wichtig ist auch eine ausreichend sichergestellte Gasversorgung (.

- 16.) Nachdem die Messung abgeschlossen ist (Messfile wird automatisch gespeichert), ist die Anlage auskühlen zu lassen, die Power Unit abzuschalten und erst ab 40°C zu öffnen.
- 17.) Eine Messung ist dann gültig, wenn folgend Kriterien gelten:
- keine Störungen und starke Artefakte während der Messung
  - kein Temperaturanstieg von  $T_{\text{Liquid}}$  beim Wiederaufschmelzen  $> 1,4^{\circ}\text{C}$
  - kein Auffälliger TG-Anstieg (auch bei Messungen ohne Korrektur)
  - keine Oxidation, Verfärbung der Probe = metallisch blanke Probe
- 18.) Entnehmen beider der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probenschalen (Achtung – können bei Hochtemperaturversuchen am Platin-Probenträger „festkleben“ → sind dann behutsam zu lösen), sowie aller Getter.
- 19.) Wenn eine neue Messung geplant ist, kann jetzt unmittelbar mit **Punkt 1.)** der Abfolge wieder begonnen werden.
- 20.) Ist kein weiterer Versuch geplant, ist die leere Anlage, wie in **Punkt 8.)** beschrieben, zu evakuieren, mit Argon zu füllen und ein kleiner Überdruck von 0,1-0,2bar einzustellen, sowie alle Gas zu- und ableitungen zu schießen. Sofern kein langfristiger kompletter Anlagenstillstand geplant ist, sind die in **Kapitel 2.1** beschriebenen Vorbereitungen der Anlage (Gasversorgung, Thermostat, eingeschaltete Anlagenkomponenten) zu belassen. Ist ein länger Stillstand geplant ( $> 2\text{-}4\text{Wochen}$ ), so sind auch diese Anlagenteile stillzulegen.

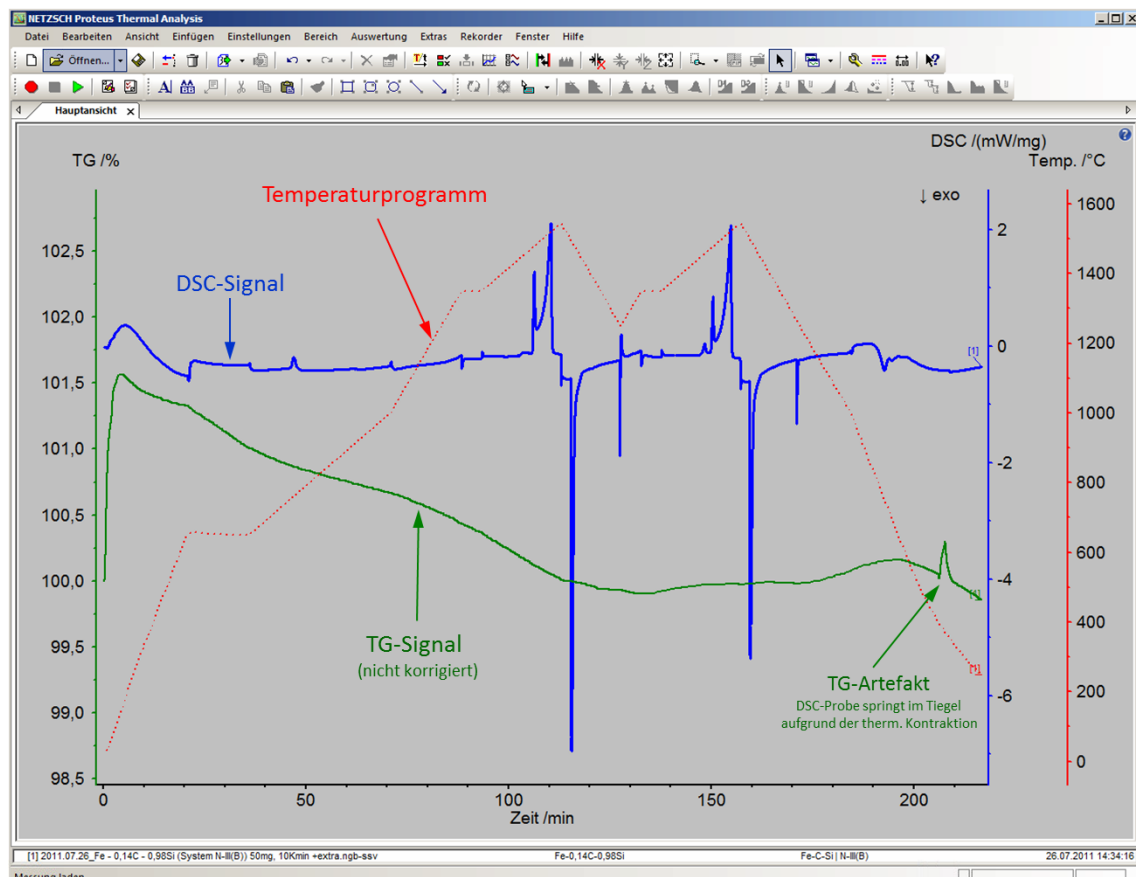
### 3.) DSC - Versuchsauswertung, Korrekturrechnung und Genauigkeit

Nach einer erfolgreichen Versuchsdurchführung gilt es, die aufgezeichnete Messung standardisiert mit der Software NETZSCH Proteus Thermal Analysis, dargestellt in **Abb. B-17**, auszuwerten. Je nach der Art der Phasenumwandlung, sind folgende beide Fälle zu unterscheiden:

- Fest-Fest Phasenumwandlungen mit einer geringen Enthalpieänderung ( $< 18 \text{ J/g}$ )  
→ können direkt ausgewertet werden, beschrieben in **Kapitel 3.3**.
- Fest-Flüssig Phasenumwandlungen mit einer hohen Enthalpieänderung ( $> 240 \text{ J/g}$ ) sind hingegen stark von der Heizrate beeinflusst und weisen eine größere Trägheit auf  
→ benötigen zuvor eine spezielle Korrekturrechnung, beschrieben in **Kapitel 3.1**.

Das entsprechende theoretische Fachwissen zur Erkennung und Auswertung von Phasenumwandlungen ist ausführlich im Literaturteil in **Kapitel 7.3** beschrieben. **Kapitel 3.1** und **3.2** beschreiben detailliert die Durchführung der Korrekturrechnung und die Bestimmung der Korrekturparameter mit der Software NETZSCH DSC/DTA Corrections. Die eigentliche Durchführung der Versuchsauswertung ist beschrieben in **Kapitel 3.3**.

Von der in **Abb. B-17** dargestellten Messung der Legierung N-III(B) des Fe-C-Si Systems, welche in **Anhang D** beschrieben ist, wird in weiterer Folge der peritektische Peak systematisch ausgewertet. Dabei wird nur das DSC-Signal betrachtet, ohne auf das mitgemessene (nicht korrigierte) TG-Signal einzugehen.



**Abb. B-17:** Proteus Thermal Analysis – Darstellung einer kompletten Messung.

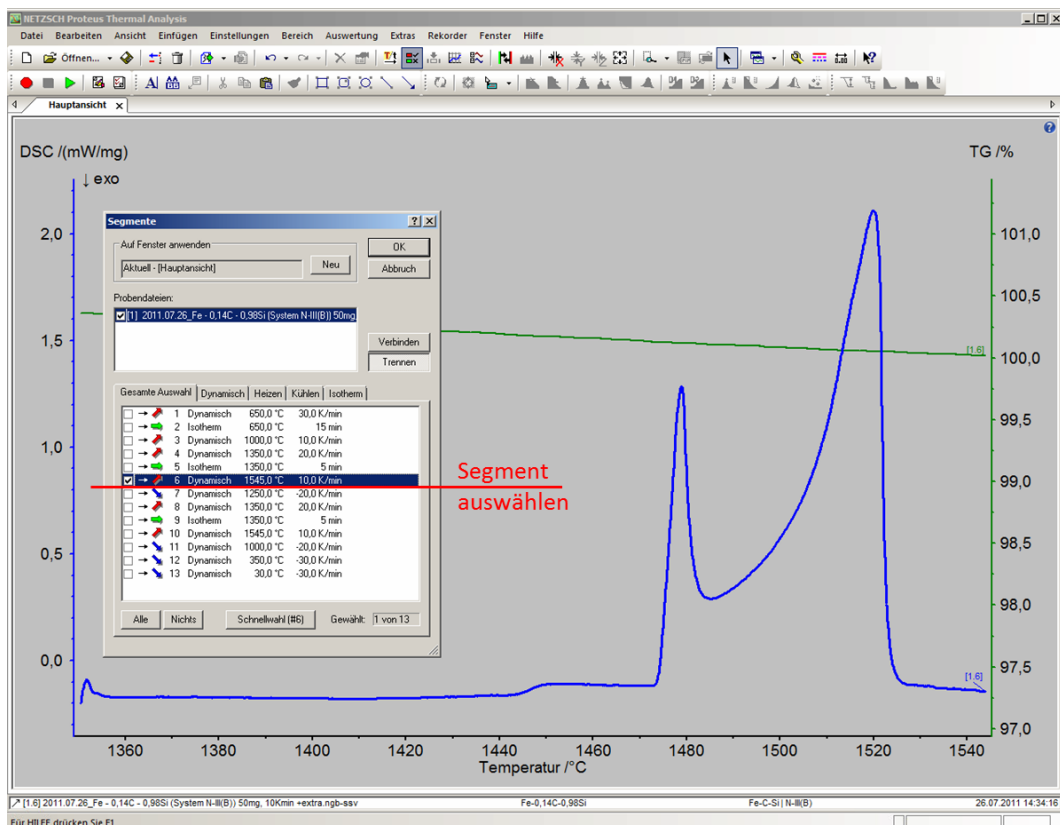
### 3.1) Durchführung der Korrekturrechnung

Die Durchführung der Korrekturrechnung ist notwendig, um den Anlageneinfluss aus den DSC-Messungen „herauszurechnen“. Somit können mit einer einzelnen DSC-Messung und deren Korrekturrechnung direkt die Gleichgewichtsumwandlungstemperaturen bestimmt werden ( $T_{\text{Liquid}}$ ,  $T_{\text{Perit.}}^{\text{End}}$  und bei Stählen zwischen  $c_B$  und  $c_C$  auch  $T_{\text{Perit.}}^{\text{Start}}$ ). Die entsprechende Theorie zu dieser Methode ist im Literaturteil des **Kapitels 7.4** beschrieben.

Die Korrekturrechnung wird durchgeführt mit dem Programm: NETZSCH DSC/DTA Corrections „Correct2“ (Version 2006.01). Bei neueren Geräten als der STA409PG *Luxx* ist diese Korrekturrechnung bereits direkt im NETZSCH Proteus Thermal Analysis integriert und muss nicht (wie in dieser Arbeit) mit einem separaten Programm durchgeführt werden.

Der Ablauf für die Korrekturberechnung ist wie folgt:

- 1.) Öffnen der zu analysierenden Messung mit dem Programm Proteus Thermal Analysis, wie in **Abb. B-17** dargestellt. Auswahl des Aufschmelzsegmentes mittels [Ansicht] → [Segmente] → Auswahl (erstes Mal bis 1545°C), wie in **Abb. B-18** ersichtlich.
- 2.) Horizontales Ausrichten der DSC-Messung, unmittelbar vor dem Umwandlungsbeginn, siehe **Abb. B-19**. Dazu ist unter [Einstellungen] mit der Funktion [DSC/DTA Horizontal „AN“...] ein gerader Bereich ohne Umwandlungen auszuwählen. Mit dieser Funktion wird die DSC-Kurve vor der zu betrachtenden Umwandlung auf 0 ( $\mu\text{V}$ , bzw.  $\text{mW}$ ) gesetzt.
- 3.) Exportieren der Messdaten des aufbereiteten Aufschmelzsegmentes im ANSI/ASCII-Format. Dazu ist unter [Extra] mit der Funktion [Export: Daten...], wie in **Abb. B-20** dargestellt, der gewünschte Temperaturbereich (vor und nach der zu untersuchenden Umwandlung) auszuwählen und mit den dargestellten Einstellungen zu exportieren.



**Abb. B-18:** Proteus Thermal Analysis – Auswahl des Aufschmelzsegmentes.

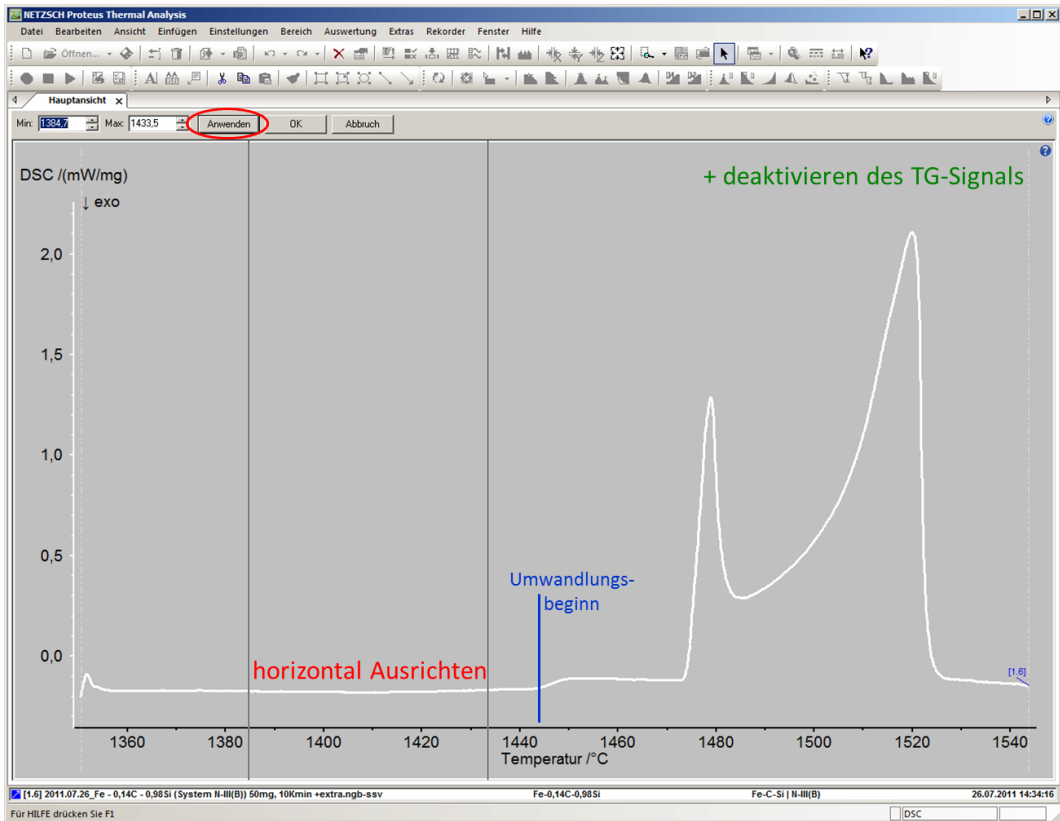


Abb. B-19: Proteus Thermal Analysis – Horizontales Ausrichten.

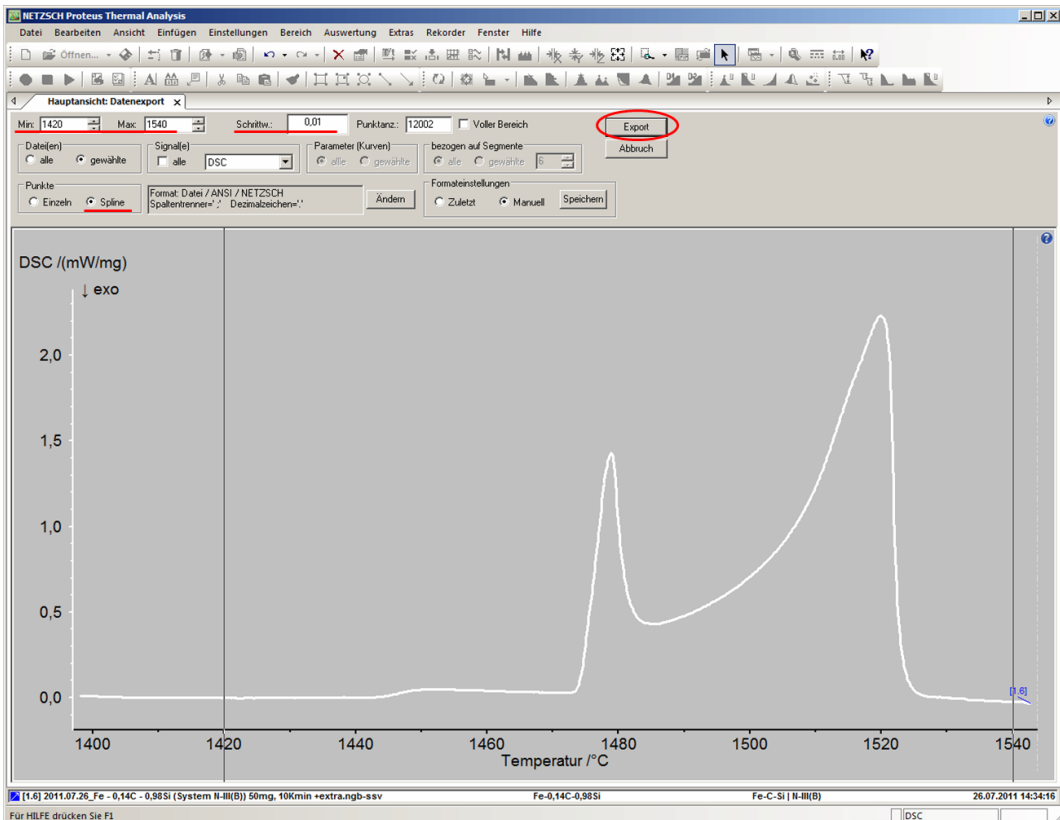
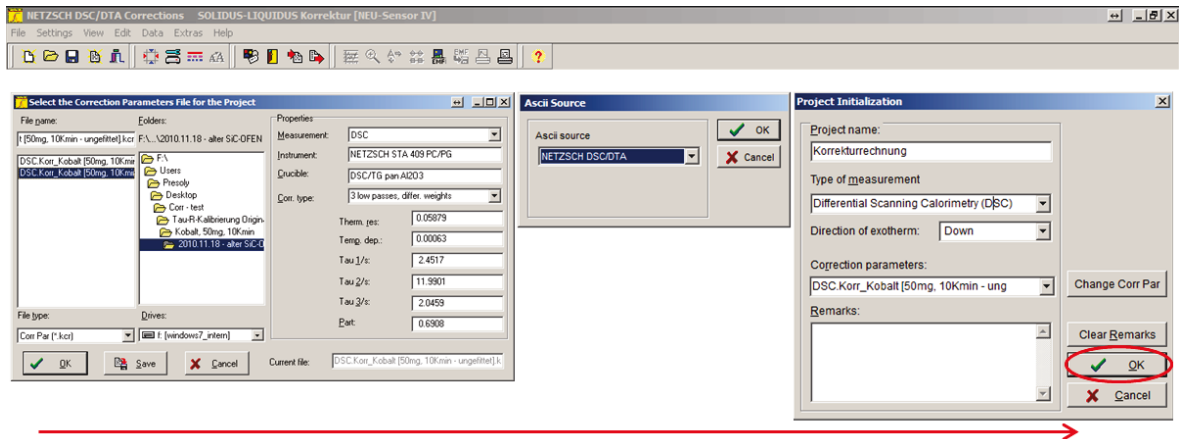


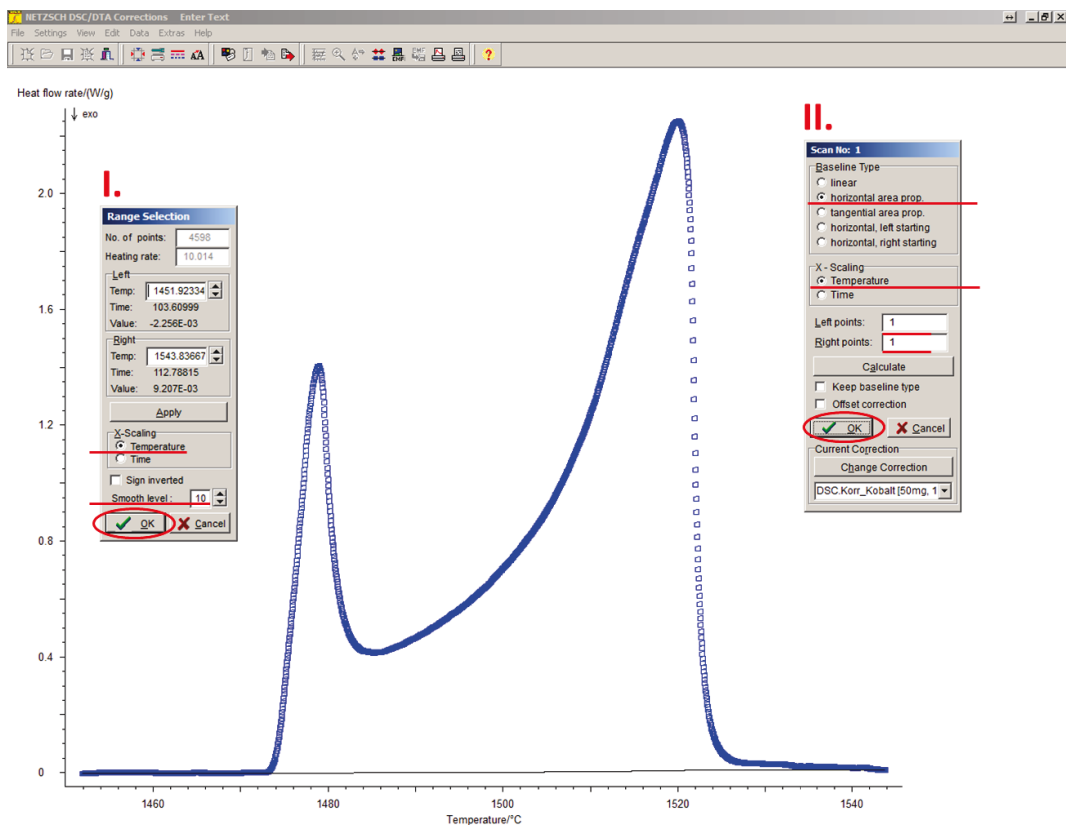
Abb. B-20: Proteus Thermal Analysis – Datenexport.

- 4.) Öffnen des Programmes NETZSCH DSC/DTA Corrections und starten eines neuen Projekts unter [File] → [New] → Auswahl der Korrektur Parameter (Select the Correction Parameters File for the Project), deren Bestimmung in **Kapitel 3.2** beschrieben ist. Festlegen unter [ASCII Source] → NETZSCH DSC/DTA und dann unter [Project Initialization] Benennung des Projekts, wie in **Abb. B-21** dargestellt.



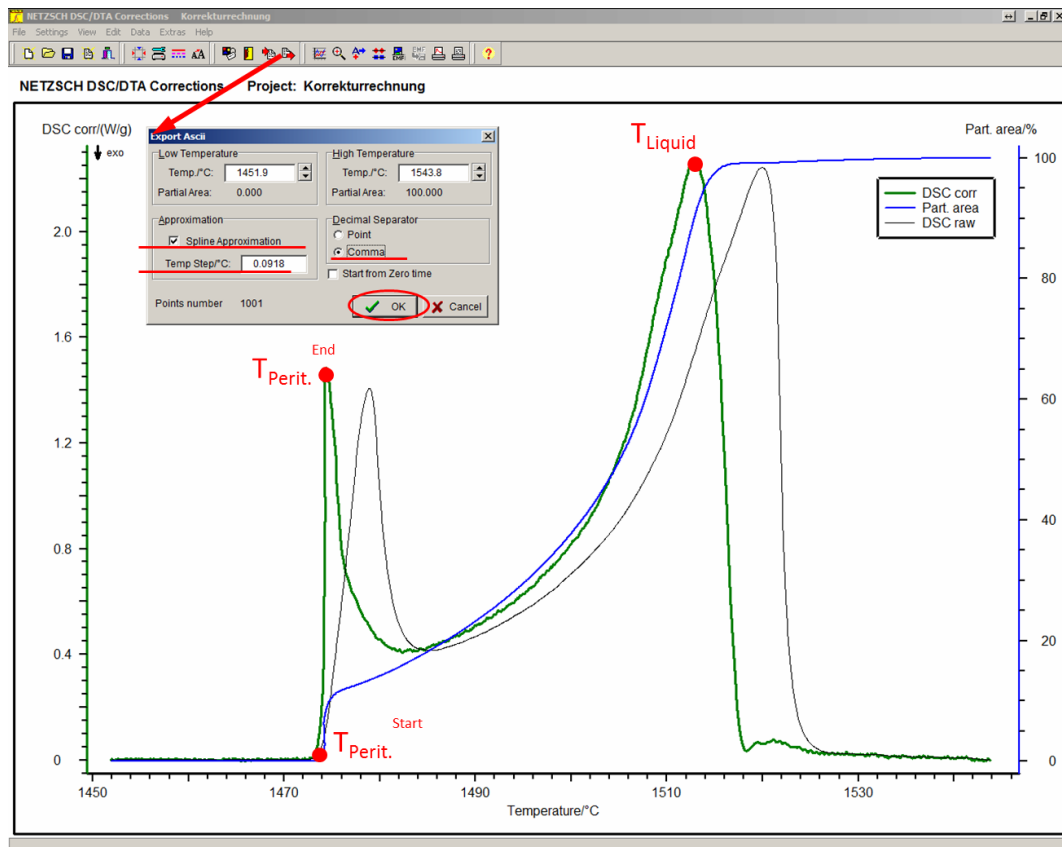
**Abb. B-21:** NETZSCH DSC/DTA Corrections – Starten eines neuen Projektes.

- 5.) Einlesen der in **Punkt 4.)** erstellten Roh-Datei unter [Data] → [Load ASCII]. Es erscheint darauf die geladene DSC-Messung. Im ersten Menü [Range Selection] ist auszuwählen, beim [X-Scaling] → Temperatur und bei [Smooth level] → 10 einzugeben. Im zweiten Menü [Scan No: 1] sind die in **Abb. B-22** visualisierten Einstellungen zu wählen.



**Abb. B-22:** NETZSCH DSC/DTA Corrections – Einlesen und Aufbereiten der Rohdaten.

- 6.) Das Programm NETZSCH DSC/DTA Corrections zeigt darauf die fertige Berechnung der korrigierten Messung (korrigierte DSC Kurve =  $DSC_{corr}$ , das Umsatzintegral = Part.area), wie in **Abb. B-23** dargestellt. Durch die Korrekturrechnung (=  $DSC_{corr}$ ) wird der Trägheitseinfluss aus dem DSC-Messsignal (=  $DSC_{raw}$ ) herausgerechnet. Dadurch wird das Signal schmaler/schärfer, der peritektische Peak  $T_{Perit.}$  wird fast senkrecht aufgestellt und der korrigierte Liquiduspeak  $T_{Liquid}$  entspricht der Gleichgewichts-Liquidustemperatur.
- 7.) Rück-Exportieren der berechneten Daten der korrigierten Messung mit der Funktion [Export Ascii] wie in **Abb. B-23** abgebildet. Dabei soll der „Temp Step“ so klein wie möglich sein.



**Abb. B-23:** NETZSCH DSC/DTA Corrections – Fertige Korrekturrechnung und Export.

- 8.) Wiedereinlesen der korrigierten Daten in das Programm Proteus Thermal Analysis, wobei dies zusätzlich zur bereits geöffneten Rohmessung, wie in **Abb. B-20** dargestellt, erfolgt. Der Import der in **Punkt 7.)** erstellten korrigierten Datei erfolgt durch [Datei] → [Import] → [ASCII...] → [Importformat] → [Free Source ASCII]. Die Importeinstellungen sind wie in **Abb. B-24** zu wählen.
- 9.) Zusammenstellung der rohen Messung und der korrigierten Messung durch gemeinsames horizontales Ausrichten der DSC Kurven, unmittelbar vor dem Umwandlungsbeginn, wie bereits in **Punkt 2.)** beschrieben wurde. Es erfolgt die Darstellung der korrigierten DSC Kurve mit einer dunkel-grünen (0,7mm) dicken Linie und der rohen DSC Kurve mit einer (0,2mm) dünnen brauen Linie, durch ändern der jeweiligen [Kurveneigenschaften]. Die aufgearbeitete Messung von **Abb. B-25** kann dann, wie in **Kapitel 3.3** beschrieben, ausgewertet werden.



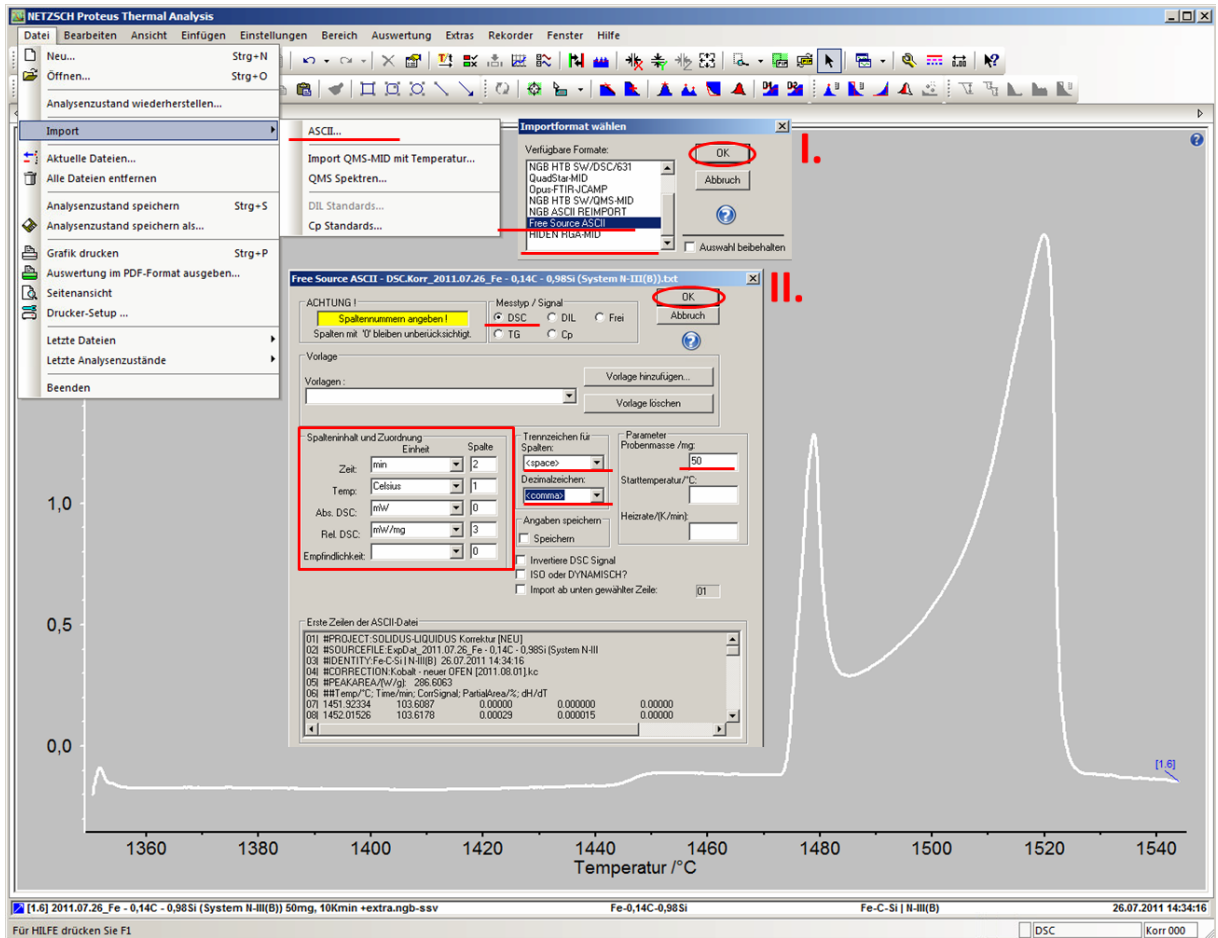


Abb. B-24: Proteus Thermal Analysis – Datenimport.

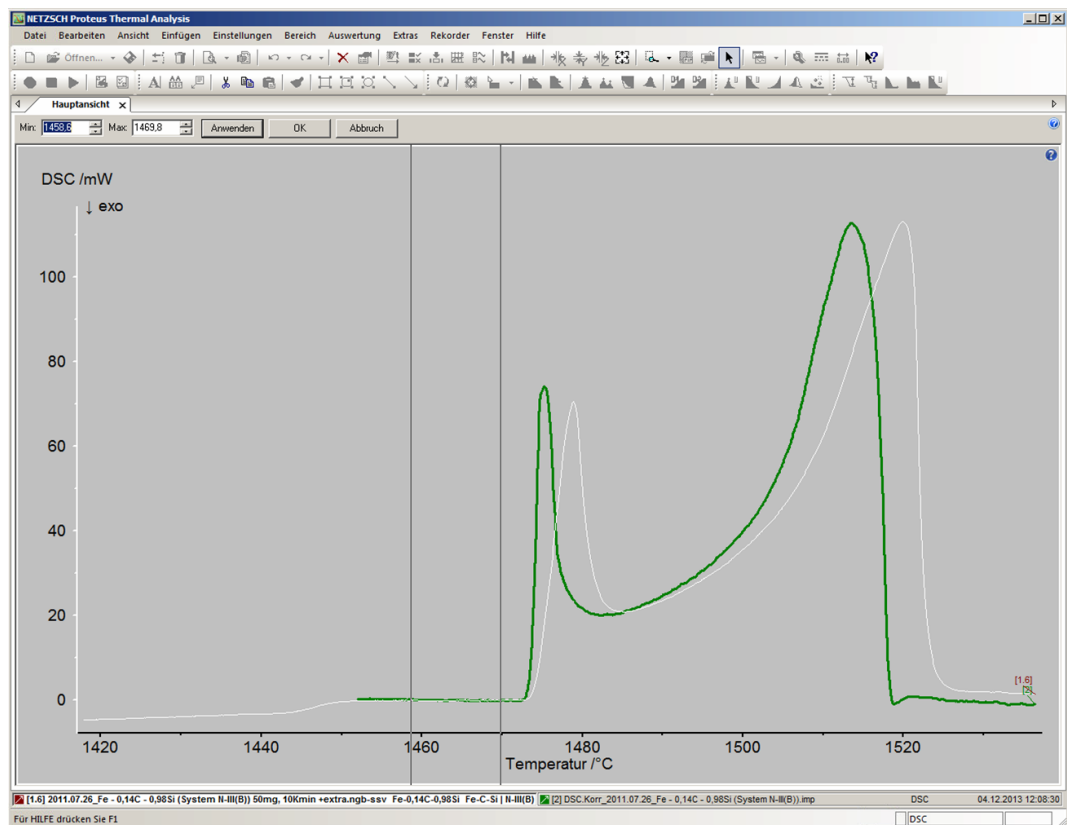


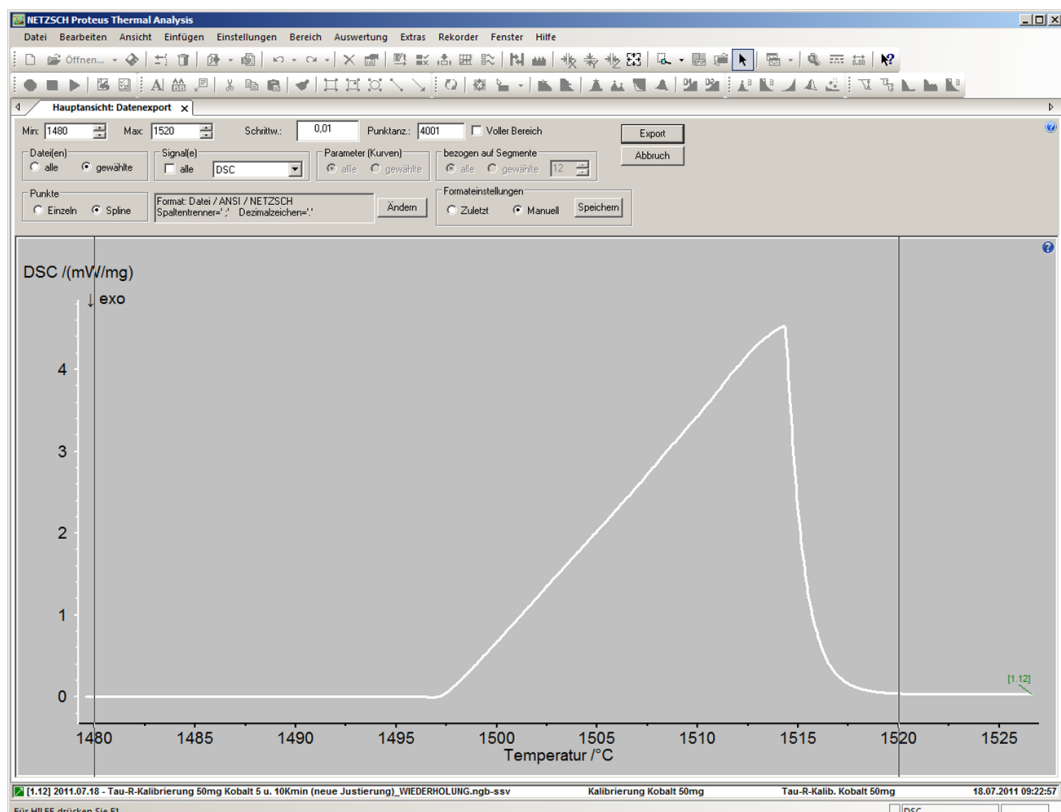
Abb. B-25: Proteus Thermal Analysis – Zusammenstellung u. Vergleiche der Daten.

### 3.2) Bestimmen der Korrekturparameter

Vor der eigentlichen Korrekturrechnung ist der Anlageneinfluss (= Korrekturparameter), der jeweils vom verwendeten DSC-TG Sensor und dessen Alter(ung) abhängig ist, zu bestimmen. Dazu ist das Aufschmelzverhalten einer Kalibrierprobe, in dieser Arbeit eine 50mg Kobaltprobe, mit den gleichen Parametern zu messen, wie die zu untersuchenden Probenmessungen. Diese Kalibriermessung wird dann verwendet, um mittels eines speziellen Algorithmus die spezifischen Korrektur-Parameter (das optimale Modell, den thermische Widerstand und die Zeitkonstanten  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ ) des jeweiligen Messsetups zu bestimmen. Die so bestimmten Korrekturparameter werden, wie in **Abb. B-21** dargestellt, beim Starten eines neuen Projektes geladen.

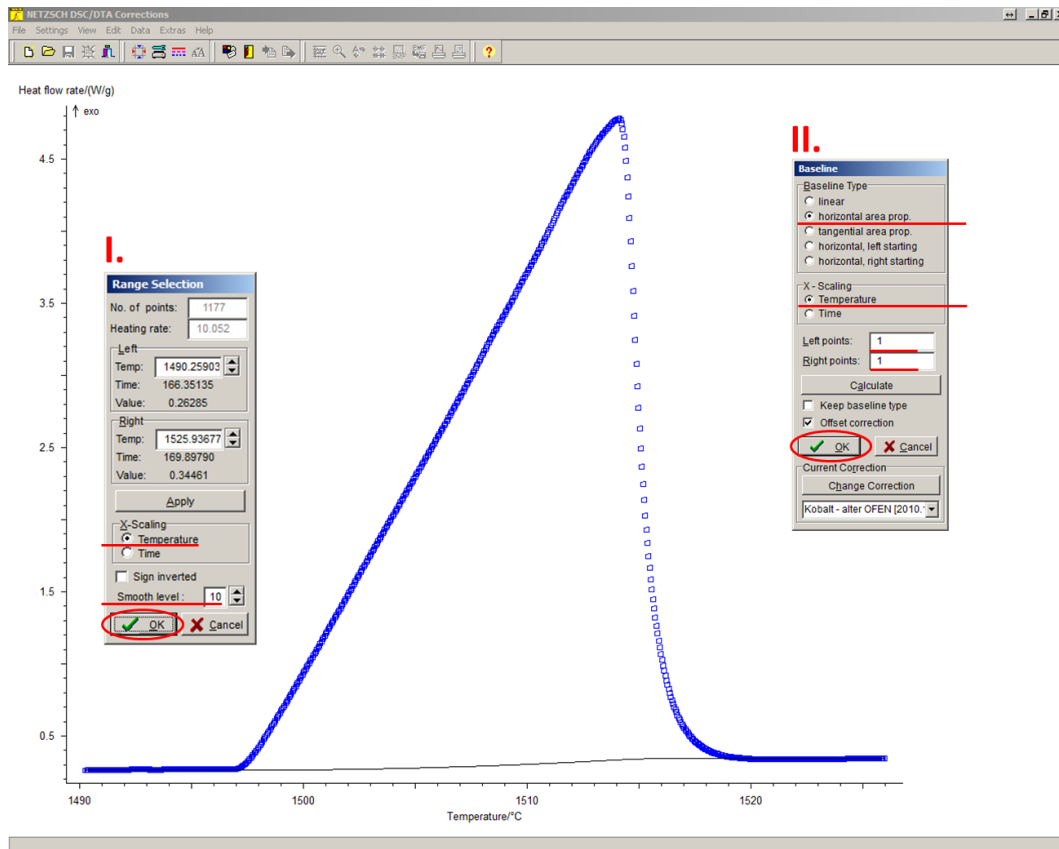
Der Ablauf zum Bestimmen der Korrekturparameter ist wie folgt:

- 1.) Durchführen einer DSC-Messung von einem Kalibriermetall, welches im entsprechenden Temperaturbereich der geplanten Korrekturrechnung aufschmilzt. Diese „Kalibrierungsmessung“ ist mit aktivierter Temperatur- und Empfindlichkeitskalibrierung, gleicher Heizrate, Probenmasse, Tiegel und Schutzgasdurchfluss, wie die zu untersuchenden Probenmessungen durchzuführen. Das Metall Kobalt, dessen Schmelzpunkt ( $T_m = 1495^\circ\text{C}$ ) gleich jener der peritektischen Temperatur bei Stählen ist, eignet sich dafür am besten und ist als 50mg Probe mit 10K/min zu messen, wie in **Kapitel 1** beschrieben.
- 2.) Exportieren der (ANSI/ASCII) Daten des zweiten Aufschmelzpeaks der Kobaltprobe, dargestellt in **Abb. B-26**, mit der gleichen Methodik die in **Kapitel 3.1, Punkt 1. bis 3.)** beschrieben ist.



**Abb. B-26:** Proteus Thermal Analysis – Kobalt-Kalibrierungsmessung u. Datenexport.

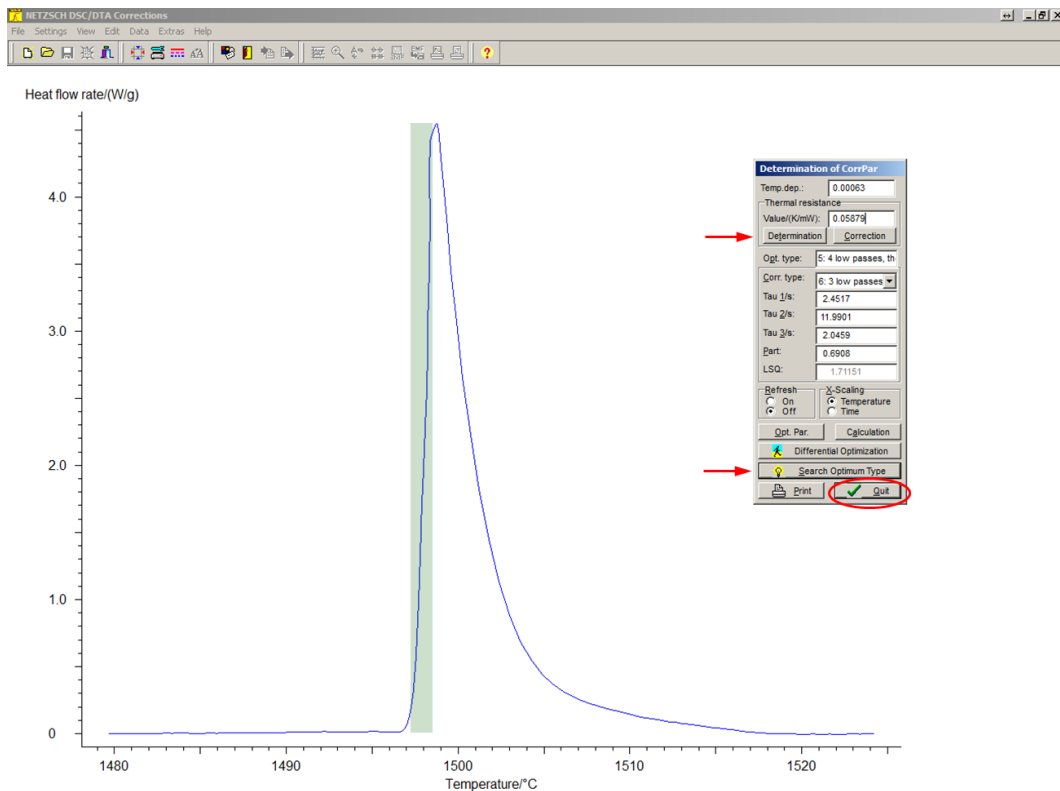
- 3.) Öffnen des Programmes NETZSCH DSC/DTA Corrections und Starten unter [Extras] → die Funktion [Determination CorrPar]. Einlesen der in **Punkt 2.)** erstellten Roh-Datei, wobei als [ASCII Source] → [NETZSCH DSC/DTA] und als [Selection Type of Measurement] → [DSC] auszuwählen ist. Die so geladenen Roh-Daten des Kobalt-Schmelzpeaks sind gleich aufzuarbeiten, wie bereits in **Kapitel 3.1, Punkt 5.)** beschrieben. Der entsprechende eingelesene Peak ist in **Abb. B-27** dargestellt.



**Abb. B-27:** NETZSCH DSC/DTA Corrections – Datenimport der Kobalt-Kalibrierung.

- 4.) Automatische Berechnung der Korrekturparameter [Determination of CorrPar] im Programm NETZSCH DSC/DTA Corrections. Zu Beginn ist die Funktion [Search Optimum Type], welche sämtliche Simulationsmodelle (= Corr. type) und Parametervariationen durchtestet (dauert mehrere Minuten) u. nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ( $LSQ > \min.$ ) das optimalste Modell und deren Parameter bestimmt, anzuwenden. Danach ist mit der Funktion [Determination] der thermische Widerstand (Thermal resistance [K/W]) des Systems zu bestimmen. Anschließend erscheint erstmals der korrigierte Kobalt-Schmelzpeak, wie in **Abb. B-28** dargestellt. Zum Absichern ist nochmals die Funktion [Search Optimum Type] zu starten, um den Anlageneinfluss bestmöglich zu beschreiben. Eine erfolgreiche Messung und Berechnung zur Bestimmung des Anlageneinflusses liegt dann vor, wenn sich der linear ansteigende Kobalt-Schmelzpeak von **Abb. B-26**, zu einem (ideal) vertikalen Peak „aufstellt“ wie in **Abb. B-28** dargestellt. Das in dieser Arbeit verwendete Messsetup ergibt immer mit dem Modell Nr. 6 „3 low passes, differ. weights“ die besten Ergebnisse, wobei von den drei Zeitkonstanten eine meist größer als 10 ist und zwei zwischen 0 und 3 liegen.

- 5.) Abspeichern der so ermittelten Korrekturparameter in einer Korrekturdatei (\*.kcr), sodass diese beim Starten einer neuen Korrekturrechnungen, wie in **Kapitel 3.1, Punkt 4.)** beschrieben, verfügbar sind.
- 6.) Regelmäßiges Überprüfen der Gültigkeit der Korrekturparameter, im Rahmen der routinemäßigen Kontrolle der Temperaturjustierung, da sich der Anlageneinfluss mit zunehmenden Alter das DSC-TG Probenräger (→ Kornwachstum und Diffusion der Thermoelemente) sowie des SiC-Ofens (→ abnehmende Heizleistung) verändert. Dazu ist die wie im **Punkt 1.)** beschrieben, eine standardisierte Kobalt-Kalibrierungsmessung durchzuführen.



**Abb. B-28:** NETZSCH DSC/DTA Corrections – Bestimmen der Korrekturparameter.

### 3.3) Durchführung der DSC-Versuchsauswertung

Nachdem die DSC-Probe (**Kapitel 1**) hergestellt und die DSC-Messung (**Kapitel 2**) durchgeführt, sowie die Korrekturrechnung des Schmelzpeaks (**Kapitel 3.1**) ausgeführt wurde, kann die eigentlich Auswertung der Phasenumwandlungen beginnen.

Die entsprechende Theorie zu den einzelnen Phasenumwandlungen im Fe-C System, deren Entstehung sowie deren Aussehen ist ausführlich im Literaturteil des **Kapitels 7.3** beschrieben. Die folgende Abhandlung beschreibt die praktische Aufbereitung und die Auswertung der Messsignale mit dem Programm NETZSCH Proteus Thermal Analysis. Zur Auswertung aller Phasenumwandlungen werden die Funktionen Onset, End und Peak benötigt:

- **Onset** = Tangentenmethode → Umwandlungsbeginn (allgemein)
- **End** = Tangentenmethode → Umwandlungsende (nur fest-fest Umwandlungen)
- **Peak** = Maximalwert (Hochpunkt) → Umwandlungsende

Die entsprechenden Auswertefunktionen werden in den folgenden Unterkapiteln beschrieben. Weiteres ist zwischen fest-fest Phasenumwandlungen, die direkt ausgewertet werden können, und fest-flüssig Umwandlungen, die zuvor eine spezielle Korrekturrechnung benötigen, wie in **Kapitel 3.1** beschrieben, zu unterscheiden. **Tabelle B-2** gibt einen Überblick über die Systematik zur Auswertung der Phasenumwandlungen im Fe-C System. Bei den Umwandlungen  $T_{\text{Solid}}$  und  $T_{\text{Perit.}}^{\text{Start}}$  (nur im Bereich II) ist der Onset des rohen und des korrigierten Signals identisch. Die angegebenen Bereiche I bis IV beziehen sich auf die vier unterschiedlichen Umwandlungscharakteristika im Fe-C System, beschrieben im Literaturteil in **Kapitel 2.2.1** und **Tabelle 2-2**.

**Tabelle B-2:** Systematik zur Auswertung der Phasenumwandlungen im Fe-C System.

Position / Bereich	Umwandlung		Funktion zum Auswerten
<b>Bereich I bis IV</b> → Alpha-Gamma Umwandlung	$T_{\text{Curie}}$	→ paramagnetisch	direkt   <b>Peak</b>
	$T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start}}$	$\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$	direkt   <b>Onset</b>
	$T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{End}}$	$\alpha + \gamma \rightarrow \gamma$	direkt   <b>End</b> (optional <b>Peak</b> )
<b>Bereich I</b> = links von $c_A$ → primäre $\delta$ -Fe	$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$	$\gamma \rightarrow \gamma + \delta$	direkt   <b>Onset</b>
	$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{End}}$	$\gamma + \delta \rightarrow \delta$	direkt   <b>End</b>
	$T_{\text{Solid}}$	$\delta \rightarrow L + \delta$	Korr.   <b>Onset</b>
	$T_{\text{Liquid}}$	$L + \delta \rightarrow L$	Korr.   <b>Peak</b>
<b>Bereich II</b> = zwischen $c_A$ und $c_B$ → hypo-peritektisch	$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$	$\gamma \rightarrow \gamma + \delta$	direkt   <b>Onset</b>
	$T_{\text{Perit}}^{\text{Start}}$	$\delta + \gamma \rightarrow L + \delta + \gamma$	Korr.   <b>Onset</b>
	$T_{\text{Perit}}^{\text{End}}$	$L + \delta + \gamma \rightarrow L + \delta$	Korr.   <b>Peak</b>
	$T_{\text{Liquid}}$	$L + \delta \rightarrow L$	Korr.   <b>Peak</b>
<b>Bereich III</b> = zwischen $c_B$ und $c_C$ → hyper-peritektisch	$T_{\text{Solid}}$	$\gamma \rightarrow L + \gamma$	Korr.   <b>Onset</b>
	$T_{\text{Perit}}^{\text{Start}}$	$L + \gamma \rightarrow L + \delta + \gamma$	Korr.   <b>Onset</b>
	$T_{\text{Perit}}^{\text{End}}$	$L + \delta + \gamma \rightarrow L + \delta$	Korr.   <b>Peak</b>
	$T_{\text{Liquid}}$	$L + \delta \rightarrow L$	Korr.   <b>Peak</b>
<b>Bereich IV</b> = rechts von $c_C$ → primäre $\gamma$ -Fe	$T_{\text{Solid}}$	$\gamma \rightarrow L + \gamma$	Korr.   <b>Onset</b>
	$T_{\text{Liquid}}$	$L + \gamma \rightarrow L$	Korr.   <b>Peak</b>

### 3.3.1) Aufbereitung der Messung für die Auswertung

Der Beginn der Aufbereitung ist gleich, wie die in **Kapitel 3.1** unter **Punkt 1.)** und **2.)** beschriebene Vorgehensweise.

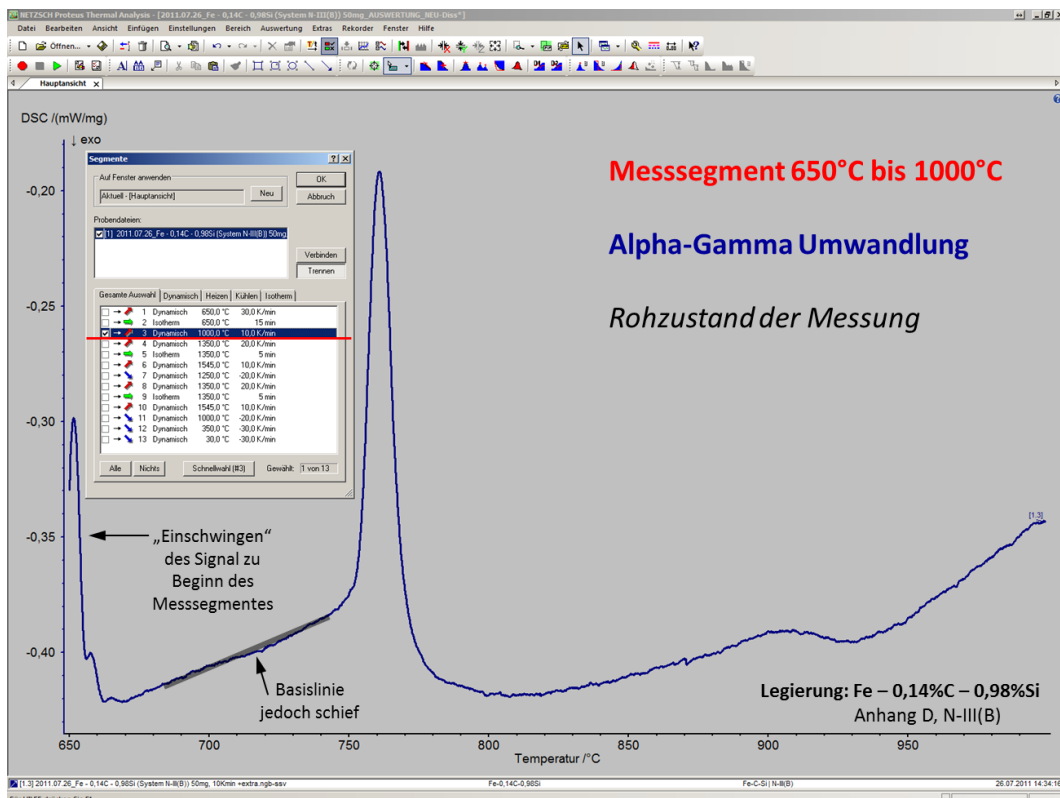
Die zu bestimmende Messung ist mit dem Programm Proteus Thermal Analysis zu öffnen und das entsprechende zu analysierende Segment ist mittels [Ansicht] → [Segmente] auszuwählen, siehe **Abb. B-29**. Dann ist von diesem Segment die Basislinie (= Teil einer Messkurve außerhalb eines Peaks ohne Umwandlung in der Probe) vor dem Umwandlungsbeginn horizontal auszurichten, wie in **Abb. B-30** dargestellt. Dazu ist unter [Einstellungen] mit der Funktion [DSC/DTA Horizontal „AN“...] ein linearer Bereich vor dem Peak auszuwählen. Mit dieser Funktion wird die DSC-Kurve vor der zu betrachtenden Umwandlung auf 0 ( $\mu\text{V}$  bzw.  $\text{mW}$ ) gesetzt. Ziel des horizontalen Ausrichtens ist die Verbesserung der Visualisierung des Messsignals, sowie die Erleichterung der Auswertung des Onsets durch die horizontale Basislinie.

Weiters kann das Messsignal bei Bedarf mittels [Einstellungen] → und der Funktion [Glätten...] leicht geglättet werden, wie in **Abb. B-31** visualisiert. Die maximale zulässige Glättfunktion ist die Nr. 5, da alle stärkeren Glättungen das originale Messsignal zu stark beeinflussen.

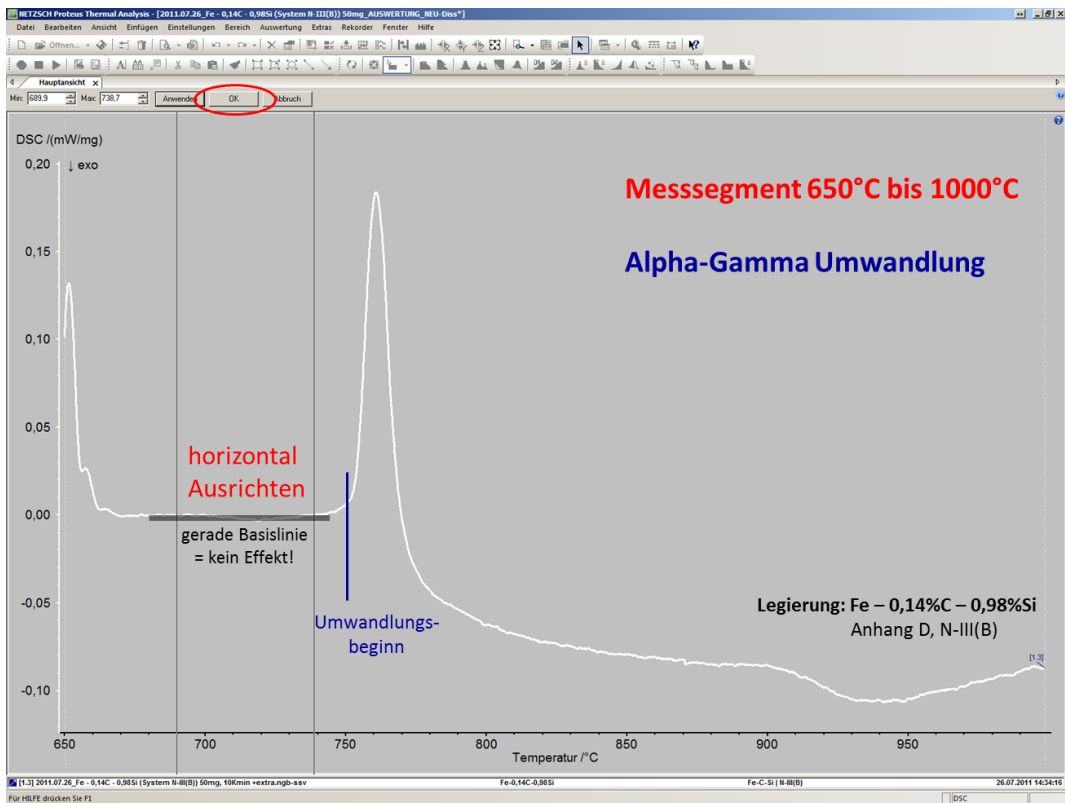
---

**Hinweis:** Bei den folgenden praktischen Beispielen geht es ausschließlich um die Systematik der Auswertung. Zum Teil gibt es bei den bestimmten Umwandlungstemperaturen der Legierungen des Fe-C-Si Systems kleine Abweichungen von 1-3°C zu jenen vom Literaturteil in **Kapitel 7** und **8** und zu denen im **Anhang D**. Da die Messungen oft mehrmals durchgeführt wurden (Mittelwertbildung) sowie am Ende einer Messserie nach einer Kontrolle der Temperaturkalibrierung zum Teil leicht nachkorrigiert wurden, gelten ausschließlich die zusammengestellten und abgesicherten Temperaturen von **Anhang D**.

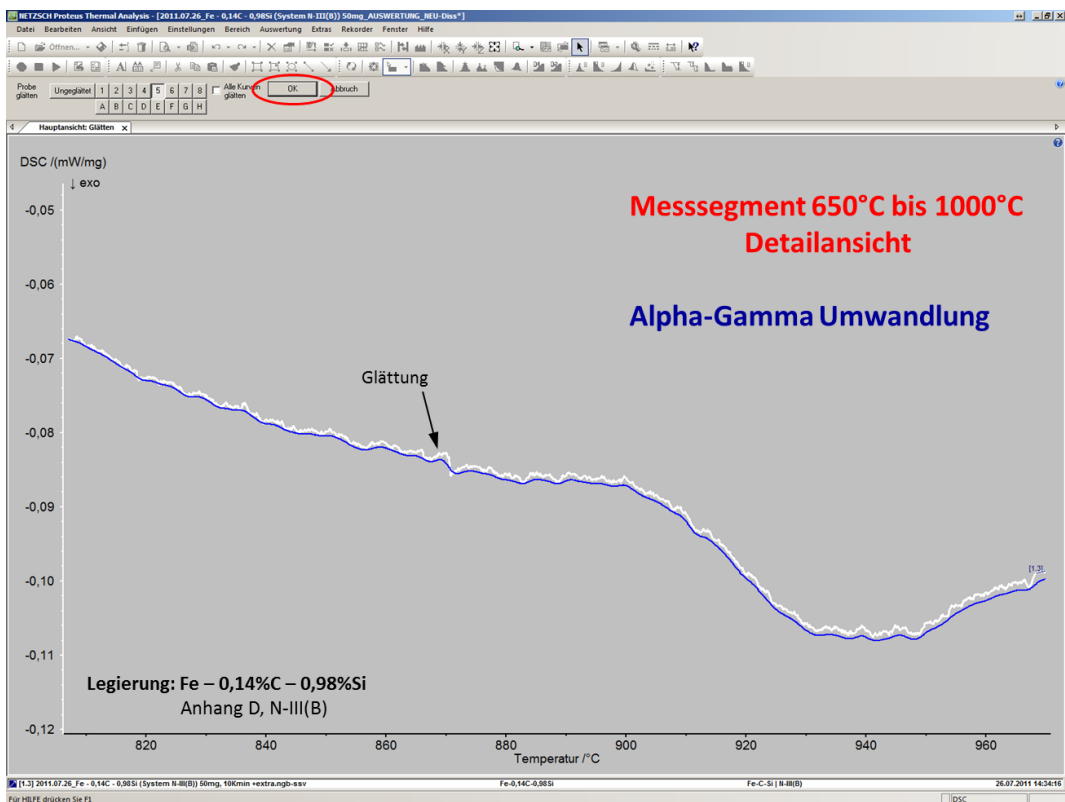
---



**Abb. B-29:** Proteus Thermal Analysis – Alpha-Gamma Umwandlung, Rohzustand.



**Abb. B-30:** Proteus Thermal Analysis – Alpha-Gamma Umwandlung, horizontal Ausgerichtet.



**Abb. B-31:** Proteus Thermal Analysis – Signalglättung.

### 3.3.2) Onset – Auswertung

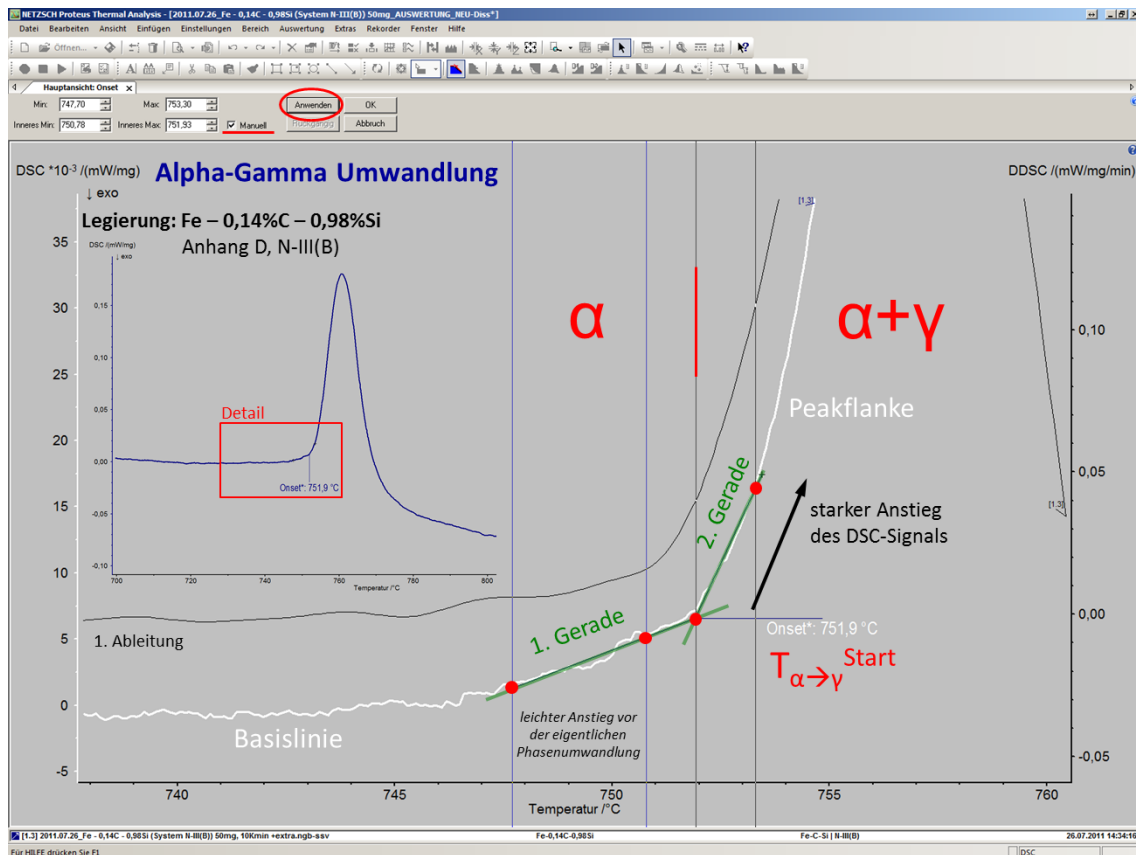
Die Funktion **Onset** dient zur Bestimmung der folgenden Phasenumwandlungen:

$T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start}}$  (Bereich I bis IV),  $T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$  (Bereich I, II),  $T_{\text{Solid}}$  (Bereich I, III, IV) und  $T_{\text{Perit}}^{\text{Start}}$  (Bereich II, III)

Unter [Auswertung] → ist die Funktion [Onset...] zu starten und der manuelle Modus zu wählen. Dabei wird der Schnittpunkt zweier Regressionsgeraden ermittelt. Die eine Gerade beschreibt den linearen Teil der Basislinie (= Signal ohne Effekt) und die andere den ansteigend Teil der Peakflanke (= Peakbeginn).

Die Bestimmung des Onsets der  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start}}$  ( $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$ ) Umwandlung ist an einem stark vergrößerten rohen (ungeglätteten) DSC-Signal in **Abb. B-32** visualisiert. Deutlich zu erkennen ist die Konstruktion mit den beiden Geraden, deren Schnittpunkt (= Onset) der Umwandlungsbeginn ist. Als Hilfestellung bei der Auswertung dient auch die 1. Ableitung, deren Anstieg ebenfalls den Umwandlungsbeginn signalisiert. Diese Art der Auswertung ist für Bereich I bis IV gültig.

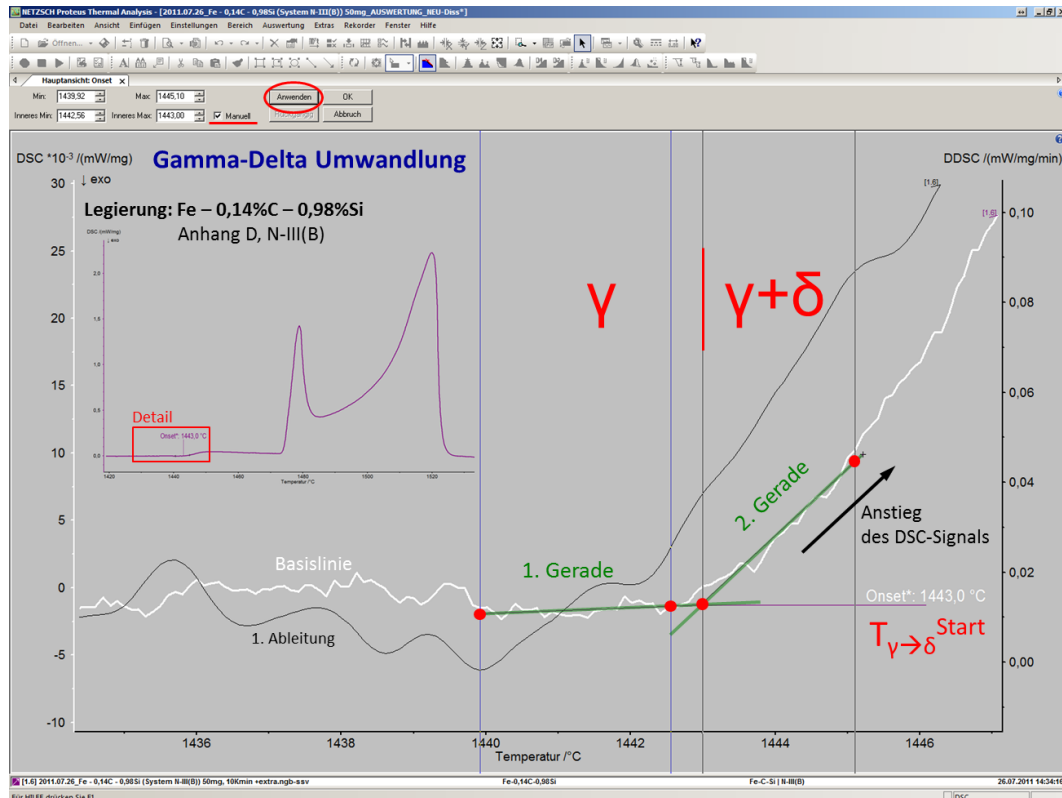
Schwierig ist die Auswertung des Onsets (= des Umwandlungsbeginns), wenn das DSC-Signal sehr „rundlich“ ist und keinen „scharfen Peak“ mit einer steil ansteigenden Peakflanke ausbildet (z.B. bei niedrigschmelzenden Phasen). Dann ist die DSC-Messung gegebenenfalls zu wiederholen (= besseres Signal), bzw. bei der Auswertung die Skalierung so zu wählen, dass der Beginn der Peakflanke bestmöglichst visualisiert werden kann.



**Abb. B-32:** Proteus Thermal Analysis – Auswertung der Alpha-Gamma Umwandlung.



Die Onset-Bestimmung der  $T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$  ( $\gamma \rightarrow \gamma + \delta$ ) Umwandlung ist identisch wie jener der  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start}}$  Umwandlung, dargestellt in **Abb. B-33**, und betrifft Legierungen im Bereich I u. II. Jedoch ist der Anstieg des DSC-Signales nicht so stark, wie jener bei der Alpha-Gamma Umwandlung. Dies lässt sich auf die geringere Enthalpieänderung der Gamma-Delta Umwandlung zurückführen.



**Abb. B-33:** Proteus Thermal Analysis – Auswertung der Gamma-Delta Umwandlung.

Die Auswertung der fest-flüssig Umwandlungen erfolgt, wie in **Tabelle B-2** zusammengestellt, immer anhand der korrigierten DSC-Kurve, deren Durchführung in **Kapitel 3.1** beschrieben ist. Der Onset des Schmelzpeakes entspricht dabei immer der Solidustemperatur  $T_{\text{Solid}}$  (Bereich I:  $\delta \rightarrow L + \delta$  und Bereich III und IV:  $\gamma \rightarrow L + \gamma$ ) und wird, wie in **Abb. B-34** aufgezeigt, ausgewertet. Im Legierungsbereich II entspricht der Onset des Schmelzpeaks der  $T_{\text{Perit}}^{\text{Start}}$  ( $\delta + \gamma \rightarrow L + \delta + \gamma$ ) Umwandlung, deren Auswertung jedoch identisch, wie jene von  $T_{\text{Solid}}$  in **Abb. B-34** ist. Die Auswertung in **Abb. B-34** zeigt auch, dass die Onset-Auswertung der rohen Messung und des korrigierten DSC Signales identisch ist, was auch so sein soll, da an diesem Punkt noch kein Umsatz (fest  $\rightarrow$  flüssig) stattgefunden hat.

Ein Spezialfall stellt die Auswertung der  $T_{\text{Perit}}^{\text{Start}}$  ( $L + \gamma \rightarrow L + \delta + \gamma$ ) Umwandlung im Bereich III dar. Bei dieser Onset-Auswertung wird mit den Geraden/Tangenten der Schnittpunkt zwischen zwei unterschiedlichen Segmenten bestimmt, wie in **Abb. B-35** dargestellt, und nicht jener zwischen Basislinie und Peakflanke. Da die Umwandlung  $T_{\text{Perit}}^{\text{Start}}$  ( $L + \gamma \rightarrow L + \delta + \gamma$ ) im fest-flüssig Zweiphasengebiet zwischen  $T_{\text{Solid}}$  ( $\gamma \rightarrow L + \gamma$ ) und  $T_{\text{Liquid}}$  ( $L + \delta \rightarrow L$ ) liegt, unterliegt diese Umwandlung einem starken Trägheitseinfluss. Dieser Unterschied ist deutlich zwischen dem rohen und dem korrigierten Signal in **Abb. B-35** erkennbar. Daher ist für die Bestimmung der  $T_{\text{Perit}}^{\text{Start}}$  ( $L + \gamma \rightarrow L + \delta + \gamma$ ) Umwandlung eine aktuelle Korrekturrechnung besonders wichtig.

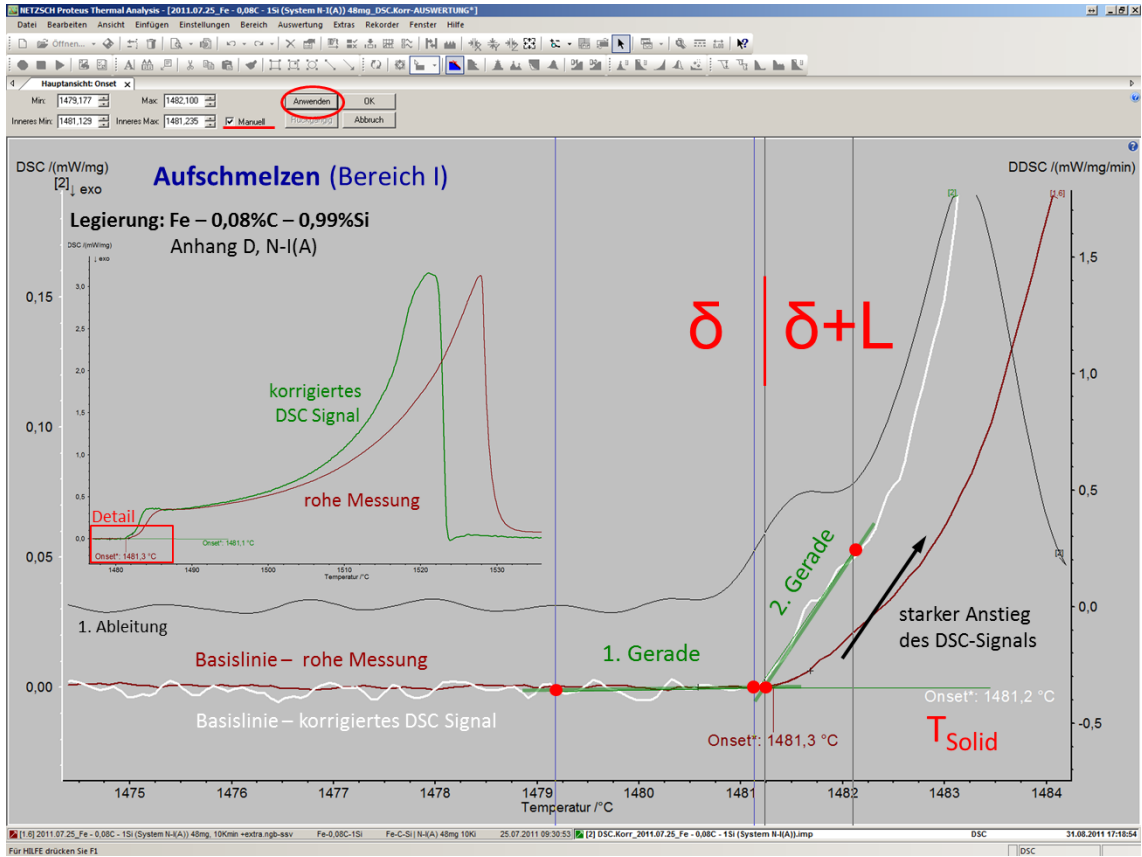


Abb. B-34: Proteus Thermal Analysis – Auswertung der Solidustemperatur.

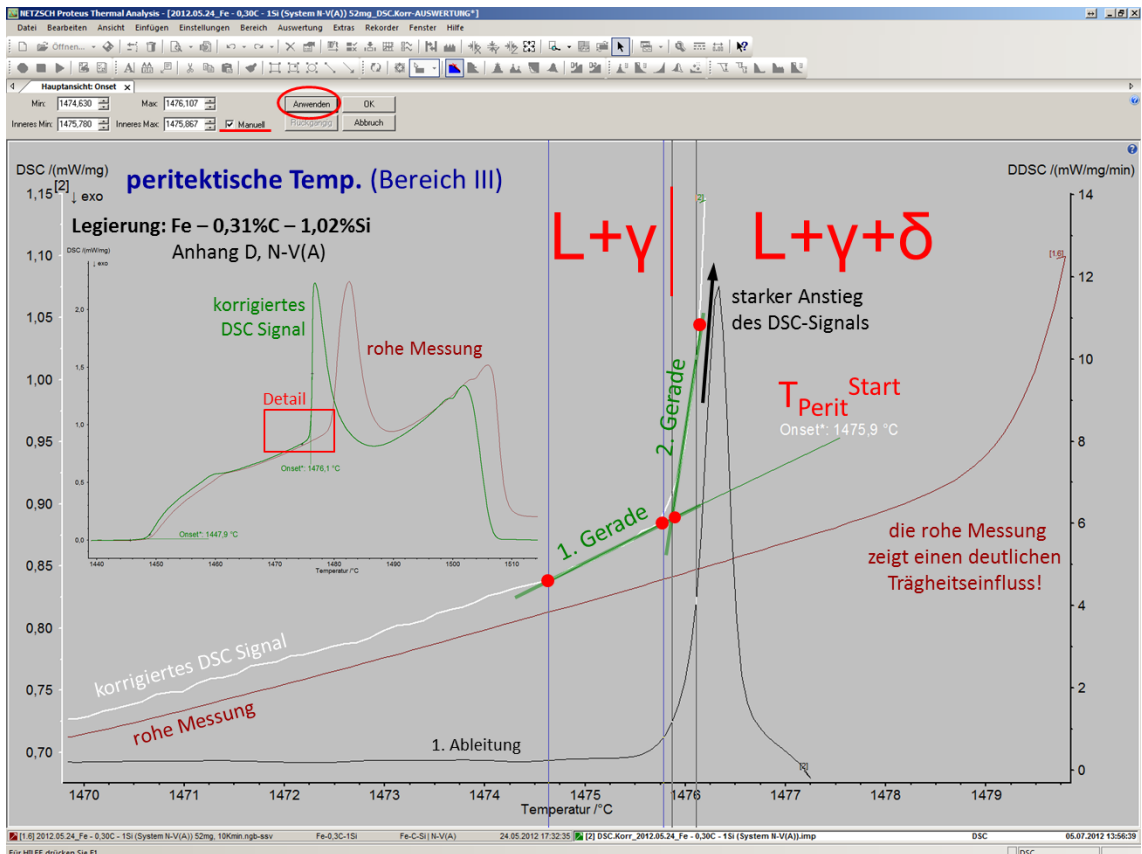


Abb. B-35: Proteus Thermal Analysis – Auswertung der peritektischen Temperatur (Bereich III).

### 3.3.3) End – Auswertung

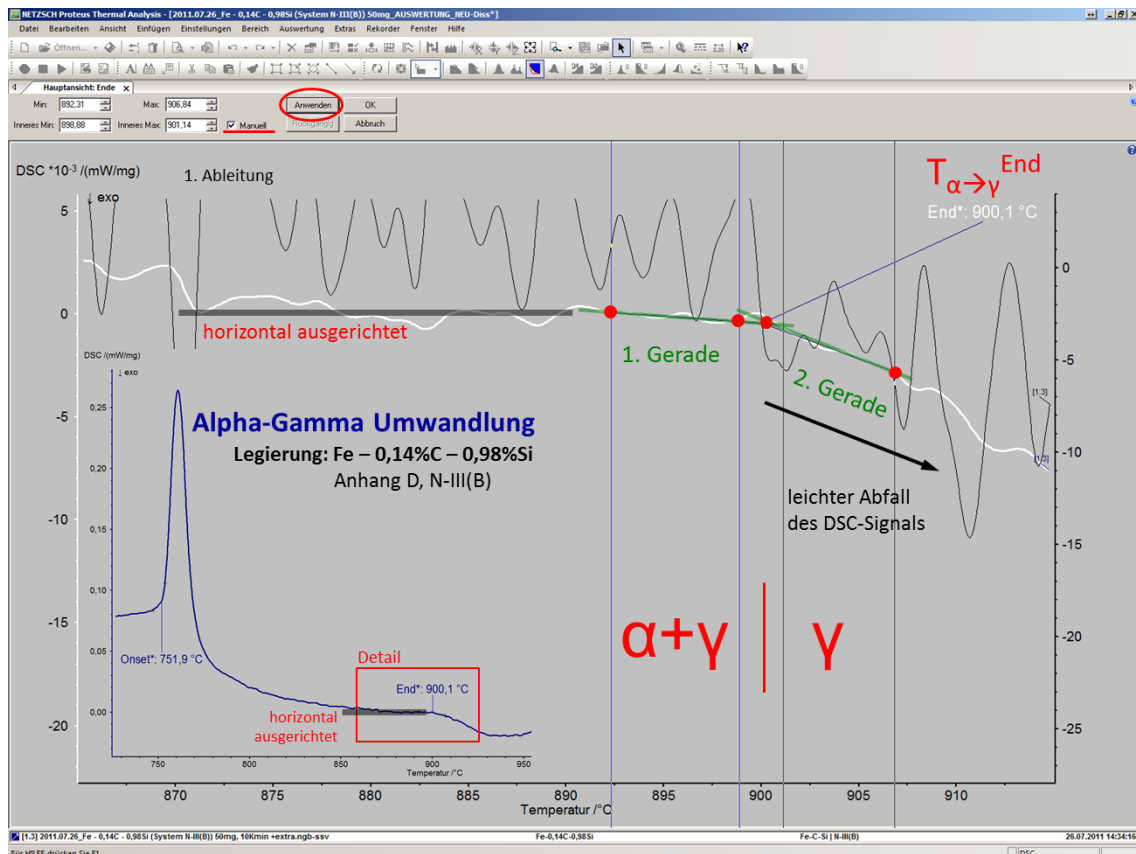
Die Funktion **End** dient zur Bestimmung der folgenden Phasenumwandlungen:

$$T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{End}} \quad (\text{Bereich I bis IV}), \quad T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{End}} \quad (\text{nur Bereich I})$$

Unter [Auswertung] → ist die Funktion [End...] zu starten und der manuelle Modus zu wählen. Die End-Funktion ist gleich auszuführen wie die Onset-Funktion, bei der ebenfalls der Schnittpunkt zweier Regressionsgeraden ermittelt wird. Jedoch nicht zwischen der Basislinie und einer Peakflanke, sondern zwischen zwei unterschiedlich orientierten Peakflanken/Abschnitten.

Die Bestimmung des End der  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{End}}$  ( $\alpha + \gamma \rightarrow \gamma$ ) Umwandlung ist in **Abb. B-32** visualisiert. Im Vergleich zur Onset Bestimmung liegt die Schwierigkeit bei der End-Konstruktion an dem richtigen Erkennen des abfallenden Peakabschnittes. Da das Ende einer Phasenumwandlung (z.B. 99,9%  $\alpha + \gamma \rightarrow$  auf 100%  $\gamma$ ) nur mit einer minimalen Phasen- und Enthalpieänderung einhergeht, ist der messbare Effekt in der DSC verschwindend klein. So zeigt die Messung in **Abb. B-32** selbst bei starker Vergrößerung nur einen leichten Abfall und in der 1. Ableitung (aufgrund des erhöhten Signalrauschens infolge der Vergrößerung) kaum einen erkennbaren Trend.

Eine effektive Möglichkeit um die Endauswertung und das Erkennen des abfallenden Peakabschnittes zu verbessern besteht, indem das DSC-Signal vor dem vermeidlichen End „horizontal ausgerichtet“ wird, wie in **Kapitel 3.3.1** beschrieben und **Abb. B-30** visualisiert. Bei Legierungen mit einem sehr großen Zweiphasenraum ( $\alpha + \gamma$  oder  $\gamma + \delta$ ) ist es jedoch aufgrund der geringen Enthalpieänderung meist nicht möglich mit der DSC-Methode das Umwandlungsende zu bestimmen.



**Abb. B-36:** Proteus Thermal Analysis – Auswertung des Endes der Alpha-Gamma Umwandlung.

### 3.3.4) Peak – Auswertung

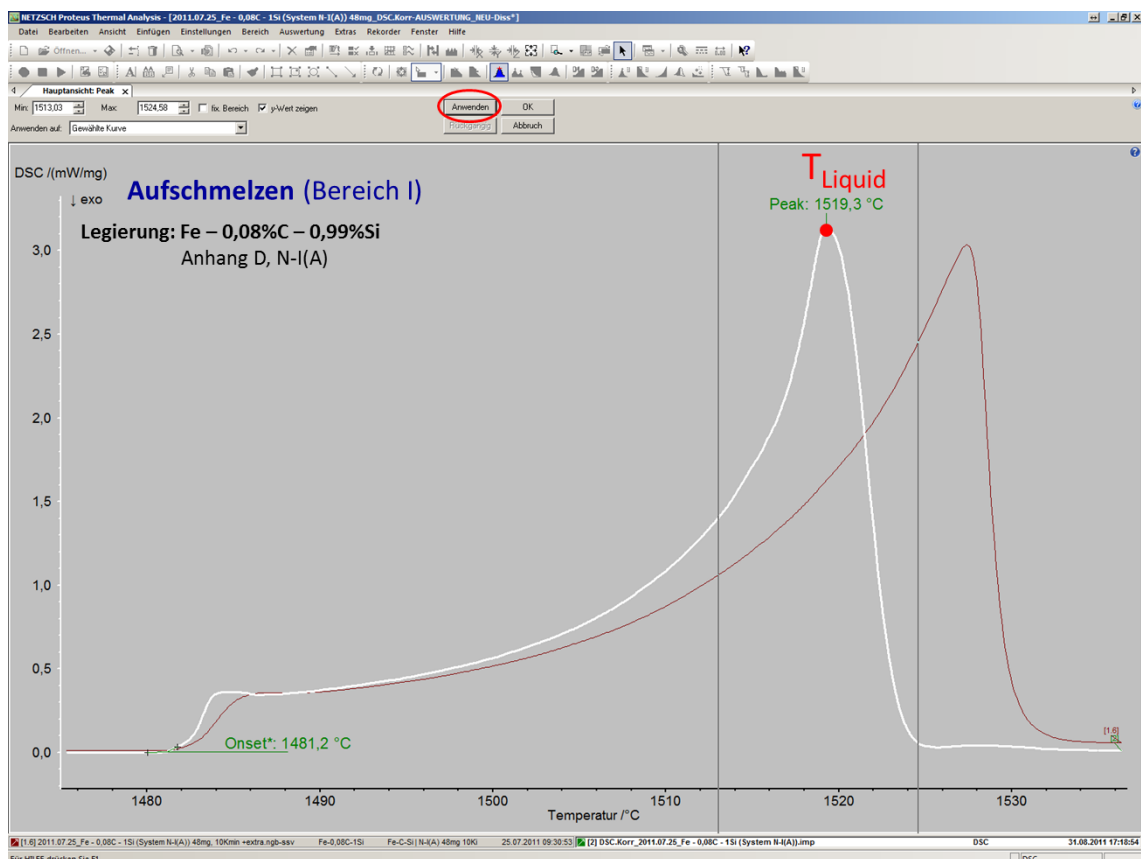
Die Funktion **Peak** dient zur Bestimmung der folgenden Phasenumwandlungen:

$T_{\text{Perit}}^{\text{End}}$  (Bereich II, III) und  $T_{\text{Liquid}}$  (Bereich I bis IV), sowie für  $T_{\text{Curie}}$  (Bereich I bis IV)

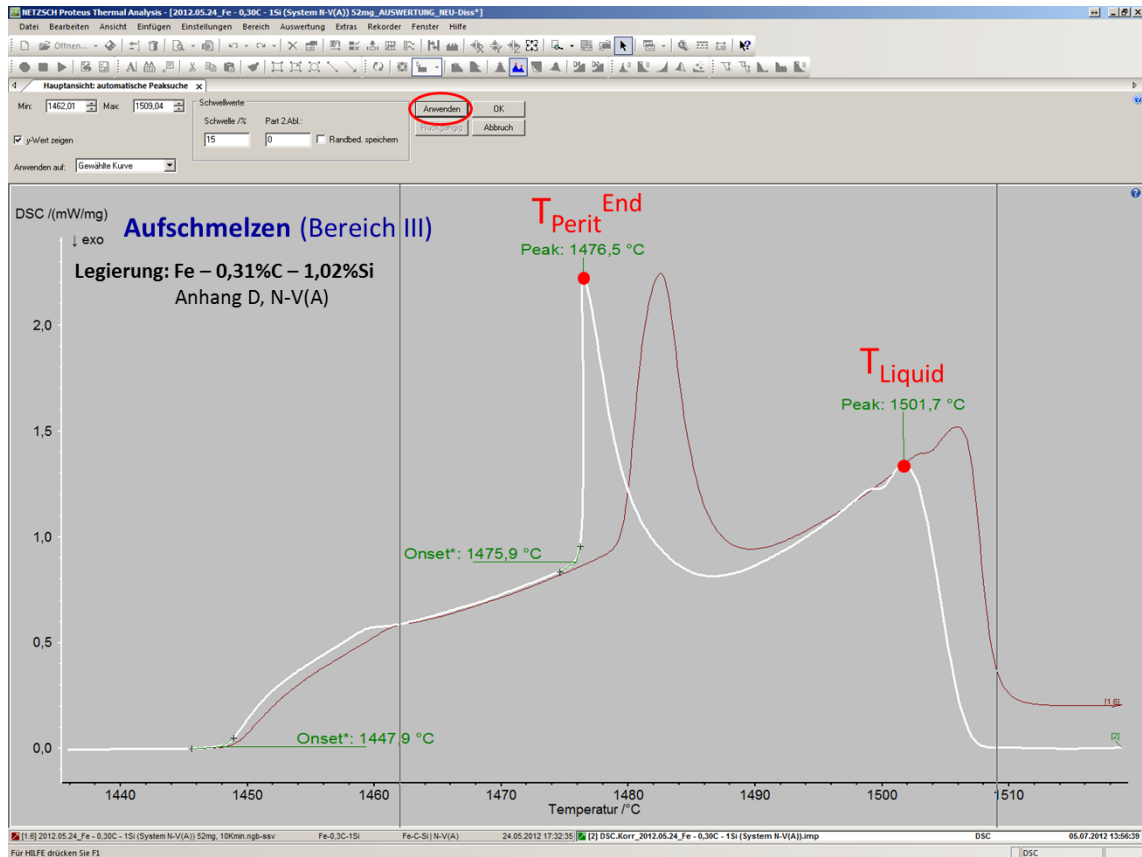
Unter [Auswertung] → ist die Funktion [Peak...] zu starten u. direkt anzuwenden, wie in **Abb. B-37** dargestellt. Wenn mehrere Peakspitzen vorliegen, wie z.B. bei Legierungen im Bereich III, wo gleichzeitig die  $T_{\text{Perit}}^{\text{End}}$  ( $L+\delta+\gamma \rightarrow L+\delta$ ) u.  $T_{\text{Liquid}}$  ( $L+\delta \rightarrow L$ ) Umwandlung auszuwerten sind, kann dies mit der Funktion [automatische Peaksuche...], in **Abb. B-38** visualisiert, erfolgen.

Zu beachten ist die doppelte Verwendung des Begriffes „Peak“, welcher einerseits das ganze DSC-Signal einer Umwandlung beschreibt, andererseits im Auswerteprogramm „Proteus Thermal Analysis“ für die Bestimmung der Temperatur der „Peakspitze“ verwendet wird. Der korrekte Fachbegriff laut DIN-Norm 51 007 ist dafür „Peakmaximumtemperatur“.

Die Bestimmung der Peakspitze ist einfach und immer eindeutig (= Maximalwert / Hochpunkt) durchzuführen. Jedoch ist die richtige Anwendung und Interpretation der Peakspitze schwierig und wird oft falsch durchgeführt. Bei fest-flüssig Umwandlungen beschreiben die Peakspitzen eines „idealen Schmelzpeak“ immer das Ende einer Umwandlung. Da jedoch ein „realer Schmelzpeak“ (große Enthalpieänderung) durch die Trägheit des Messsystems stark beeinflusst ist, darf die Peakspitze auf keinen Fall direkt ausgewertet werden. Es ist zuvor eine Korrekturrechnung durchzuführen, wie in **Kapitel 3.1** beschrieben. Nur die Auswertung des korrigierten DSC-Signales erlaubt es, die Gleichgewichtstemperaturen von  $T_{\text{Perit}}^{\text{End}}$  und  $T_{\text{Liquid}}$ , wie in **Abb. B-37** und **B-38** dargestellt, zu bestimmen.



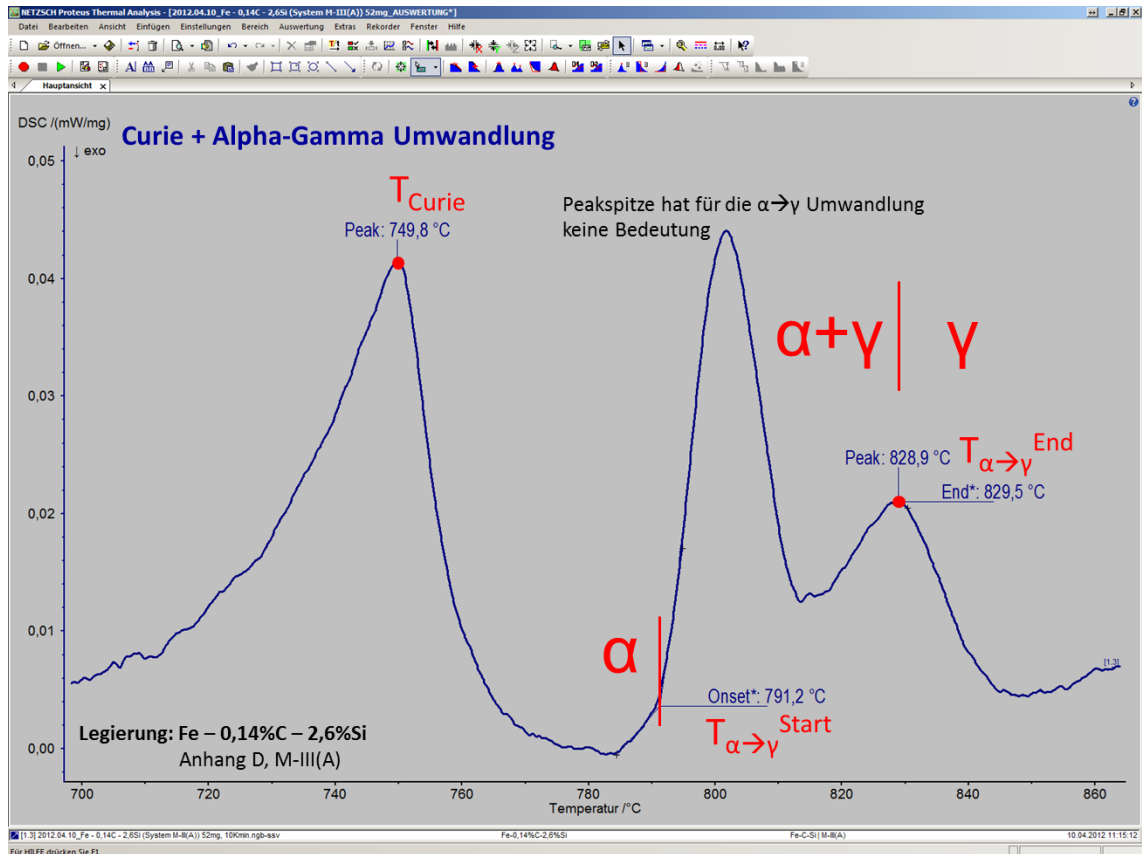
**Abb. B-37:** Proteus Thermal Analysis – Auswertung der Peakspitze.



**Abb. B-38:** Proteus Thermal Analysis – Auswertung mit der automatischen Peaksuche.

Ein Sonderfall, bei dem die Peakspitze direkt ausgewertet werden kann, stellt die Curie Temperatur  $T_{Curie}$  dar, wie in **Abb. B-39** dargestellt. Die Curie-Temperatur markiert den reversiblen Phasenübergang ferromagnetischer Materialien in ihre paramagnetische Hochtemperaturform. Dieser Phasenübergang zweiter Ordnung findet ohne Enthalpiesprung statt und bildet somit keinen Onset aus. Auch zeigt diese magnetische Umwandlung keine Trägheitsbeeinflussung und kann somit direkt als ausgewertet werden. Typischerweise werden bei höher siliziumlegierten Stählen ausgeprägte Curie Temperaturen gemessen, die im Temperaturbereich unterhalb der Alpha-Gamma Umwandlung liegen, oder auch mit dieser zusammenfallen können.

Eine weitere Besonderheit der in **Abb. B-39** abgebildeten Messung ist das sehr schmale Alpha-Gamma Zweiphasengebiet (nur 38°C), welches beim Umwandlungsende eine Peakspitze ausbildet. Dieses Umwandlungsende  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{End}$  ( $\alpha + \gamma \rightarrow \gamma$ ) lässt sich aufgrund der konzentrierte Phasen- und Enthalpieänderung sehr gut bestimmen, und es kommt für die Auswertung sowohl die Funktion „End“ wie auch „Peak“ infrage. Der Peakspitze nach dem Onset der  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{Start}$  ( $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$ ) Umwandlung kommt hingegen keine Bedeutung zu. Diese Peakspitze ergibt sich nur durch das Ausklingen des Signals nach dem Enthalpiesprung der beginnenden  $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$  Umwandlung.



**Abb. B-39:** Proteus Thermal Analysis – Auswertung der Curie-Temperatur und der Alpha-Gamma Umwandlung.

### 3.4) Genauigkeit von DSC Untersuchungen von Stählen

Die zu erwartenden Messgenauigkeiten hängen maßgeblich von der zu untersuchenden Phasenumwandlung ab, wie auch in **Tabelle B-3** ersichtlich und im Literaturteil in **Kapitel 7.2** beschrieben. Die jeweilige Phasen-/Enthalpieänderung bestimmt die DSC-Signalausbildung. So lassen sich fest-fest Phasenumwandlungen, besonders deren Enden ( $\alpha+\gamma\rightarrow\gamma$  und  $\gamma+\delta\rightarrow\delta$ ), aufgrund der geringen Enthalpieänderung weniger genau bestimmen als fest-flüssig Umwandlungen, die ein sehr starkes DSC-Signal zeigen. Die Phasenumwandlungen in einem Stahl lassen sich also umso genauer und einfacher bestimmen, je „konzentrierter“ die zu messende Phasenumwandlung ist (=hohes  $\Delta H/\Delta T$ -Verhältnis).

Die in **Tabelle B-3** aufgelisteten zu erwartenden Genauigkeiten (= Richtig + Präzise) beziehen sich auf die Gesamtheit der Untersuchung. Ausgehend von der HFU-Legierungsherstellung, der chemischen Analyse, der DSC-Probenfertigung über das DSC Messsystem (jeweils ein neuer Tiegel, unterschiedliche DSC-Messsensoren und Temperaturjustierungen), sowie der händischen Auswertung und Korrekturrechnung des DSC-Messsignales. Die angegebenen Standardabweichungen ( $\pm$ ) basieren auf bisherigen Erfahrungswerten mit der entwickelten Methodik in dieser Arbeit und sind als Richtwert anzusehen.

Die Richtigkeit der DSC Messungen wird regelmäßig mit einem Kalibrierstandard (meist Gold und Kobalt) vor Beginn und Ende einer Messserie (= meist 6 bis 10 neue Legierungen) überprüft. Die Präzision wird bei einer zufällig ausgewählten Legierung innerhalb einer Messserie durch die dreimalige Wiederholung der gleichen Messung mit jeweils neuen Proben bestimmt. Durch diese beiden Maßnahmen (Re-Kalibrierung und Wiederholungsmessungen) zum regelmäßigen Überprüfen der Richtigkeit und der Präzision wird die Qualität der Untersuchungen gewährleistet.

**Literatur Kapitel 7.2 / Tabelle B-3:**

Zu erwartende Genauigkeiten von DSC-Messungen im Fe-C System.

Umwandlung		zu erwartende Genauigkeit
Messung des Schmelzpunktes $T_m$ eines Kalibrierstandards (Au, Ag, Co...)		$\pm 0,3^\circ\text{C}$
$T_{\text{Curie}}$	$\rightarrow$ paramagnetisch	$\pm 3^\circ\text{C}$
$T_{\alpha\rightarrow\gamma}^{\text{Start}}$	$\alpha \rightarrow \alpha+\gamma$	$\pm 3^\circ\text{C}$
$T_{\alpha\rightarrow\gamma}^{\text{End}}$	$\alpha+\gamma \rightarrow \gamma$	$\pm 6^\circ\text{C}$
$T_{\gamma\rightarrow\delta}^{\text{Start}}$	$\gamma \rightarrow \gamma+\delta$	$\pm 6^\circ\text{C}$
$T_{\gamma\rightarrow\delta}^{\text{End}}$	$\gamma+\delta \rightarrow \delta$	$\pm 6^\circ\text{C}$
$T_{\text{Solid}}$	$\delta \rightarrow L+\delta$ oder $\gamma \rightarrow L+\gamma$	$\pm 2^\circ\text{C}$
$T_{\text{Perit}}^{\text{Start}}$	$\delta+\gamma \rightarrow L+\delta+\gamma$	$\pm 2^\circ\text{C}$
$T_{\text{Perit}}^{\text{Start}}$	$L+\gamma \rightarrow L+\delta+\gamma$	$\pm 3^\circ\text{C}$
$T_{\text{Perit}}^{\text{End}}$	$L+\delta+\gamma \rightarrow L+\delta$	$\pm 2^\circ\text{C}$
$T_{\text{Liquid}}$	$L+\delta \rightarrow L$ oder $L+\gamma \rightarrow L$	$\pm 2^\circ\text{C}$







## ANHANG – C

# Versuchsprogramm zur Überprüfung und Bestimmung der Wirkung von ausgewählten Legierungselementen in Stählen & Ausblick für weiterführende Arbeiten

### *Inhaltsverzeichnis*

---

- 1.) Planungsgrundsätze des Versuchsprogramms
- 2.) Durchgeführtes Versuchsprogramm und weitere Ausblicke

Der vorliegende Bericht beschreibt die Herangehensweise zur Planung des Versuchsprogrammes zur Untersuchung der Wirkung von ausgewählten Legierungselementen in Stählen. Aufbauend auf diesen Bericht (**Anhang C**) folgen dann die einzelnen Detailberichte (**Anhang D bis I**) zur „Untersuchung von ausgewählten Legierungen und pseudobinären Schnitten“ der jeweiligen Systeme.

## 1.) Planungsgrundsätze des Versuchsprogramms

Die systematische Auswahl der Modellsysteme und Legierungen ist besonders von Relevanz, um mit möglichst wenigen Messungen einen möglichst großen Legierungsbereich allgemeingültig gut beschreiben zu können. Weiters sollen die neu ermittelten Messergebnisse für nachfolgende Arbeiten (Datenbankoptimierungen) verwendet werden. Nur durch die Verwendung von möglichst reinen Modelllegierungen von binären, ternären und quaternären Systemen lassen sich direkt verwertbare Ergebnisse über die Wirkung und Wechselwirkung von Legierungselementen für die Erstellung von thermodynamischen Datenbanken gewinnen.

Seitens der Industriepartner voestalpine Stahl und Siemens-VAI wurde als Legierungsbereich von Interesse die in **Tabelle C-1** zusammengestellten chemischen Analysen angegeben. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf den Legierungselementen **Si**, **Mn** und **Al** (bezogen auf ein niedrigkohligen Fe-C System mit speziellen Fokus auf den Bereich von  $c_A$  und  $c_B$ ). Die weiteren Legierungselemente treten nur in geringeren Konzentrationen auf und sind auch von kleinerer Bedeutung für Stähle mit einer Fe-C-Si-Al-Mn Matrix. Die Wirkung der Elemente Cr und Ni ist in den thermodynamischen Datenbanken aufgrund der zahlreichen Untersuchungen von Rostfrei- und Werkzeugstählen sehr gut beschrieben. Cu ist ebenfalls beschrieben, bzw. hat laut existierender thermodynamischer Datenbanken praktisch keinen Einfluss auf den peritektischen Bereich in Stählen. Mo, V und Nb treten in keinen nennenswerten Mengen auf und P, S und N<sub>2</sub> sind jeweils Spurenelemente. Einzig Ti wäre noch ein interessantes Element, welches jedoch vorerst nicht für das Versuchsprogramm herangezogen wurde, da Ti ein hochreaktives Element ist und Reaktionen mit den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tiegeln (HFU und DSC Tiegel) nicht ausgeschlossen werden können. Eine mögliche Abhilfe diesbezüglich wären ZrO<sub>2</sub> Tiegel (bzw. Beschichtungen).

Elemente	C	Si	Mn	Al	Ni	Cu	Cr	Mo	Ti	V	Nb	P	S	N <sub>2</sub>
TRIP-Al	0,1 - 0,3	0,1 - 0,8	1,0 - 2,5	0,5 - 1,5	0 - 0,4	0 - 0,8	0 - 0,1	0 - 0,2	0 - 0,5	0 - 0,01	0 - 0,05	0,03 - 0,1	0 - 0,05	0 - 0,01
TRIP-Si	0,1 - 0,3	1,0 - 3,0	1,0 - 3,0	0,06 - 0,1	0 - 0,4	0 - 0,8	0 - 0,1	0 - 0,2	0 - 0,5	0 - 0,01	0 - 0,05	0,03 - 0,1	0 - 0,05	0 - 0,01
ELDUKT	0 - 0,05	0 - 3,0	0 - 1,0	0,5 - 2	0 - 0,05	0 - 0,03	0 - 0,05	-	-	-	-	0 - 0,02	0 - 0,01	0 - 0,01
jeweilige max. Bandbreite	0 - 0,3	0 - 3,0	0 - 3,0	0,06 - 2	0 - 0,4	0 - 0,8	0 - 0,1	0 - 0,2	0 - 0,5	0 - 0,01	0 - 0,05	0,03 - 0,1	0 - 0,05	0 - 0,01

**Tabelle C-1:** Vorgegebener Legierungsbereich, alle Angaben in Gew.-%.

Um das Versuchsprogramm möglichst angelehnt an reale Legierungen zu planen, wird die Untersuchung eines ausgewählten Fe-C-Si-Al Vierstoffsystemes an die Legierung „TRIP 3“ von **Tabelle C-2** angelehnt.

reale Legierungen	chemische Analyse, Gew.-%					ppm	
	C	Si	Al	Mn	Cu	B	N
TRIP 1	0,2	0,14	1,5	1,5	0,02	3,6	22,3
TRIP 2	0,2	0,34	1,0	1,8	0,05	3,9	25,2
TRIP 3	0,2	0,53	0,8	2,2	0,05	4,0	32,4

**Tabelle C-2:** Auszug von realen TRIP Legierungen.

Die Planung des Versuchsprogramms orientiert sich nach folgenden Zielsetzungen:

- Auswählen von Legierungsgehalten im Bereich von realen und zukünftigen Stählen.
- Überprüfung zuerst der relevanten ternären Systeme Fe-C -Si, -Mn, -Al.
- Verwendung von möglichst reinen Modelllegierungen (= frei von Spurenelementen) von ternären und quaternären Systemen mit signifikanten Mengen der zu untersuchenden Legierungselementen, um allgemeingültige Aussagen über die Wirkung und Wechselwirkung von Legierungselementen zu erhalten.
- Vermeiden von einzelnen, unterschiedlichen Multikomponenten-Legierungen (außer in Ausnahmefällen und für praktische Beispiele), da deren Ergebnisse nicht für die Bestimmung der Wirkung einzelner Legierungselementen herangezogen werden können.
- Berechnen aller zu untersuchenden Legierungssysteme und einzelner Modelllegierungen vorab mit ThermoCalc 5.0 (Datenbank: TCFE6, Lehrstuhl für Metallurgie) und FactSage 6.2 (Datenbank: SGTE2007, voestalpine Stahl Linz, Herr Kokert). Ziel dieser Berechnungen ist es, Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den beiden großen kommerziellen Datenbanken aufzuzeigen. Bereiche, wo größere Unterschiede zwischen den Datenbanken herrschen, sind dabei von besonderem Interesse für experimentelle Untersuchungen. Die Berechnungen dienen weiters dazu, das Versuchsprogramm auf den peritektischen Bereich abzustimmen.
- Die Durchführung von Kohlenstoffvariationen bei einem konstanten Gehalt an sonstigen Legierungselementen ist hinsichtlich der Herstellung der Laborlegierung deutlich einfacher, als eine Legierungselementvariation bei konstantem Kohlenstoffgehalt. Grund dafür ist die Schwierigkeit eine Probenserie bei exakt konstantem Kohlenstoffgehalt herzustellen. Dies ergibt sich einerseits aufgrund der herstellungsbedingten Schwankungen von  $\pm 0,01\%C$  beim HFU-Schmelzen und aufgrund kleiner Schwankungen beim Einsatzmaterial (Fe-C Vorlegierungen). Ein weiterer Faktor ist die mangelnde Möglichkeit Kohlenstoffgehalte mit dem Funkenspektrometer (LfM Ofenhalle) genau ( $\pm 0,01\%C$ ) aufzulösen.
- Konzentration auf die Bestimmung der Lage der kritischen Punkte  $c_A$  und  $c_B$ , wobei dafür gezielte Modelllegierungen links und rechts des kritischen Punktes zu platzieren sind, um mittels Schnittbildkonstruktion den Punkt zu bestimmen. Legierungen die direkt, bzw. unmittelbar um den zu bestimmenden kritischen Punkt liegen, eignen sich hingegen nicht, um diesen Punkt eindeutig zu bestimmen.
- Aufbau des Versuchsprogramms zu Beginn mit wenigen Legierungen in größeren Abständen, um sich zuerst einen Überblick zu verschaffen.
- Verfeinern der Abstände der Modelllegierungen (bei Legierungsvariationen), angepasst an die Erfordernisse, um flexibel alle interessanten Bereiche mit entsprechender Genauigkeit zu untersuchen.

Motivation und Fernziel ist das Erstellen einer an die Bedürfnisse der Stahlhersteller optimierten thermodynamischen Datenbank zur Beschreibung höher legierter Fe-C-Si-Al-Mn Stähle. Das mit Messwerten hinterlegte Modell soll es ermöglichen, verlässliche Aussagen zu treffen, ob neue Legierungen eine kritische peritektische Phasenumwandlung durchlaufen oder nicht. Um dieser Anforderung gerecht zu werden, ist es notwendig, systematische Betrachtungen von Teilsystemen des Fe-C-Si-Al-Mn Multikomponentensystems durchzuführen. Durch die schrittweisen Untersuchungen der Wirkung und Wechselwirkung von Legierungselementen ist es möglich komplexere Legierungen besser zu verstehen.

Beispiel für das schrittweise Vorgehen ist folgender systematischer Versuchsaufbau, der angelehnt an die Legierung „TRIP 3“ von **Tabelle C-2** ist:

Allgemeine Untersuchung der ternären Systeme: Fe – C – Si, Fe – C – Al, Fe – C – Mn

Untersuchung der 4-Stoffsysteme: Fe - C - 0,8%Al - 0,5%Si (C-Variation)

Fe - C - 0,8%Al - 2,2%Mn

Fe - C - 0,5%Si - 2,2%Mn

sowie des 5-Stoffsystemes: Fe - C - 0,8%Al - 0,5%Si - 2,2%Mn

um dann einen komplexen TRIP-Stahl, wie mit folgender Zusammensetzung, zu untersuchen:

Fe - 0,2%C - 0,8%Al - 0,5%Si - 2,2%Mn - 0,3%Cr - 0,3%Ni - 0,09%Cu.

Im folgenden Versuchsprogramm werden die ternären Systeme Fe - C - Si, Fe - C - Al, Fe - C - Mn, sowie das 4-Stoffsysteme Fe - C - 0,8%Al - 0,5%Si untersucht. Die weiteren Kombinationen, wie Si x Mn und Al x Mn, werden noch nicht im Detail betrachtet, sind jedoch für weiterfolgende Untersuchungen von besonderem Interesse. Neben der systematischen Untersuchung von ausgewählten pseudobinären Schnitten der vier beschriebenen Legierungssysteme werden weiters noch folgende Legierungen betrachtet:

- Untersuchung, wie gut sich eine reine Fe - C Legierung unmittelbar links und rechts von  $c_A$  unterscheiden lässt.
- Schnelluntersuchung (= „Screening“) von jeweils drei Legierungen aus dem System Fe - C - 2%Si - 2%Mn und aus dem System Fe - C - 2%Cr - 2%Ni, um Potentiale für zukünftige Versuchsprogramme aufzuzeigen.
- Untersuchung von ausgewählten kommerziellen niedrig legierten Fe-C-Si-Mn Stählen sowie von höher legierten Fe-C-Si-Al-Mn Stählen, um einen praktischen Bezug herzustellen und erste Aussagen über Multikomponentensysteme zu treffen.

## 2.) Durchgeführtes Versuchsprogramm und weitere Ausblicke

Folgende Legierungen und Modellsysteme wurden untersucht, siehe **Kapitel 2.1** bis **2.6**.

### 2.1) System Fe - C - Si (Anhang D)

Modelllegierungen des ternären Systems Fe-C-Si			
Kohlenstoffvariationen			
Bezeichnung	Kohlenstoff Gew.-%	Silizium Gew.-% IST	Silizium Gew.-% SOLL
Y-I(A)	0,04	0,51	0,5
A-I(C)	0,09	0,49	
A-II(B)	0,14	0,51	
A-III(A)	0,25	0,52	
N-00(A)	0,03	1,04	1,0
N-0(C)	0,05	1,03	
N-I(A)	0,08	0,99	
N-II(A)	0,11	0,99	
N-III(B)	0,14	0,98	
N-IV(A)	0,26	0,99	
N-V(A)	0,31	1,02	
N-V(B)	0,38	1,03	

Siliziumvariationen			
Bezeichnung	Silizium Gew.-%	Kohlenstoff Gew.-% IST	Kohlenstoff Gew.-% SOLL
A-II(B)	0,51	0,141	0,15
N-III(B)	0,98	0,142	
M-I(A)	1,79	0,151	
M-II(A)	2,20	0,153	
M-III(A)	2,58	0,150	
M-IV(A)	3,00	0,154	
M-V(A)	3,28	0,145	
M-V(B)	3,35	0,162	

chemischer Analyse nicht ideal

**Tabelle D-1:** Versuchsprogramm im ternären System Fe-C-Si.

#### Ausblick:

Das experimentell neu konstruierte pseudobinäres Phasendiagramm Fe - C - 1%Si ist hiermit sehr gut aufgearbeitet. Ziel ist es nun, mittels dieser Informationen von **Tabelle D-4** und **D-5** die thermodynamische Beschreibung des Fe-C-Si Systems zu optimieren, wobei diesbezüglich das Hauptaugenmerk bei der Solidustemperatur liegt.

Die durchgeführten Messungen zeigen derzeit ein Potential für weitere Untersuchungen vor allem bei höheren Siliziumgehalten > 2% im Bereich von  $T_{\text{Perit}}$  und den fest-fest Umwandlungen auf. Dabei sollte möglichst gut die gesamte „Austenitnase“ von oben und unten charakterisiert werden, d.h. alle Phasenübergänge der folgenden Umwandlungen:  $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \gamma \rightarrow \delta + \gamma$ .

## 2.2) System Fe - C - Al (Anhang E)

Modelllegierungen des ternären Systems Fe-C-Al			
Kohlenstoffvariationen			
Bezeichnung	Kohlenstoff Gew.-%	Aluminium Gew.-% IST	Aluminium Gew.-% SOLL
A-Ix (Eneu)	0,10	0,43	0,4
A-I (D)	0,12	0,41	
A-II (D)	0,22	0,39	
A-III (A)	0,31	0,37	

Aluminiumvariationen			
Bezeichnung	Aluminium Gew.-%	Kohlenstoff Gew.-% IST	Kohlenstoff Gew.-% SOLL
A-II (D)	0,39	0,217	0,22
N-I (A)	0,61	0,225	
B-I (E)	0,80	0,215	
N-II (A)	1,16	0,220	
B-II (E)	1,48	0,229	
B-III (E)	1,97	0,224	
N-III (A)	3,04	0,223	

**Tabelle E-1:** Versuchsprogramm im ternären System Fe-C-Al.

### Ausblick:

Die durchgeführten Messungen zeigen großes Potential für weitere Untersuchungen auf; einerseits für weitere Aluminiumvariationen bei z.B. 0,1%C (Fe - hoch Al - 0,1%C) und/oder 0,3%C, sowie für ausführliche Kohlenstoffvariationen bei 0,8%Al und 1,5 (bzw. 2)%Al mit jeweils mind. 8 Legierungen pro Serie, um die charakteristischen Punkt  $c_A$  und  $c_B$  genau zu bestimmen.

### 2.3) System Fe - 0,1%C - Mn (Anhang F)

#### Modelllegierungen des ternären Systems Fe-C-Mn

Manganvariation			
Bezeichnung	Mangan Gew.-%	Kohlenstoff Gew.-% IST	Kohlenstoff Gew.-% SOLL
A-I(A)	1,02	0,106	0,1
A-II(A)	2,00	0,107	
A-III(B)	2,88	0,100	
A-IV(B)	3,69	0,098	
A-V(B)	4,38	0,098	
A-VI(B)	5,39	0,098	

Tabelle F-1: Versuchsprogramm im ternären System Fe-C-Mn.

#### Ausblick:

Die durchgeführten (vereinfachten) Messungen zeigen derzeit kein Potential für weitere Untersuchungen auf. Sofern Interesse an Legierungen mit Kohlenstoffgehalten  $> 0,2\%$  und höheren Mangangehalten  $> 4\%$  besteht, wäre die Solidustemperatur rechts von  $c_B (=T_{\gamma \rightarrow \gamma+L})$  zu untersuchen.

## 2.4) System Fe - C - 0,8%Al - 0,52%Si (Anhang G)

Modelllegierungen des 4-Stoffsystems Fe-C-Si-Al			
Kohlenstoffvariationen			
Bezeichnung	Kohlenstoff Gew.-%	Silizium Gew.-% SOLL	Aluminium Gew.-% SOLL
A_0(C)	0,04	0,52	0,80
A_Ix(C)	0,11		
A_I(A)	0,12		
A_III(A)	0,16		
A_IV(C)	0,23		
A_V(A)	0,26		

bereits untersuchte ternäre Systeme		
Fe-C-Si	Kohlenstoff Gew.-%	Silizium Gew.-%
A-I	0,09	0,51
A-II	0,14	
A-III	0,25	
Fe-C-Al	C Gew.-%	Al Gew.-%
B-I (E)	0,22	0,8

**Tabelle G-1:** Versuchsprogramm im 4-Stoffsystem Fe-C-Si-Al.

### Ausblick:

Die durchgeführten Messungen zeigen großes Potential für weitere Untersuchungen, vor allem im Bereich der fest-fest Umwandlungen und bei höheren Si- und Al-Konzentrationen, auf. Vorerst sollten aber keine weiteren Untersuchungen des quaternären Fe-C-Si-Al Systems durchgeführt werden, solange das ternäre System Fe-C-Al (**Anhang E**) nicht ausreichend experimentell erforscht und in den thermodynamischen Datenbanken beschrieben ist. Nur wenn die ternären Teilsysteme Fe-C-Si (**Anhang D**) und Fe-C-Al (**Anhang E**) in ihrer thermodynamischen Beschreibung abgesichert sind, sollten weitere Untersuchungen des quaternären Fe-C-Si-Al Systems erfolgen. Die vorliegende Untersuchung anhand von sechs Modelllegierungen zeigt aber deutlich das zukünftige Potential für weitere Messungen in diesem quaternären System.



## 2.5) Screening der Systeme Fe - C, Fe- C - Si - Mn und Fe - C - Cr - Ni (Anhang H)

Modelllegierungen Fe - 0,1%C - X - Y						
Bezeichnung	Kohlenstoff w.t.-% SOLL	Kohlenstoff w.t.-% IST	Si	Mn	Cr	Ni
Fe - 0,09er (A)	links von $c_A$	0,087	-	-	-	-
Fe - 0,11er (C)	rechts von $c_A$	0,108	-	-	-	-
Fe-C-2Si (B)	0,1 IST-Mittelwert = 0,113%	0,116	2,04	-	-	-
Fe-C-2Mn [A-II (A)]		0,107	-	2,00	-	-
Fe-C-2Si/Mn (B)		0,114	2,00	1,94	-	-
Fe-C-2Cr (A)	0,1 IST-Mittelwert = 0,094%	0,093	-	-	2,04	-
Fe-C-2Ni (A)		0,094	-	-	-	2,04
Fe-C-2Ni/Cr (A)		0,097	-	-	2,05	2,02

Tabelle H-1: Versuchsprogramm der Fe - 0,1%C - X - Y Legierungen.

### Ausblick Fe-C:

Die zwei durchgeführten Messungen zeigen auf, dass es empfehlenswert ist, die FS [SGTE2007] Parameter des Fe-C Systems an die TC [TCFE6] Berechnung anzupassen. Um den Bereich der Solidustemperatur rechts von  $c_B$  experimentell abzusichern, wären zwei Legierungen mit z.B. 0,25 und 0,35%C sinnvoll.

### Ausblick Fe-C-Si-Mn:

Die durchgeführten Messungen zeigen großes Potential für weitere Untersuchungen auf, da weder TC [TCFE6] noch FS [SGTE2007] Berechnungen das Fe-C-2%Si-2%Mn System richtig beschreiben. Daher sind neue Phasendiagramme mit mehreren Legierungsvariationen aufzubauen und die thermodynamischen Parameter für das bis jetzt noch nicht beschriebene quaternäre Fe-C-Si-Mn System zu ermitteln. Zuvor sollte aber die thermodynamische Beschreibung des Fe-C-Si Systems (**Anhang D**) im Detail noch optimiert werden.

Ein Fe-C-Si-Mn Versuchsprogramm ist abzustimmen an die tatsächlich vorkommenden Si- und Mn-Gehalte in realen Stählen (die Kombination 2%Si + 2%Mn wurde nur gewählt, um mittels „Schnelluntersuchung“ Potentiale für zukünftige Versuchsprogramme aufzuzeigen).

### Ausblick Fe-C-Cr-Ni:

Die durchgeführten Messungen bestätigen die sehr guten TC [TCFE6] und FS [SGTE2007] Berechnungsergebnisse im untersuchten Fe-C-Cr-Ni Legierungsbereich. Aufgrund der vielen verfügbaren Arbeiten/Publikationen über den Bereich der höher Cr- und Ni-legierten Rostfrei-, Werkzeug- und Sonderstählen, zeigt sich derzeit kein Potential für weitere Untersuchungen.

## 2.6) Ausgewählte kommerzielle Stähle (Anhang I)

Untersuchung von kommerziellen niedrig legierten Fe-C-Si-Mn Stählen und von mittel und höher legierten Stähle mit erhöhten Cr, bzw. Al Gehalten.

ausgewählte kommerzielle Stähle															
Probe:	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Ti	Sn	N
Fe-C-Si-Mn_1	0,109	0,11	1,24	0,004	0,008	0,009	0,012	0,009	0,002	0,014	0,001	0,001	0,001	0,000	0,0086
Fe-C-Si-Mn_2	0,050	0,15	0,31	0,003	0,004	0,028	0,002	0,014	0,005	0,014	0,001	0,014	0,001	0,001	-
Fe-C-Si-Mn_3	0,085	0,34	1,63	0,004	0,004	0,025	0,016	0,015	0,001	0,014	0,001	0,024	0,013	0,001	-
Fe-C-Si-Mn_4	0,169	0,44	1,60	0,016	0,005	0,033	0,040	0,022	0,003	0,078	0,005	0,018	0,002	0,008	0,0042
Fe-C-Si-Mn_5	0,172	0,44	1,57	0,013	0,003	0,040	0,040	0,020	0,005	0,045	0,005	0,018	0,015	0,007	0,0033
Fe-C-Si-Mn_6	0,100	1,11	2,75	0,006	0,005	0,097	0,002	0,020	0,003	0,015	0,002	0,020	0,014	0,001	-
Leg.+Cr_1	0,135	0,20	0,47	0,006	0,000	0,024	2,44	0,040	1,030	0,025	0,006	0,003	0,001	0,003	0,0071
Leg.+Cr_2	0,080	0,30	0,70	-	-	0,30	11,80	1,45	-	-	-	-	-	-	0,035
Leg.+Al_1	0,21	0,54	2,12	0,008	0,001	0,77	0,016	0,010	0,004	0,019	0,002	0,002	0,005	0,004	0,005
Leg.+Al_2	0,216	0,33	1,76	0,009	0,002	0,95	0,036	0,022	0,006	0,054	0,004	0,020	0,004	0,006	0,003

Tabelle I-3: Versuchsprogramm von ausgewählten kommerziellen Stählen.

### Ausblick Fe-C-Si-Mn Stähle mit Mikrolegierungselementen:

Die durchgeführten Messungen zeigen großes Potential für systematische Untersuchungen des quaternären Fe-C-Si-Mn Systems auf, mit besonderem Fokus auf der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung, siehe auch **Anhang H, Kapitel 3**.

### Ausblick mittel- und höher legierte Stähle mit erhöhten Cr, sowie Al Gehalten:

Untersuchungen von einzelnen kommerziellen höher legierten Stählen sind sehr wertvoll, um das grundsätzliche Potential der thermodynamischen Datenbanken zu evaluieren. Solche einzelne punktuelle Messungen von komplexen Multikomponentenlegierungen eignen sich jedoch nicht, um den Einfluss von einzelnen Legierungselementen zu beschreiben. Erst wenn die zugrunde liegenden ternären und quaternären Teilsysteme thermodynamisch beschrieben sind, sind Untersuchungen von Multikomponentensystemen in Betracht zu ziehen. Die durchgeführten Messungen zeigen somit kein unmittelbares Potential für weitere Untersuchungen auf.



## ANHANG – D

# Untersuchung von ausgewählten Legierungen und pseudobinären Schnitten des Systems Fe-C-Si

### *Inhaltsverzeichnis*

---

- 1.) Versuchsprogramm und Modelllegierungen
- 2.) Thermodynamische Berechnungen und Vergleiche
- 3.) Chemische Analysen der HFU-Proben / Modelllegierungen
- 4.) Zusammenstellung und Vergleich der DSC, TC und FS Ergebnisse
- 5.) Auswertung und Interpretation

Der vorliegende Bericht beschreibt detailliert die durchgeführten Untersuchungen im ternären System Fe-C-Si. Das Versuchsprogramm, die chemische Analyse der Modelllegierungen, die mittels DSC gemessenen Umwandlungstemperaturen, die mittels ThermoCalc und FactSage berechneten Umwandlungstemperaturen und deren Vergleiche werden, in Tabellenform zusammengestellt, dargestellt. Weiters werden ausgewählte pseudobinäre Schnitte rekonstruiert und dabei auch die kritischen Punkte  $c_A$  und  $c_B$  neu bestimmt. Die Ergebnisse des Systems Fe-C-Si werden besonders detailliert aufbereitet, da diese Zusammenstellung in ihrer Darstellung und Methodik dem Aufbau der Untersuchungen der weiteren Legierungssysteme dient. Alle Arbeiten in diesem Bericht (**Anhang D**) basieren auf den vorherigen Berichten: HFU-Probenherstellung (**Anhang A**), DSC-Messungen (**Anhang B**), sowie der Planung des Versuchsprogrammes (**Anhang C**).

## 1.) Versuchsprogramm und Modelllegierungen

Das Versuchsprogramm setzt sich aus zwei Kohlenstoffvariationen, bei konstantem Siliziumgehalt und einer Siliziumvariation bei konstantem Kohlenstoffgehalt zusammen, dargestellt in **Tabelle D-1**. Die Siliziumvariation basiert dabei auf zwei zuvor untersuchten Legierungen aus den Kohlenstoffvariationen [A-II(B) und N-III(B)]. Das ternäre Legierungssystem Fe-C-Si wird als Teil der Methodenentwicklung in dieser Arbeit besonders intensiv untersucht.

Modelllegierungen des ternären Systems Fe-C-Si			
Kohlenstoffvariationen			
Bezeichnung	Kohlenstoff Gew.-%	Silizium Gew.-% IST	Silizium Gew.-% SOLL
Y-I(A)	0,04	0,51	0,5
A-I(C)	0,09	0,49	
A-II(B)	0,14	0,51	
A-III(A)	0,25	0,52	
N-00(A)	0,03	1,04	1,0
N-0(C)	0,05	1,03	
N-I(A)	0,08	0,99	
N-II(A)	0,11	0,99	
N-III(B)	0,14	0,98	
N-IV(A)	0,26	0,99	
N-V(A)	0,31	1,02	
N-V(B)	0,38	1,03	

Siliziumvariationen			
Bezeichnung	Silizium Gew.-%	Kohlenstoff Gew.-% IST	Kohlenstoff Gew.-% SOLL
A-II(B)	0,51	0,141	0,15
N-III(B)	0,98	0,142	
M-I(A)	1,79	0,151	
M-II(A)	2,20	0,153	
M-III(A)	2,58	0,150	
M-IV(A)	3,00	0,154	
M-V(A)	3,28	0,145	
M-V(B)	3,35	0,162	

chemischer Analyse nicht ideal

**Tabelle D-1:** Versuchsprogramm im ternären System Fe-C-Si.

Die Bezeichnung der Legierungen innerhalb einer Variation / Serie erfolgt immer mit dem gleichen Buchstaben, außer es handelt sich um eine Legierung, die bereits zuvor bei einer anderen Legierungsvariation schon einmal vorgekommen ist und benannt wurde (z.B. die Legierung Y-I in der A-Serie). Der aufsteigende Legierungsgehalt innerhalb einer Serie wird mittels römischer Zahlen benannt. Wenn allerdings nachträglich in eine bestehende Serie zum Zweck der besseren Auflösung Legierungen eingefügt werden (wie z.B. bei den Untersuchungen des ternären Systems Fe-C-Al), geht die durchgehende Bezeichnung mittels gleicher Buchstaben und aufsteigender römischer Zahlen oft verloren. Trotzdem lässt sich jede Legierung durch ihre Bezeichnung eindeutig identifizieren und kommt auch jeweils nur einmal vor.

Der Buchstabe in der runden Klammer danach (z.B. (A), (B)) beschreibt die Anzahl der durchgeführten HFU-Schmelzen, um die gewünschte Legierung zu erreichen. Durch z.B. Anlagenprobleme mit der HFU (siehe **Anhang A**), oder bei einem Nichterreichen der gewünschten Legierungszusammensetzung ist es oft notwendig, mehrere Schmelzversuche durchzuführen. Folglich wurden zum Herstellen der Legierung A-I(C) 3 HFU-Schmelzversuche benötigt.

## 2.) Thermodynamische Berechnungen und Vergleiche

---

Zur Planung und Ausweitung des Versuchsprogramms wurden, wie in **Anhang C** beschrieben, thermodynamische Berechnungen und Vergleiche durchgeführt. Es wurden vorab alle zu untersuchenden Legierungssysteme (pseudobinären Schnitte) und einzelne Modelllegierungen (reale HFU-Proben) mit ThermoCalc 5.0 [Datenbank: TCFE6, Lehrstuhl für Metallurgie] und FactSage 6.2 [Datenbank: SGTE2007, voestalpine Stahl Linz, Herr Kokert] berechnet. Ziel dieser Berechnungen ist es, Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den beiden großen kommerziellen Datenbanken aufzuzeigen. Bereiche, wo größere Unterschiede zwischen den Datenbanken herrschen, sind dabei von besonderem Interesse für experimentelle Untersuchungen. Die Berechnungen dienen weiters dazu, um das Versuchsprogramm auf den peritektischen Bereich abzustimmen.

Sowohl ThermoCalc 5.0 [Datenbank: TCFE6] (TC), wie auch FactSage 6.2 [Datenbank: SGTE2007] (FS) geben als Primärquellen für die thermodynamischen Daten des ternären Systems Fe-C-Si folgende Publikationen an:

- Lacaze, J. and B. Sundman: *An Assessment of the Fe-C-Si System*. Metallurgical and Materials Transactions 22A (1991), 10, 2211-2223.
- Miettinen, J.: *Reassessed thermodynamic solution phase data for ternary Fe-Si-C system*. Calphad 22 (1998), 2, 231-256.

Wobei TC [TCFE6] extra noch folgende (nicht offiziell zugängliche) Quelle angibt:

Sundman, B.: *revision of the liquid Fe-Si-C description*, 1999.

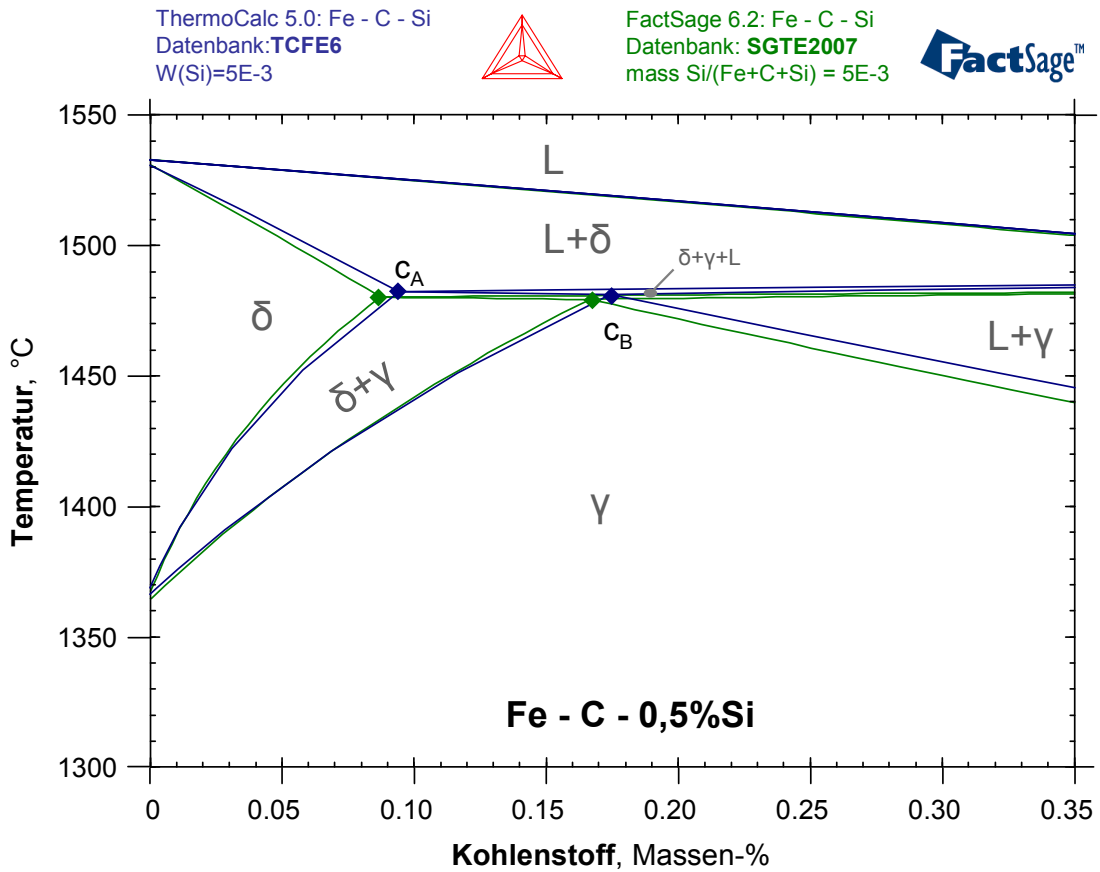


Abb. D-1: Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - C - 0,5%Si, Vergleich TC / FS.

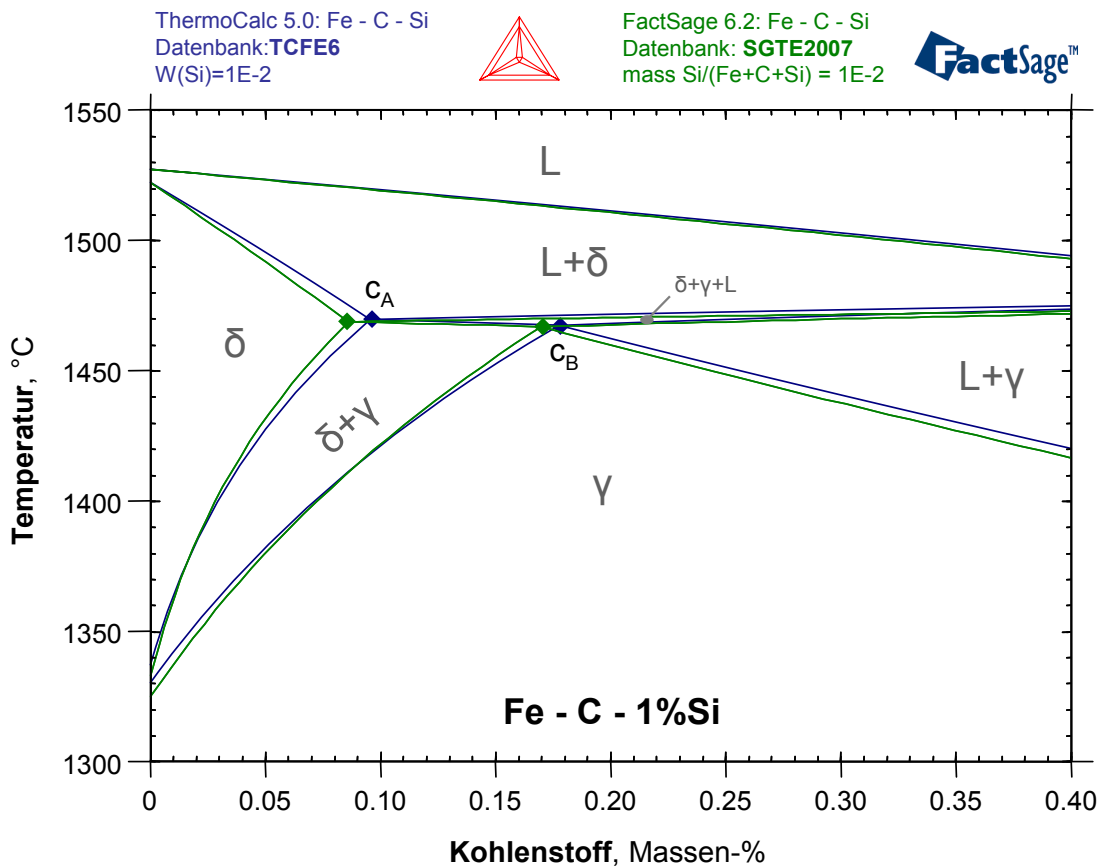
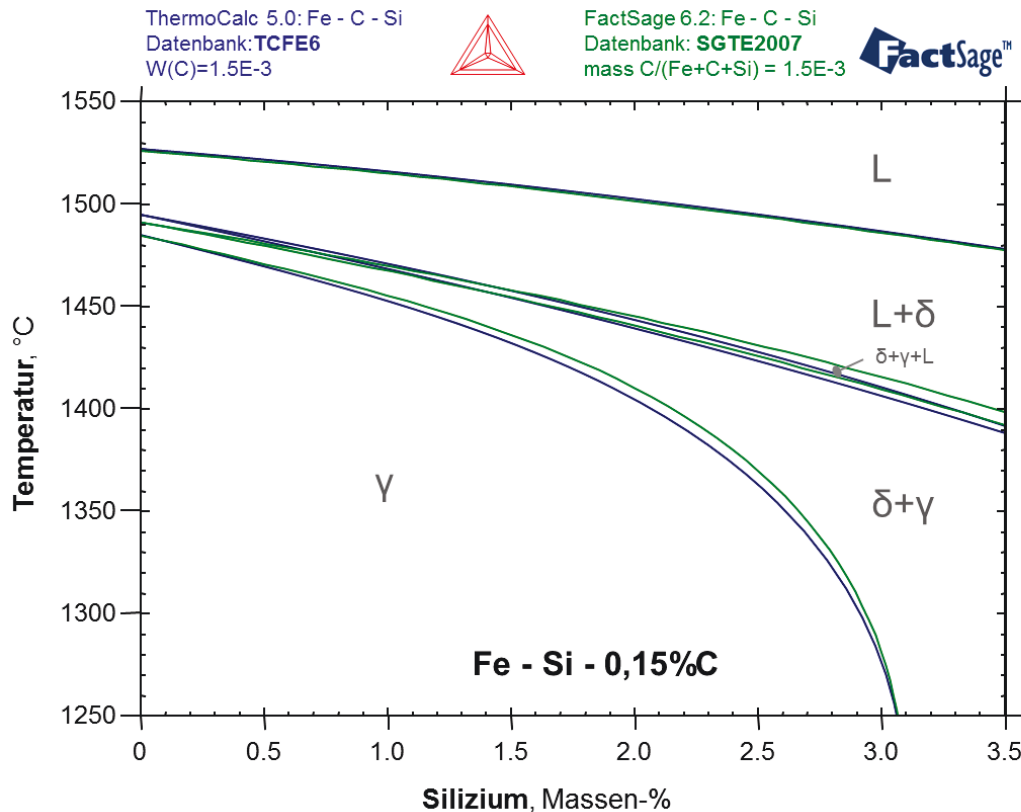


Abb. D-2: Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - C - 1%Si, Vergleich TC / FS.



**Abb. D-3:** Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - Si - 0,15%C, Vergleich TC / FS.

Interpretation: Die mittels TC und FS berechneten pseudobinären Fe - C - 0,5%Si Phasendiagramme in **Abb. D-1** zeigen nur minimale Unterschiede im Bereich der kritischen Punkte  $c_A$  und  $c_B$  auf ( $\sim 0,01\%$ C). Die Liquidustemperatur ist komplett identisch, und die sonstigen Temperaturdifferenzen zwischen TC und FS betragen maximal um die  $5^\circ\text{C}$ . Die Unterschiede bei der Solidustemperatur treten links von  $c_A$  ( $=T_{\delta \rightarrow \delta+L}$ ) und rechts von  $c_B$  ( $=T_{\gamma \rightarrow \gamma+L}$ ) auf. Das System mit Fe - C - 1%Si verhält sich gleich wie das zuvor beschriebene System mit 0,5%Si und ist dargestellt in **Abb. D-2**. Diese aufgezeigten Unterschiede zwischen TC und FS sind dabei zum Teil vergleichbar mit jenen des binären Fe-C Systems, beschrieben im Detail in **Anhang H** und dargestellt in **Abb. H-1**. Weiters kommen zusätzlich kleine Unterschiede im Bereich der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung dazu.

Das pseudobinäre Phasendiagramm Fe - Si - 0,15%C zeigt ebenfalls nur minimale Unterschiede zwischen TC und FS, dargestellt in **Abb. D-3**. Beide Produkte, TC und FS, können somit in den untersuchten Konzentrationsbereichen als vergleichbar angesehen werden, was aufgrund der gleichen Primärquellen auch zu erwarten ist. Aufgrund dieser bereits vorhandenen guten thermodynamischen Daten wurde das ternäre Legierungssystem Fe-C-Si auch zur Methodenentwicklung herangezogen.

### 3.) Chemische Analysen der HFU-Proben / Modelllegierungen

In den folgenden Tabellen sind die chemischen Analysen der HFU-Proben (= der Modelllegierungen) zusammengestellt. Von primärer Bedeutung sind dabei die links angeführten Hauptelemente C und Si. Einziges Spurenelement von Relevanz ist Mn, welches typischerweise in Spuren von 0,02 bis 0,04% auftritt. Weiters ist die Kontrolle des Cu Gehaltes wichtig, da erhöhte Cu Werte auf ein Aufschmelzen der Kupfer-Schleuderkokille hindeuten. Alle anderen Spurenelemente sind aufgrund ihrer geringen Konzentrationen nicht relevant, bzw. bei einer Erhöhung ein Grund die Legierung nochmals herzustellen. In der folgenden Zusammenstellung stehen weiters Notizen zur Herstellung sowie eine Auflistung der verwendeten Einsatzstoffe.

#### Chemische Analyse der HFU-Proben des Systems: Fe - C - 0,5%Si

Analyse: Funkenemissionsspektrometrie am Lehrstuhl für Metallurgie

Herstellung: HFU, Ar-Schutzgasatmosphäre, hochreine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DKV2-Tiegel (je Schmelze ein neuer Tiegel), Abguss per Schleudern in Cu-Kokille (Prallplatte ohne Beschichtung)

Einsatzstoffe: technisches Reineisen (Böhler, Ferro35)  
Fe-4,4%C Tammannofen Vorschmelze aus Ferro35 und hochreinem Graphit (Sigma-Aldrich, ProduktNr: 282863-1KG, Lot Nr: BCBB5882)  
hochreines Siliziumpulver (Sigma-Aldrich, ProduktNr: 21,561-9, Pulver 99% metallisch, Lot Nr: MKAA3150G9)

Hinweis: Die Legierung Y-I(A) wurde gleicher Weise hergestellt und analysiert wie die Legierungen der M-Serie

System Fe-C-Si			Spuren							
Probe:	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu
Y-I(A)	0,038	0,51	0,045	0,003	0,005	0,009	0,000	0,013	0,019	0,007
A-I(C)	0,093	0,49	0,031	0,001	0,002	0,016	0,012	0,014	0,004	0,024
A-II(B)	0,141	0,51	0,029	0,001	0,002	0,016	0,012	0,014	0,005	0,026
A-III(A)	0,254	0,52	0,030	0,001	0,003	0,016	0,012	0,014	0,005	0,026
Mittelwert:		0,51								
Stabw:		0,012								



## Chemische Analyse der HFU-Proben des Systems: Fe - C - 1%Si

**Analyse:** Funkenemissionsspektrometrie (OES) von Dr. Pissenberger (voestalpine Stahl Linz, Prozessanalytik Metallurgie)

**Herstellung:** HFU, Ar-Schutzgasatmosphäre, hochreine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DKV2-Tiegel (je Schmelze ein neuer Tiegel), Abguss per Schleudern in Cu-Kokille (Prallplatte mit BN-Beschichtung)

**Einsatzstoffe:** technisches Reineisen (Böhler, Ferro35)  
 Fe-4,4%C Tammannofen Vorschmelze aus Ferro35 und hochreinem Graphit (Sigma-Aldrich, ProduktNr: 282863-1KG, Lot Nr: BCBB5882)  
 Die Proben **N\_0(B), N-I(A), N-II(A), N-III(A), N-III(B) und N-IV(A)**  
 wurden aus hochreinem Siliziumpulver (Sigma-Aldrich, ProduktNr: 21,561-9, Pulver 99% metallisch, Lot Nr: MKAA3150G9) erschmolzen.  
 Die Proben **N\_0(A), N\_0(C), N-V(A) und N-V(B)**  
 wurden aus hochreinem metallischen Silizium (Alfa Aesar, Silicon lump, 99,9999%, LOT: 61000304) erschmolzen.

System Fe-C-Si			Spuren													
Probe:	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Ti	Sn	Zr	N
N-00(A)	0,031	1,04	0,044	0,002	0,005	0,020	0,010	0,012	0,000	0,007	0,001	0,000	0,001	0,003	0,001	0,0019
N-0(C)	0,046	1,03	0,024	0,002	0,002	0,002	0,011	0,003	0,001	0,007	0,001	0,000	0,001	0,003	0,000	0,0027
N-I(A)	0,084	0,99	0,024	0,002	0,002	0,004	0,011	0,004	0,001	0,008	0,001	0,000	0,001	0,002	0,000	0,0021
N-II(A)	0,109	0,99	0,023	0,002	0,002	0,004	0,011	0,003	0,000	0,033	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,0018
N-III(B)	0,142	0,98	0,023	0,002	0,002	0,004	0,010	0,004	0,000	0,007	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,0020
N-IV(A)	0,256	0,99	0,023	0,002	0,002	0,003	0,011	0,003	0,000	0,007	0,001	0,000	0,001	0,002	0,000	0,001
N-V(A)	0,307	1,02	0,045	0,003	0,004	0,019	0,009	0,011	0,000	0,007	0,001	0,000	0,001	0,002	0,001	0,001
N-V(B)	0,381	1,03	0,042	0,003	0,005	0,019	0,009	0,012	0,000	0,006	0,001	0,000	0,001	0,002	0,000	0,002
Mittelwert:	1,01	0,030	0,002	0,003	0,009	0,010	0,007	0,000	0,010	0,001	0,000	0,001	0,002	0,000	0,002	0,000
Stabw:	0,022	0,011	0,000	0,001	0,008	0,001	0,004	0,000	0,009	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000

## Chemische Analyse der HFU-Proben des Systems: Fe - 0,15%C - hoch Si

**Analyse:** Funkenemissionsspektrometrie (OES) von Dr. Pissenberger (voestalpine Stahl Linz, Prozessanalytik Metallurgie)

**Herstellung:** HFU, Ar-Schutzgasatmosphäre, hochreine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DKV2-Tiegel (je Schmelze ein neuer Tiegel), Abguss per Schleudern in Cu-Kokille (Prallplatte mit BN-Beschichtung)

**Einsatzstoffe:** technisches Reineisen (Böhler, Ferro35)  
 Fe-4,4%C Tammannofen Vorschmelze aus Ferro35 und hochreinem Graphit (Sigma-Aldrich, ProduktNr: 282863-1KG, Lot Nr: BCBB5882)  
 Die Proben **A-II(B) und N-III(B)**  
 wurden aus hochreinem Siliziumpulver (Sigma-Aldrich, ProduktNr: 21,561-9, Pulver 99% metallisch, Lot Nr: MKAA3150G9) erschmolzen.  
 Die Proben **M-I(A), M-II(A), M-III(A), M-IV(A), M-V(A) und M-V(B)**  
 wurden aus hochreinem metallischen Silizium (Alfa Aesar, Silicon lump, 99,9999%, LOT: 61000304) erschmolzen.

System Fe-C-Si			Spuren													
Probe:	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Ti	Sn	Zr	N
A-II(B)	0,141	0,51	0,029	0,001	0,002	0,016	0,012	0,014	0,005	0,026	Hinweis: Analyse dieser Probe nur mit dem LfM-Spektrometer durchgeführt					
N-III(B)	0,142	0,98	0,023	0,002	0,002	0,004	0,010	0,004	0,000	0,007	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,0020
M-I(A)	0,151	1,79	0,022	0,002	0,002	0,001	0,011	0,004	0,000	0,007	0,001	0,000	0,001	-0,002	0,000	0,0021
M-II(A)	0,153	2,20	0,022	0,002	0,002	0,001	0,011	0,003	0,000	0,007	0,001	0,000	0,001	-0,001	0,000	0,0021
M-III(A)	0,150	2,58	0,020	0,002	0,002	0,002	0,011	0,004	0,000	0,007	0,001	0,000	0,001	-0,001	0,000	0,0021
M-IV(A)	0,154	3,00	0,020	0,003	0,002	0,002	0,011	0,004	0,000	0,007	0,001	0,000	0,001	-0,001	0,000	0,0022
M-V(A)	0,145	3,28	0,019	0,003	0,002	0,002	0,011	0,004	0,001	0,007	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,0023
M-V(B)	0,162	3,35	0,038	0,004	0,005	0,019	0,009	0,012	0,000	0,006	0,001	0,001	0,001	-0,001	0,000	0,002
Mittelwert:	0,150	-	0,024	0,003	0,002	0,004	0,010	0,005	0,000	0,007	0,001	0,000	0,001	-0,001	0,000	0,002
Stabw:	0,005	-	0,007	0,001	0,001	0,007	0,001	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000

## 4.) Zusammenstellung und Vergleich der DSC, TC und FS Ergebnisse

### 4.1) Allgemeiner Aufbau der Auswertung und Zusammenstellung

Von jeder Modelllegierung sind in den folgenden Zusammenstellungen alle gemessenen Umwandlungstemperaturen, sowie der Umwandlungstyp im Bezug auf die kritischen Punkte  $c_A$  und  $c_B$  eingetragen. Entsprechend der in **Anhang B, Kapitel 3** beschriebenen Auswertemethodik sind dabei die Temperaturen der fest-fest Umwandlungen (aufgrund des geringen Trägheitseinflusses) aus der Messung direkt bestimmt. Die Temperaturen der fest-flüssig Umwandlungen im Hochtemperaturbereich sind hingegen mittels Korrekturrechnung mit dem Programm NETZSCH DSC/DTA Corrections (v 2006.01) bestimmt.

Umwandlungstemperaturen, die mittels DSC Messung undeutlich zu erkennen sind, sind in grauer Schrift eingetragen. Temperaturen, die hingegen besonders deutlich zu erkennen sind, sind in fetter roter Schrift eingetragen. Wenn Messungen wiederholt werden, wird immer deren Mittelwert für weitere Betrachtungen verwendet. Neben den regulären Messergebnissen (50mg Versuchen) sind bei einem besonderen Interesse an der  $\delta \rightarrow \delta + \gamma \rightarrow \gamma$  Umwandlung so genannte fest-fest Messungen (beschrieben in **Anhang B, Kapitel 1**) ergänzend durchgeführt worden.

kurz Bezeichnung	C Gew.-%	Si Gew.-%	Daten		Typ	$T_{\alpha \rightarrow \beta}$ Start	$T_{\alpha \rightarrow \beta}$ Ende	$T_{\gamma \rightarrow \delta}$ Start	$T_{\gamma \rightarrow \delta}$ Ende	$T_{\delta \rightarrow L+\delta}$	$T_{\gamma \rightarrow L+\gamma}$	$T_{\delta+\gamma \rightarrow L+\delta+\gamma}$ Start	$T_{\delta+\gamma \rightarrow L+\delta+\gamma}$ Start	$T_{\delta+\gamma \rightarrow L+\delta+\gamma}$ Ende	$T_{L+\delta \rightarrow L}$		
			links / rechts von $c_A / c_B$			$\alpha \rightarrow \beta$	$\alpha+\gamma \rightarrow \gamma$	$\gamma \rightarrow \delta$	$\gamma+\delta \rightarrow \delta$	$\delta \rightarrow L+\delta$	$\gamma \rightarrow L+\gamma$	$\delta+\gamma \rightarrow L+\delta+\gamma$	$L+\gamma \rightarrow L+\delta+\gamma$	$L+\delta+\gamma \rightarrow L+\delta$	$L+\delta \rightarrow L$		
N-III(B)	0,14	0,98	LIM	✓	DSC korrr (high.Temp)	peritektisch zwischen $c_A$ und $c_B$	752,9	901,0	1441,4	-	-	-	1470,4	-	1473,4	1512,3	
			LIM		ThermoCalc (TCFE6) +0,024%Mn	zwischen $c_A$ & $c_B$	754,6	907,5	1449,4	-	-	-	1468,9	-	1471,0	1516,0	
			vals		FactSage (SGTE2007) +0,024%Mn	Zwischen $c_A$ & $c_B$	754,6	908,8	1451,8	-	-	-	1468,0	-	1470,0	1515,6	
			Abweichung		$\Delta T$ DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-1,7	-6,5	-8,0	-	-	-	-	1,8	-	2,4	-3,7
					$\Delta T$ DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	-1,7	-7,8	-10,4	-	-	-	-	2,4	-	3,4	-3,3
					$\Delta T$ ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	0,0	-1,3	-2,4	-	-	-	-	0,9	-	1,0	0,4
M-II(A)	0,153	2,201	LIM	✓	DSC korrr (high.Temp)	peritektisch zwischen $c_A$ und $c_B$	780,0	nicht erkennbar	1361,0	-	-	-	1446,0	-	1449,1	1502,4	
				WIEDERHOLUNG		peritektisch zwischen $c_A$ und $c_B$	781,2	nicht erkennbar	1362,0	-	-	-	1442,6	-	1445,7	1500,3	
				Messung FEST-FEST		peritektisch zwischen $c_A$ und $c_B$	781,7	nicht erkennbar	1357,3	-	-	-	1446,5	-	-	-	
				Mittelwert		peritektisch zwischen $c_A$ und $c_B$	781,0	nicht erkennbar	1360,1	-	-	-	1445,0	-	1447,4	1501,4	
			LIM		ThermoCalc (TCFE6) Fe-C-Si + 0,021%Mn	zwischen $c_A$ & $c_B$	784,5	994,9	1394,3	-	-	-	1432,5	-	1437,2	1498,6	
			vals		FactSage (SGTE2007) Fe-C-Si + 0,021%Mn	zwischen $c_A$ & $c_B$	764,4	1000,5	1399,3	-	-	-	1434,4	-	1439,6	1498,2	
			Abweichung		$\Delta T$ DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-3,5	x	-34,2	-	-	-	-	12,5	-	10,2	2,8
					$\Delta T$ DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	16,6	x	-39,2	-	-	-	-	10,6	-	7,8	3,2
					$\Delta T$ ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	20,1	-5,6	-5,0	-	-	-	-	-1,9	-	-2,4	0,4

Unterhalb der gemessenen DSC Umwandlungstemperaturen (DSC) sind die mittels ThermoCalc 5.0 [Datenbank: TCFE6] (TC) und FactSage 6.2 [Datenbank: SGTE2007] (FS) berechneten Gleichgewichts-Temperaturen (stabiles Fe-C System) eingetragen. Die thermodynamischen Berechnungen wurden mit den in **Kapitel 3** angeführten chemischen Analysen durchgeführt, wobei jeweils nur die Hauptelemente C und Si sowie Mn als relevantes Spurenelement verwendet werden. In den weiteren Zeilen wird die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen DSC - TC, DSC - FS sowie TC - FS berechnet, sowie der ermittelte Umwandlungstyp verglichen. In den beiden Zeilen  $\Delta T$  DSC - TC und  $\Delta T$  DSC - FS sind bei der Messung nicht erkannte Umwandlungen als „X“ eingetragen und falsch berechnete Umwandlungen als „xxx“. Weiters werden die Unterschiede zwischen Messung und Berechnung in der Tabelle, wie folgt, angezeigt:

Abweichungen der Berechnung von der Messung mit mehr als 10°C sind rot markiert, mehr als 15°C sind so dargestellt!

Abweichungen der Berechnung von der Messung mit weniger als 5°C sind grün markiert.

Abweichungen bei der Liquidustemperatur sind ab 5°C rot markiert.

## 4.2) System Fe - C - 0,5%Si Zusammenstellung und Vergleich

kurz Bezeichnung	C Gew.-%	Si Gew.-%	Daten	Typ	T <sub>α→β</sub>	T <sub>α→γ</sub>	T <sub>γ→δ</sub>	T <sub>γ→δ</sub>	T <sub>γ→δ</sub>	T <sub>Perit</sub>	T <sub>Perit</sub>	T <sub>Perit</sub>	T <sub>Perit</sub>	T <sub>Perit</sub>	T <sub>Liquid</sub>		
																links / rechts von c <sub>A</sub> / c <sub>B</sub>	α → β
Y-I(A)	0,038	0,51	✓	DSC korr (high.Temp)	745,0	929,0	1399,5	1430,7	1511,5	-	-	-	-	-	1528,8		
			links von c <sub>A</sub>														
			ThermoCalc [TCFE6] +0,03%Mn	744,6	927,2	1400,0	1431,9	1511,3	-	-	-	-	-	-	-	1529,5	
			FactSage [SGTE2007] +0,03%Mn	733,9	930,4	1397,5	1432,4	1508,9	-	-	-	-	-	-	-	1529,6	
			Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]	0,4	1,8	-0,5	-1,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-0,7
			ΔT DSC - FS [SGTE2007]	11,1	-1,4	2,0	-1,7	2,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,8
			ΔT ThermoCalc - FactSage	10,7	-3,2	2,5	-0,5	2,4	-	-	-	-	-	-	-0,1		
Achtung: LfM-Spektro (allererste Versuche) + LECO Nachanalyse des Kohlenstoffgehaltes																	
A-I(C)	0,093	0,49	✓	DSC korr (high.Temp)	739,6	897,7	1442,0	-	-	-	1488,0	-	-	-	1522,4		
			peritektisch zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>														
			ThermoCalc [TCFE6] +0,03%Mn	744,9	899,6	1438,5	1482,3	1482,9	-	-	-	-	-	-	-	1525,5	
			FactSage [SGTE2007] +0,03%Mn	732,7	900,3	1438,5	-	-	1480,3	-	-	-	-	-	-	1525,3	
			Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]	-5,3	-1,9	3,5	-	xxx	-	-	-	-	-	-	-	-3,1
			ΔT DSC - FS [SGTE2007]	6,9	-2,5	3,5	-	-	7,7	-	-	-	-	-	-	-	-2,9
			ΔT ThermoCalc - FactSage	12,2	-0,6	0,0	-	xxx	-	-	-	-	-	-	0,2		
Achtung: LfM-Spektro (allererste Versuche)																	
A-II(B)	0,14	0,51	✓	DSC korr (high.Temp)	739,6	878,4	1473,7	-	-	-	1485,5	-	-	-	1519,2		
			peritektisch zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>														
			ThermoCalc [TCFE6] +0,03%Mn	745,2	881,7	1464,2	-	-	1481,4	-	-	-	-	-	-	1521,4	
			FactSage [SGTE2007] +0,03%Mn	745,3	881,4	1466,2	-	-	1479,3	-	-	-	-	-	-	1521,1	
			Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]	-5,6	-3,3	9,5	-	-	4,1	-	-	-	-	-	-	-2,2
			ΔT DSC - FS [SGTE2007]	-5,7	-3,0	7,5	-	-	6,2	-	-	-	-	-	-	-	-1,9
			ΔT ThermoCalc - FactSage	-0,1	0,3	-2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3		
Achtung: LfM-Spektro (allererste Versuche)																	
A-III(A)	0,25	0,52	✓	DSC korr (high.Temp)	740,9	839,1	-	-	-	-	1472,5	-	-	-	1512,3		
			rechts von c <sub>B</sub>														
			ThermoCalc [TCFE6] +0,03%Mn	745,4	842,9	-	-	-	1464,0	-	-	-	-	-	-	1512,2	
			FactSage [SGTE2007] +0,03%Mn	745,5	843,3	-	-	-	1459,1	-	-	-	-	-	-	1511,6	
			Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]	-4,5	-3,8	-	-	-	8,5	-	-	-	-	-	-	0,1
			ΔT DSC - FS [SGTE2007]	-4,6	-4,1	-	-	-	13,4	-	-	-	-	-	-	-	0,7
			ΔT ThermoCalc - FactSage	-0,1	-0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6		

sehr deutlich zu erkennen!

### 4.3) System Fe - C - 1%Si Zusammenstellung und Vergleich

kurz Bezeichnung	C Gew.-%	Si Gew.-%	Daten	Typ	T <sub>(α→γ)</sub>		T <sub>(γ→δ)</sub>		T <sub>(δ→ε)</sub>		T <sub>(ε→L)</sub>		T <sub>(L→L<sub>δ</sub>)</sub>						
					Start	Ende	Start	Ende	Start	Ende	Start	Ende	Start	Ende	Start	Ende			
links / rechts von c <sub>A</sub> / c <sub>B</sub>					α → γ	γ → δ	δ → ε	ε → L	L → L <sub>δ</sub>	γ → δ	δ → ε	L → L <sub>δ</sub>	L <sub>δ</sub> → L						
N-00(A)	0,031	1,04	LfM	✓ DSC <small>korr (high-Temp)</small>	links von c <sub>A</sub>	753,1	974,5	1365,4	1402,9	1508,4	-	-	-	-	1525,3				
			WIEDERHOLUNG	links von c <sub>A</sub>	752,1	977,5	1361,1	1400,7	1509,3	-	-	-	-	-	-	1528,2			
			Mittelwert	links von c <sub>A</sub>	752,6	976,0	1363,3	1401,8	1508,9	-	-	-	-	-	-	1526,8			
			LfM	ThermoCalc [TCFE6] +0,024%/Mh	754,9	975,6	1364,2	1402,6	1504,2	-	-	-	-	-	-	1524,0			
			vals	FactSage [SGTE2007] +0,024%/Mh	742,1	981,1	1358,5	1403,6	1502,5	-	-	-	-	-	-	1524,2			
			Abweichung	AT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-2,3	0,4	-1,0	-0,8	4,6	-	-	-	-	-	-	2,8		
				AT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	10,5	-5,1	4,8	-1,7	6,3	-	-	-	-	-	-	2,5		
				AT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	12,8	-5,5	5,7	-1,0	1,7	-	-	-	-	-	-	-0,2		
			N-0(C)	0,046	1,03	LfM	✓ DSC <small>korr (high-Temp)</small>	links von c <sub>A</sub>	752,0	961,8	1371,4	1423,2	1497,6	-	-	-	-	1521,6	
						ThermoCalc [TCFE6] +0,024%/Mh	755,6	965,1	1377,9	1422,4	1496,5	-	-	-	-	-	-	1523,1	
vals	FactSage [SGTE2007] +0,024%/Mh	755,6				960,7	1384,3	1437,7	1487,5	-	-	-	-	-	-	1522,3			
Abweichung	AT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓				-3,6	-3,3	-6,5	0,8	1,1	-	-	-	-	-	-	-1,5		
	AT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓				-3,6	1,1	-12,9	-14,5	10,1	-	-	-	-	-	-	-0,7		
	AT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓				0,0	4,4	-6,4	-15,3	9,0	-	-	-	-	-	-	0,8		
N-I(A)	0,08	0,99				LfM	✓ DSC <small>korr (high-Temp)</small>	links von c <sub>A</sub>	753,0	929,3	1406,5	1460,6	1481,1	-	-	-	-	1519,3	
						ThermoCalc [TCFE6] +0,024%/Mh	754,8	937,8	1411,2	1461,4	1476,1	-	-	-	-	-	-	1520,6	
						vals	FactSage [SGTE2007] +0,024%/Mh	754,9	939,8	1410,8	1467,8	1469,7	-	-	-	-	-	-	1520,3
						Abweichung	AT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-1,8	-8,5	-4,7	-0,8	5,0	-	-	-	-	-	-
			AT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	-1,9		-10,5	-4,3	-7,2	11,4	-	-	-	-	-	-	-1,0		
			AT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	-0,1		-2,0	0,4	-6,4	6,4	-	-	-	-	-	-	0,3		
			N-II(A)	0,11	0,99	LfM	✓ DSC <small>korr (high-Temp)</small>	peritektisch zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	752,9	920,9	1422,2	-	-	-	-	-	-	1475,5	
						ThermoCalc [TCFE6] +0,024%/Mh	754,8	924,3	1428,7	-	-	-	-	-	-	-	-	1470,1	
						vals	FactSage [SGTE2007] +0,024%/Mh	754,8	925,7	1429,6	-	-	-	-	-	-	-	-	1469,3
						Abweichung	AT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-1,9	-3,4	-6,5	-	-	-	-	-	-	-	-
AT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	-1,9					-4,8	-7,4	-	-	-	-	-	-	-	-	6,2		
AT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	0,0					-1,4	-0,9	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8		

kurz-Bezeichnung	C Gew.-%	Si Gew.-%	Daten	Typ	T <sub>0→y</sub> Start	T <sub>0→y</sub> Ende	T <sub>y→δ</sub> Start	T <sub>y→δ</sub> Ende	T <sub>Solid</sub>	T <sub>Solid</sub>	T <sub>Perit</sub> Start	T <sub>Perit</sub> Start	T <sub>Perit</sub> Ende
			links / rechts von c <sub>A</sub> / c <sub>B</sub>		a → a+y	a+y → y	y → y+δ	y+δ → δ	y → L+y	δ → L+δ	δ+y → L+δ+y	L+y → L+δ+y	L+δ+y → L+δ
N-III(B)	0,14	0,98	✓	DSC	peritektisch zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	752,9	901,0	1441,4	-	-	1470,4	-	1473,4
			LfM	ThermoCalc [TCFE6] +0,024%/Min	zwischen c <sub>A</sub> & c <sub>B</sub>	754,6	907,5	1449,4	-	-	1468,9	-	1471,0
			vals	FactSage [SGTE2007] +0,024%/Min	zwischen c <sub>A</sub> & c <sub>B</sub>	754,6	908,8	1451,8	-	-	1468,0	-	1470,0
			Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-1,7	-6,5	-8,0	-	-	1,5	-	2,4
				ΔT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	-1,7	-7,8	-10,4	-	-	2,4	-	3,4
				ΔT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	0,0	-1,3	-2,4	-	-	0,9	-	1,0
N-IV(A)	0,26	0,99	✓	DSC	rechts von c <sub>B</sub>	752,0	857,5	-	-	1457,5	-	1473,8	1476,9
			LfM	WIEDERHOLUNG	rechts von c <sub>B</sub>	-	-	-	-	1457,7	-	1474,4	1475,1
			Mittelwert	rechts von c <sub>B</sub>	752,0	857,5	-	-	1457,6	-	1474,1	1476,0	
			LfM	ThermoCalc [TCFE6] +0,024%/Min	rechts von c <sub>B</sub>	754,8	863,3	-	-	1450,0	-	1470,2	1472,8
			vals	FactSage [SGTE2007] +0,024%/Min	rechts von c <sub>B</sub>	754,8	864,1	-	-	1447,2	-	1469,2	1471,3
			Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-2,8	-5,8	-	-	7,6	-	3,9	3,2
ΔT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	-2,8		-6,6	-	-	10,4	-	4,9	4,7			
ΔT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	0,0		-0,8	-	-	2,8	-	1,0	1,5			
N-V(A)	0,31	1,02	✓	DSC	rechts von c <sub>B</sub>	755,2	nicht erkennbar	-	-	1442,2	-	1474,5	1475,5
			LfM	WIEDERHOLUNG	rechts von c <sub>B</sub>	-	nicht erkennbar	-	-	1442,6	-	1473,6	1473,9
			Mittelwert	rechts von c <sub>B</sub>	755,2	nicht erkennbar	-	-	1442,4	-	1474,1	1474,7	
			LfM	ThermoCalc [TCFE6] +0,024%/Min	rechts von c <sub>B</sub>	754,5	847,5	-	-	1438,1	-	1470,9	1473,0
			vals	FactSage [SGTE2007] +0,024%/Min	rechts von c <sub>B</sub>	742,5	849,4	-	-	1435,5	-	1469,6	1471,3
			Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	0,7	-	-	-	4,3	-	3,1	1,7
ΔT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	12,7		-	-	-	6,9	-	4,5	3,4			
ΔT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	12,0		-1,9	-	-	2,6	-	1,3	1,7			
N-V(B)	0,38	1,03	✓	DSC	rechts von c <sub>B</sub>	755,0	nicht erkennbar	-	-	1432,0	-	1475,2	1475,7
			LfM	WIEDERHOLUNG	rechts von c <sub>B</sub>	-	nicht erkennbar	-	-	1433,7	-	1474,7	1475,6
			Mittelwert	rechts von c <sub>B</sub>	755,0	nicht erkennbar	-	-	1432,9	-	1475,0	1475,7	
			LfM	ThermoCalc [TCFE6] +0,024%/Min	rechts von c <sub>B</sub>	754,9	826,8	-	-	1422,6	-	1472,5	1474,0
			vals	FactSage [SGTE2007] +0,024%/Min	rechts von c <sub>B</sub>	742,9	828,5	-	-	1419,5	-	1470,7	1471,9

#### 4.4) System Fe - hoch Si - 0,15%C Zusammenstellung und Vergleich

kurz- Bezeich- nung	C Gew.-%	Si Gew.-%	Daten	Typ	Curie	T <sub>α→γ</sub>	T <sub>α+γ</sub>	T <sub>γ→δ</sub>	T <sub>γ+δ</sub>	T <sub>δ→L</sub>	T <sub>δ+γ→L+δ</sub>	T <sub>Perit</sub>	T <sub>Perit</sub>	T <sub>Liquid</sub>			
						Start α→γ	Ende α+γ	Start γ→δ	Ende γ+δ	Start δ→L	Ende δ+γ→L+δ	Start L+δ+γ→L+δ	Ende L+δ→L				
A-II(B)	0,141	0,514	LFM	✓	DSC (korrigiert (high Temp)) peritektisch zwischen C <sub>A</sub> und C <sub>B</sub>	nicht erkennbar	739,6	-	1473,7	-	-	-	1487,3	1519,2			
			LFM	ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-Si + 0,03%Mn	zwischen C <sub>A</sub> & C <sub>B</sub>	-	745,2	881,7	1464,2	-	-	-	1481,4	1482,6	1521,4		
			vals	FactSage [SGTE2007] Fe-C-Si + 0,03%Mn	zwischen C <sub>A</sub> & C <sub>B</sub>	-	745,3	881,4	1466,2	-	-	-	1479,3	1480,3	1521,1		
			Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-	-5,6	-	9,5	-	-	-	-	4,1	-	4,7	-2,2
				ΔT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	-	-5,7	-	7,5	-	-	-	-	6,2	-	7,0	-1,9
				ΔT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	-	-0,1	0,3	-2,0	-	-	-	-	2,1	-	2,3	0,3
			N-III(B)	0,142	0,980	LFM	✓	DSC (korrigiert (high Temp)) peritektisch zwischen C <sub>A</sub> und C <sub>B</sub>	nicht erkennbar	751,7	900,0	1442,9	-	-	-	1474,8	1513,2
LFM	ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-Si + 0,024%Mn	zwischen C <sub>A</sub> & C <sub>B</sub>				-	754,6	907,5	1449,4	-	-	-	1468,9	1471,0	1516,0		
vals	FactSage [SGTE2007] Fe-C-Si + 0,024%Mn	zwischen C <sub>A</sub> & C <sub>B</sub>				-	754,6	908,8	1451,8	-	-	-	1468,0	1470,0	1515,6		
Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓				-	-2,9	-7,5	-6,5	-	-	-	-	4,2	-	3,8	-2,8
	ΔT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓				-	-2,9	-8,8	-8,9	-	-	-	-	5,1	-	4,8	-2,4
	ΔT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓				-	0,0	-1,3	-2,4	-	-	-	-	0,9	-	1,0	0,4
M-I(A)	0,151	1,792				LFM	✓	DSC (korrigiert (high Temp)) WIEDERHOLUNG Mittelwert peritektisch zwischen C <sub>A</sub> und C <sub>B</sub>	757,5 758,2 757,9	770,3 771,4 770,9	1392,9 1398,5 1395,7	nicht erkennbar nicht erkennbar nicht erkennbar	-	-	-	1456,1 1456,2 1456,2	1460,7 1461,2 1461,0
			LFM	ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-Si + 0,021%Mn	zwischen C <sub>A</sub> & C <sub>B</sub>	-	773,5	959,1	1419,0	-	-	-	1445,2	-	1449,4	1504,7	
			vals	FactSage [SGTE2007] Fe-C-Si + 0,021%Mn	zwischen C <sub>A</sub> & C <sub>B</sub>	-	756,1	963,4	1422,8	-	-	-	1450,5	-	1450,5	1504,4	
			Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-	-2,7	x	-23,3	-	-	-	-	11,0	-	11,6	2,5
				ΔT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	-	14,7	x	-27,1	-	-	-	-	5,7	-	10,5	2,8
				ΔT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	-	17,4	-4,3	-3,8	-	-	-	-	-5,3	-	-1,1	0,4

kurz Bezeichnung	C Gew.-%	Si Gew.-%	Daten	Typ	Curie	T <sub>α→γ</sub>	T <sub>γ→δ</sub>	T <sub>δ→ε</sub>	T <sub>ε→ζ</sub>	T <sub>ζ→η</sub>	T <sub>η→θ</sub>	T <sub>θ→ι</sub>	T <sub>ι→κ</sub>	T <sub>κ→λ</sub>	T <sub>λ→μ</sub>	T <sub>μ→ν</sub>	T <sub>ν→ξ</sub>	T <sub>ξ→ο</sub>	
			links / rechts von C <sub>1</sub> / C <sub>2</sub>																

M-III(A)	0,153	2,201	✓	DSC	peritektisch zwischen C <sub>1</sub> und C <sub>2</sub>	754,1	780,0	nicht erkennbar	1361,0	-	-	-	-	-	-	1446,0	-	1449,1	1502,4		
				WIEDERHOLUNG	peritektisch zwischen C <sub>1</sub> und C <sub>2</sub>	752,1	781,2	nicht erkennbar	1362,0	-	-	-	-	-	-	-	-	1442,6	-	1445,7	1500,3
				Messung FEST-FEST	peritektisch zwischen C <sub>1</sub> und C <sub>2</sub>	757,3	781,7	nicht erkennbar	1357,3	-	-	-	-	-	-	-	-	1446,5	-	-	-
				Mittelwert	peritektisch zwischen C <sub>1</sub> und C <sub>2</sub>	754,5	781,0	nicht erkennbar	1360,1	-	-	-	-	-	-	-	-	1445,0	-	1447,4	1501,4
				ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-Si + 0,021% Mn	Zwischen C <sub>1</sub> & C <sub>2</sub>	-	784,5	994,9	1394,3	-	-	-	-	-	-	-	-	1432,5	-	1437,2	1498,6
				FactSage [SGTE2007] Fe-C-Si + 0,021% Mn	Zwischen C <sub>1</sub> & C <sub>2</sub>	-	764,4	1000,5	1399,3	-	-	-	-	-	-	-	-	1434,4	-	1439,6	1498,2
				Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]	-	-3,5	x	-34,2	-	-	-	-	-	-	-	-	12,5	-	10,2	2,8
					ΔT DSC - FS [SGTE2007]	-	16,6	x	-39,2	-	-	-	-	-	-	-	-	10,6	-	7,8	3,2
					ΔT ThermoCalc - FactSage	-	20,1	-5,6	-5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-1,9	-	-2,4	0,4

M-III(A)	0,150	2,582	✓	DSC	peritektisch zwischen C <sub>1</sub> und C <sub>2</sub>	749,6	791,2	nicht erkennbar	1340,9	-	-	-	-	-	-	1432,4	-	1435,8	1495,8		
				Messung FEST-FEST	peritektisch zwischen C <sub>1</sub> und C <sub>2</sub>	754,0	791,8	nicht erkennbar	1335,2	-	-	-	-	-	-	-	1433,1	-	-	-	
				Mittelwert	peritektisch zwischen C <sub>1</sub> und C <sub>2</sub>	751,8	791,5	nicht erkennbar	1338,1	-	-	-	-	-	-	-	1432,8	-	1435,8	1495,8	
				ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-Si + 0,021% Mn	Zwischen C <sub>1</sub> & C <sub>2</sub>	-	795,8	1044,1	1355,8	-	-	-	-	-	-	-	-	1420,2	-	1424,8	1493,0
				FactSage [SGTE2007] Fe-C-Si + 0,021% Mn	Zwischen C <sub>1</sub> & C <sub>2</sub>	-	772,5	1052,2	1360,3	-	-	-	-	-	-	-	-	1422,9	-	1428,5	1492,6
				Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]	-	-4,3	x	-17,7	-	-	-	-	-	-	-	-	12,6	-	11,0	2,8
					ΔT DSC - FS [SGTE2007]	-	19,0	x	-22,2	-	-	-	-	-	-	-	-	9,8	-	7,3	3,2
					ΔT ThermoCalc - FactSage	-	23,3	-8,1	-4,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-2,7	-	-3,7	0,4

M-IV(A)	0,154	3,003	✓	DSC	peritektisch zwischen C <sub>1</sub> und C <sub>2</sub>	743,9	819,0	nicht erkennbar	1290,6	-	-	-	-	-	-	1420,0	-	1423,5	1490,2		
				Messung A FEST-FEST	peritektisch zwischen C <sub>1</sub> und C <sub>2</sub>	748,6	821,8	nicht erkennbar	1292,7	-	-	-	-	-	-	-	1422,0	-	-	-	
				Messung B FEST-FEST	peritektisch zwischen C <sub>1</sub> und C <sub>2</sub>	748,6	821,2	nicht erkennbar	1295,2	-	-	-	-	-	-	-	1422,3	-	-	-	
				Mittelwert	peritektisch zwischen C <sub>1</sub> und C <sub>2</sub>	746,3	820,4	nicht erkennbar	1292,8	-	-	-	-	-	-	-	1421,4	-	1423,5	1490,2	
				ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-Si + 0,021% Mn	Zwischen C <sub>1</sub> & C <sub>2</sub>	-	809,6	1122,5	1290,4	-	-	-	-	-	-	-	-	1405,4	-	1410,3	1485,7
				FactSage [SGTE2007] Fe-C-Si + 0,021% Mn	Zwischen C <sub>1</sub> & C <sub>2</sub>	-	782,0	1136,3	1292,6	-	-	-	-	-	-	-	-	1408,9	-	1415,3	1485,3
				Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]	-	10,8	x	2,4	-	-	-	-	-	-	-	-	16,0	-	13,2	4,5
					ΔT DSC - FS [SGTE2007]	-	38,4	x	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	12,5	-	8,2	4,9
					ΔT ThermoCalc - FactSage	-	27,6	-13,8	-2,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-3,5	-	-5,0	0,4

kurz Bezeichnung	C Gew.-%	Si Gew.-%	Daten	Typ	Curie	T <sub>α→γ</sub>		T <sub>γ→δ</sub>		T <sub>Solid</sub>	T <sub>Solid</sub>	T <sub>Perit</sub>		T <sub>Liquid</sub>			
						Start α→γ	Ende α→γ	Start γ→δ	Ende γ→δ			Start γ→δ	Ende γ→δ		Start L+γ → L+δ+γ	Ende L+δ+γ → L+δ	
M-V(A)	0,145	3,280	links / rechts von c <sub>A</sub> / c <sub>B</sub>														
			LiM	✓	DSC korr (high Temp)	peritektisch zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	741,2	834,4	-	-	-	-	1409,6	-	1412,3	1486,1	
					WIEDERHOLUNG	peritektisch zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	-	-	-	-	-	-	1409,6	-	1412,9	1486,8	
					Mittelwert	peritektisch zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	741,2	834,4	-	-	-	-	1409,6	-	1412,6	1486,5	
			LiM		ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-Si + 0.021%/Mh	zwischen c <sub>A</sub> & c <sub>B</sub>	-	819,4	-	-	-	-	1396,2	-	1399,7	1481,8	
			vals		FactSage [SGTE2007] Fe-C-Si + 0.021%/Mh	zwischen c <sub>A</sub> & c <sub>B</sub>	-	788,4	-	-	-	-	1400,1	-	1405,8	1481,4	
			Abweichung			ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-	15,0	-	-	-	-	13,4	-	12,9	4,7
						ΔT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	-	46,0	-	-	-	-	9,5	-	6,8	5,0
						ΔT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	-	31,0	-	-	-	-	-3,9	-	-6,1	0,4
			M-V(B)	0,162	3,351	links / rechts von c <sub>A</sub> / c <sub>B</sub>											
LiM	✓	DSC korr (high Temp)				peritektisch zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	739,6	834,1	nicht erkennbar	nicht erkennbar	-	-	1408,6	-	1414,2	1486,1	
		ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-Si + 0.021%/Mh				zwischen c <sub>A</sub> & c <sub>B</sub>	-	821,3	-	-	-	-	1392,3	-	1397,9	1478,9	
vals		FactSage [SGTE2007] Fe-C-Si + 0.021%/Mh				zwischen c <sub>A</sub> & c <sub>B</sub>	-	790,2	-	-	-	-	1396,3	-	1403,8	1478,6	
Abweichung						ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-	12,8	-	-	-	-	16,3	-	16,3	7,2
						ΔT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	-	43,9	-	-	-	-	12,3	-	10,4	7,5
						ΔT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	-	31,1	-	-	-	-	-4,0	-	-5,9	0,3

Probenqualität –

Probenqualität –



## 5.) Auswertung und Interpretation

### 5.1) System Fe - C - 0,5%Si Auswertung und Interpretation

Alle gemessenen Umwandlungstemperaturen der Modelllegierungen des pseudobinären Systems Fe - C - 0,5%Si sind mit der jeweiligen chemischen Analyse sowie dem Umwandlungstyp in **Tabelle D-2** zusammengestellt. Diese aufbereiteten Messdaten können so direkt für die Datenbankoptimierung, z.B. mittels FactSage-OptiSage herangezogen werden.

DSC - Messdaten	Legierung	Y-I(A)	A-I(C)	A-II(B)	A-III(A)
	Kohlenstoff	0,04	0,09	0,14	0,25
	Silizium	0,51	0,49	0,51	0,52
	Lage	links von cA	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	rechts von cB
	$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$	1399,5	1442,0	1473,7	-
	$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Ende}}$	1430,7	-	-	-
	$T_{\text{Solidus}}^{\delta}$	1511,5	-	-	-
	$T_{\text{Solidus}}^{\gamma}$	-	-	-	1472,5
	$T_{\text{Perit.}}^{\text{Start}}$	-	1488,0	1485,5	1486,1
	$T_{\text{Perit.}}^{\text{Ende}}$	-	1490,3	1487,3	1486,5
$T_{\text{Liquidus}}$	1528,8	1522,4	1519,2	1512,3	

**Tabelle D-2:** DSC-Messdaten des pseudobinären Systems Fe - C - 0,5%Si.

**Tabelle D-3** ist eine Zusammenstellung der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen den DSC Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007], wie in den Tabellen in **Kapitel 4** berechnet. Diese Zusammenstellung ermöglicht auf einen Blick Legierungsbereiche zu erkennen, welche bei den thermodynamischen Berechnungen nur unzureichend, bzw. falsch beschrieben werden. So wird z.B. bei der Legierung A-I(C) das peritektische Umwandlungsverhalten mit ThermoCalc 5.0 [Datenbank: TCFE6] falsch berechnet (= „xxx“). FactSage 6.2 [Datenbank: SGTE2007] hingegen berechnet die Solidustemperatur der Legierung A-III(A) um 13,4°C zu tief. Die Liquidustemperatur wird bei allen Legierungen von beiden Programmen TC [TCFE6] und FS [SGTE2007] gleich gut berechnet.

Die vier Legierungen des pseudobinären Systems Fe - C - 0,5%Si waren reine Vorversuche zum Beginn der Methodenentwicklung. Der Anspruch, das Phasendiagramm neu zu bestimmen, bestand nicht. Daher wurden auch keine weiteren Modelllegierungen in diesem System platziert, zumal auch die Unterschiede zwischen den DSC-Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007] klein sind (= im Durchschnitt unter 5°C).

<b>Abweichungen</b>	<b>Legierung</b>		<b>Y-I(A)</b>	<b>A-I(C)</b>	<b>A-II(B)</b>	<b>A-III(A)</b>
	<b>Legierung</b>	<b>Kohlenstoff</b>	<b>0,04</b>	<b>0,09</b>	<b>0,14</b>	<b>0,25</b>
		<b>Silizium</b>	<b>0,49</b>	<b>0,49</b>	<b>0,51</b>	<b>0,52</b>
		<b>Lage</b>	links von cA	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	rechts von cB
	$T_{Y \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	<b>-0,5</b>	<b>3,5</b>	9,5	-
		$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	<b>2,0</b>	<b>3,5</b>	7,5	-
	$T_{Y \rightarrow \delta}^{\text{Ende}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	<b>-1,2</b>	-	-	-
		$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	<b>-1,7</b>	-	-	-
	$T_{\text{Solidus}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	<b>0,2</b>	<b>xxx</b>	-	8,5
		$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	<b>2,6</b>	-	-	<b>13,4</b>
	$T_{\text{Perit.}}^{\text{Start}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-	<b>xxx</b>	<b>4,1</b>	<b>3,9</b>
		$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	-	7,7	6,2	6,2
	$T_{\text{Liquidus}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	<b>-0,7</b>	<b>-3,1</b>	<b>-2,2</b>	<b>0,1</b>
		$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	<b>-0,8</b>	<b>-2,9</b>	<b>-1,9</b>	<b>0,7</b>

**Tabelle D-3:** Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  zwischen den DSC-Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007].

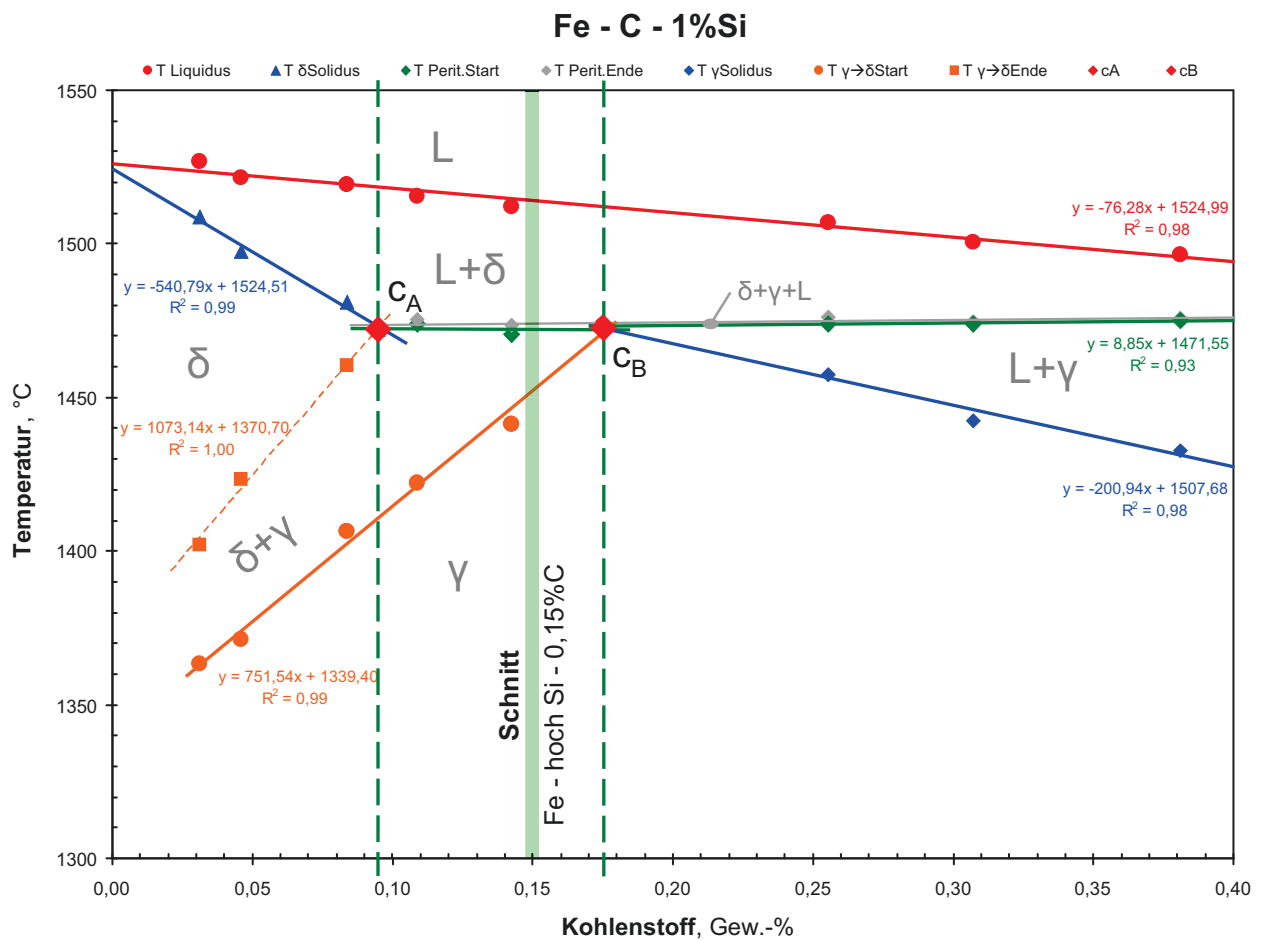
## 5.2) System Fe - C - 1%Si Auswertung und Interpretation

**Tabelle D-4** ist eine umfassende Zusammenstellung der Messergebnisse von acht Modelllegierungen des pseudobinären Systems Fe - C - 1%Si. Diese gezielte Zusammenstellung von Modellegierungen erlaubt es, das pseudobinäre Phasendiagramm Fe - C - 1%Si vollständig neu zu konstruieren, dargestellt in **Abb. D-4**.

<b>DSC - Messdaten</b>	<b>Legierung</b>	<b>N-0(A)</b>	<b>N-0(C)</b>	<b>N-I(A)</b>	<b>cA</b>	<b>N-II(A)</b>	<b>N-III(B)</b>	<b>cB</b>	<b>N-IV(A)</b>	<b>N-V(A)</b>	<b>N-V(B)</b>
	<b>Kohlenstoff</b>	<b>0,03</b>	<b>0,05</b>	<b>0,08</b>	<b>0,095</b>	<b>0,11</b>	<b>0,14</b>	<b>0,175</b>	<b>0,26</b>	<b>0,31</b>	<b>0,38</b>
	<b>Silizium</b>	<b>1,04</b>	<b>1,03</b>	<b>0,99</b>	<b>1,01</b>	<b>0,99</b>	<b>0,98</b>	<b>1,01</b>	<b>0,99</b>	<b>1,02</b>	<b>1,03</b>
	<b>Lage</b>	links von cA	links von cA	links von cA	cA ermittelt	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	cB ermittelt	rechts von cB	rechts von cB	rechts von cB
	$T_{Y \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$	<b>1363,3</b>	<b>1371,4</b>	<b>1406,5</b>		<b>1422,2</b>	<b>1441,4</b>	<b>1473,0</b>	-	-	-
	$T_{Y \rightarrow \delta}^{\text{Ende}}$	<b>1401,8</b>	<b>1423,2</b>	<b>1460,6</b>	<b>1472,0</b>	-	-		-	-	-
	$T_{\text{Solidus}}^{\delta}$	<b>1508,9</b>	<b>1497,6</b>	<b>1481,1</b>	<b>1472,0</b>	-	-		-	-	-
	$T_{\text{Solidus}}^Y$	-	-	-		-	-	<b>1473,0</b>	<b>1457,6</b>	<b>1442,4</b>	<b>1432,9</b>
	$T_{\text{Perit.}}^{\text{Start}}$	-	-	-	<b>1472,0</b>	<b>1473,8</b>	<b>1470,4</b>	<b>1473,0</b>	<b>1474,1</b>	<b>1474,1</b>	<b>1475,0</b>
	$T_{\text{Perit.}}^{\text{Ende}}$	-	-	-	<b>1472,0</b>	<b>1475,5</b>	<b>1473,4</b>		<b>1476,0</b>	<b>1474,7</b>	<b>1475,7</b>
	$T_{\text{Liquidus}}$	<b>1526,8</b>	<b>1521,6</b>	<b>1519,3</b>		<b>1515,7</b>	<b>1512,3</b>		<b>1506,8</b>	<b>1500,4</b>	<b>1496,5</b>

**Tabelle D-4:** DSC-Messdaten des pseudobinären Systems Fe - C - 1%Si.

Die Neukonstruktion des Phasendiagramms erfolgt primär durch einfache Regressionsgeraden, (bzw. bei Bedarf mit Regressionspolynoms 2ten Grades). Durch das Verlängern und Einschneiden der Regressionslinien können die kritischen Punkte  $c_A$  und  $c_B$  bestimmt werden, wobei diese Punkte dann selbst ein Teil der Regressionslinie sind. Die Bestimmung der kritischen Punkte  $c_A$  und  $c_B$  erfolgt durch die Optimierung deren Lage (= Kohlenstoffgehalt und Temperatur). Als Zielgröße ist die Korrelation  $R^2$  aller Regressionsgeraden jeweils zu maximieren (Max = 1).



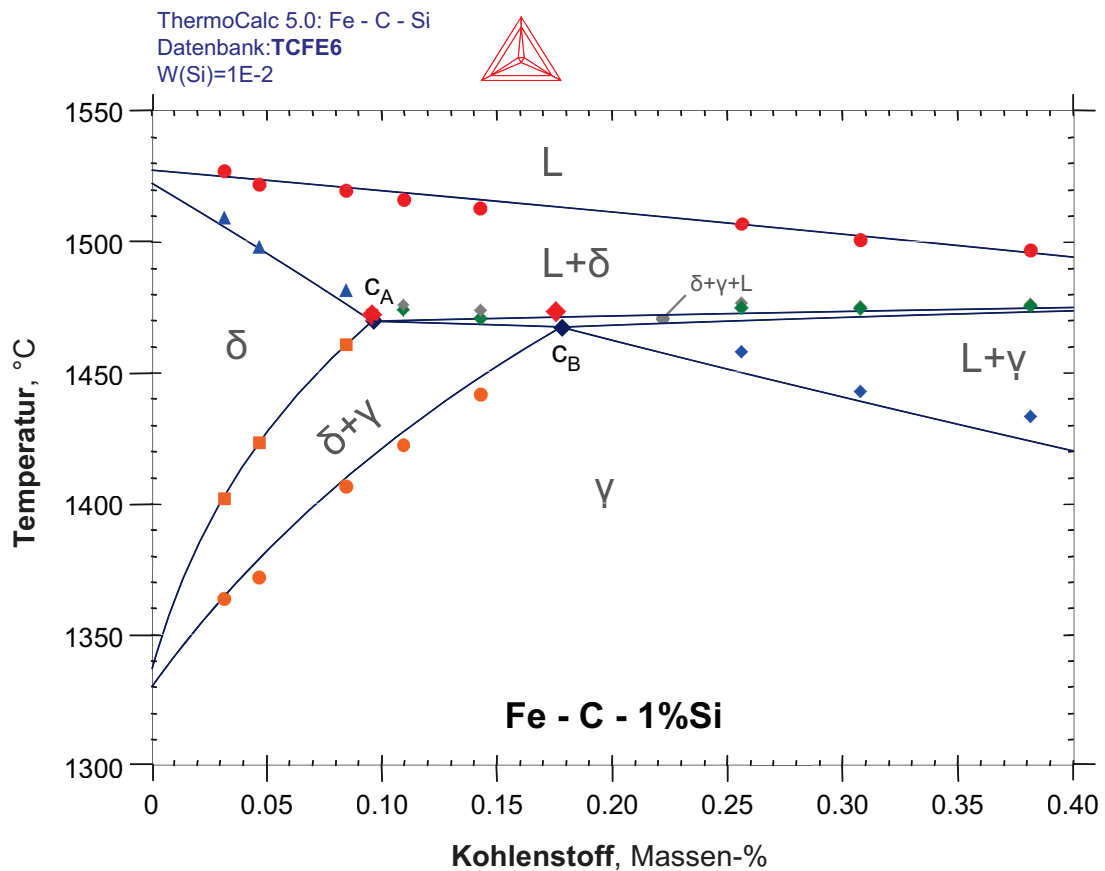
**Abb. D-4:** Neu konstruiertes pseudobinäres Phasendiagramm Fe - C - 1%Si.

**Tabelle D-5** ist eine Zusammenstellung der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen den DSC Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007] der jeweiligen Legierungen. Dabei ist zu erkennen, dass die Solidustemperaturen mit FS [SGTE2007] im Durchschnitt um  $-9,8^\circ\text{C}$  zu tief berechnet und bei höheren Kohlenstoffgehalten rechts von  $c_B$  auch mit TC [TCFE6] etwas zu tief berechnet wird. Die Liquidustemperatur wird bei allen Legierungen von beiden Programmen (TC [TCFE6] und FS [SGTE2007]) gleich gut berechnet.

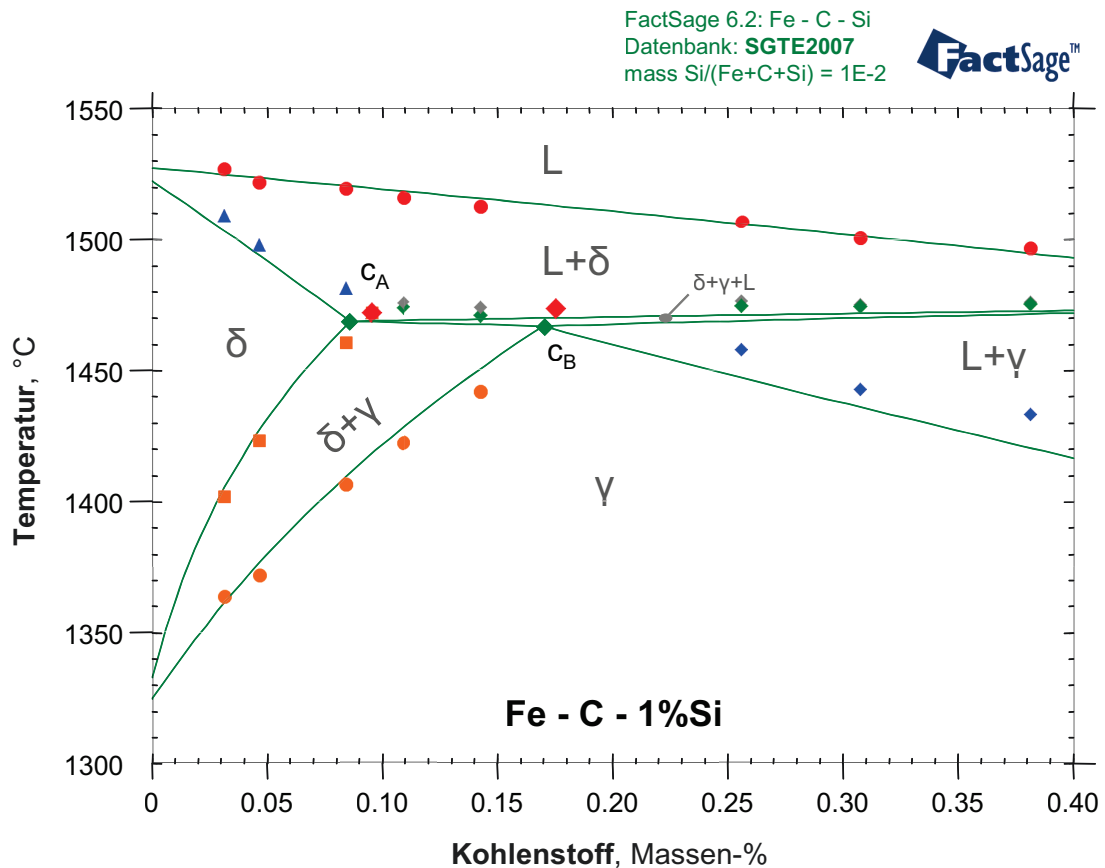
In **Abb. D-5** ist zur besseren Visualisierung das neu konstruierte pseudobinäres Phasendiagramm Fe - C - 1%Si von **Abb. D-4** mit dem in **Abb. D-2** berechneten Phasendiagramm überlappt. **Abb. D-5** stellt den vereinfachten Vergleich mit der TC Berechnung und **Abb. D-6** jenen mit der FS Berechnung dar. Wichtig ist dabei zu erwähnen, dass es sich bei den **Abb. D-5** und **-6** ausschließlich um eine allgemeine vereinfachte Visualisierungen der überlagerten pseudobinären Phasendiagramme handelt, ohne auf die tatsächlichen Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen den DSC-Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels der jeweiligen Legierungen einzugehen. So werden in diesen allgemeinen Visualisierungen die herstellungsbedingten Schwankungen des Si-Gehaltes (Min= 0,98% bis Max= 1,04%), sowie der Gehalte des Spurenelementes Mn ( $\sim 0,03\%$ , wie in **Kapitel 3** angeführt) nicht berücksichtigt.

Abweichungen	Legierung	N-00(A)	N-0(C)	N-I(A)	N-II(A)	N-III(B)	N-IV(A)	N-V(A)	N-V(B)
	Kohlenstoff	0,03	0,05	0,08	0,11	0,14	0,26	0,31	0,38
	Silizium	1,04	1,03	0,99	0,99	0,98	0,99	1,02	1,03
Lage	links von cA	links von cA	links von cA	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	rechts von cB	rechts von cB	rechts von cB	rechts von cB
$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-1,0	-6,5	-4,7	-6,5	-8,0	-	-	-
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	4,8	-12,9	-4,3	-7,4	-10,4	-	-	-
$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Ende}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-0,8	0,8	-0,8	-	-	-	-	-
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	-1,7	-14,5	-7,2	-	-	-	-	-
$T_{\text{Solidus}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	4,6	1,1	5,0	-	-	7,6	4,3	10,3
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	6,3	10,1	11,4	-	-	10,4	6,9	13,3
$T_{\text{Perit.}}^{\text{Start}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-	-	-	4,3	1,5	3,9	3,1	2,5
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	-	-	-	5,3	2,4	4,9	4,5	4,2
$T_{\text{Liquidus}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	2,8	-1,5	-1,3	-2,9	-3,7	0,3	-1,2	1,4
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	2,5	-0,7	-1,0	-2,6	-3,3	1,0	-0,6	2,3

**Tabelle D-5:** Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  zwischen den DSC-Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007].



**Abb. D-5:** Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - C - 1%Si, Vergleich DSC / TC.



**Abb. D-6:** Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - C - 1%Si, Vergleich DSC / FS.

In den **Abb. D-5** und **D-6** erweckt die ganz linke Legierung N-00(A) mit C= 0,03% den Eindruck einer erhöhten Abweichung, wobei die in **Tabelle D-5** berechnete Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  zwischen den DSC-Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007] deutlich geringere Abweichungen aufweist. Grund dafür ist die Tatsache, dass in **Tabelle D-5** die herstellungsbedingten Besonderheiten der Legierung N-00(A) berücksichtigt werden, d.h. der Gehalt von Si= 1,04% und Mn= 0,044%. In den **Abb. D-5** und **-6**, wird hingegen darauf keine Rücksicht genommen (Si jeweils mit 1% und ohne Spuren von Mn).

Das experimentell neu konstruierte pseudobinäres Phasendiagramm Fe - C - 1%Si ist hiermit sehr gut aufgearbeitet. Ziel ist es nun, mittels dieser Informationen von **Tabelle D-4** und **D-5** die thermodynamische Beschreibung des Fe-C-Si Systems zu optimieren, wobei diesbezüglich das Hauptaugenmerk bei der Solidustemperatur rechts von  $c_B$  liegt.

### 5.3) System Fe - hoch Si - 0,15%C Auswertung und Interpretation

Tabelle D-6 ist eine umfassende Zusammenstellung der Messergebnisse von 6 (8) Modelllegierungen des pseudobinären Systems Fe - hoch Si - 0,15%C. Diese gezielte Zusammenstellung erlaubt es, das pseudobinäre Phasendiagramm Fe - hoch Si - 0,15%C neu zu konstruieren, dargestellt in **Abb. D-7**. Mit der verwendeten Methodik konnte jedoch die  $\gamma \rightarrow \delta + \gamma$  Umwandlung bei den Legierungen M-V(A) und M-V(B) nicht gemessen. Generell wird mit zunehmendem Si-Gehalt das Messen der  $\gamma \rightarrow \delta + \gamma$  Umwandlung schwieriger, da sich deren Enthalpieänderung auf einen größeren Temperaturbereich erstreckt. So wurden ab 2,2%Si bei den Legierungen M-II(A), M-III(A) und M-IV(A) extra so genannte fest-fest Messungen durchgeführt, um die  $\gamma \rightarrow \delta + \gamma$  Umwandlung besser zu charakterisieren.

DSC - Messdaten	Legierung	A-II(B)	N-III(B)	M-I(A)	M-II(A)	M-III(A)	M-IV(A)	M-V(A)	M-V(B)
	Kohlenstoff	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16
	Silizium	0,51	0,98	1,79	2,20	2,58	3,00	3,28	3,35
	Lage	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB
	$T_{\gamma\delta}$ Start	1473,7	1442,9	1395,7	1360,1	1338,1	1292,8	nicht erkennbar	nicht erkennbar
	$T_{\text{Perit.}}$ Start	1485,5	1473,1	1456,2	1445,0	1432,8	1421,4	1409,6	1408,6
	$T_{\text{Perit.}}$ Ende	1487,3	1474,8	1461,0	1447,4	1435,8	1423,5	1412,6	1414,2
	$T_{\text{Liquidus}}$	1519,2	1513,2	1507,2	1501,4	1495,8	1490,2	1486,5	1486,1

Tabelle D-6: DSC-Messdaten des pseudobinären Systems Fe - Si - 0,15%C.

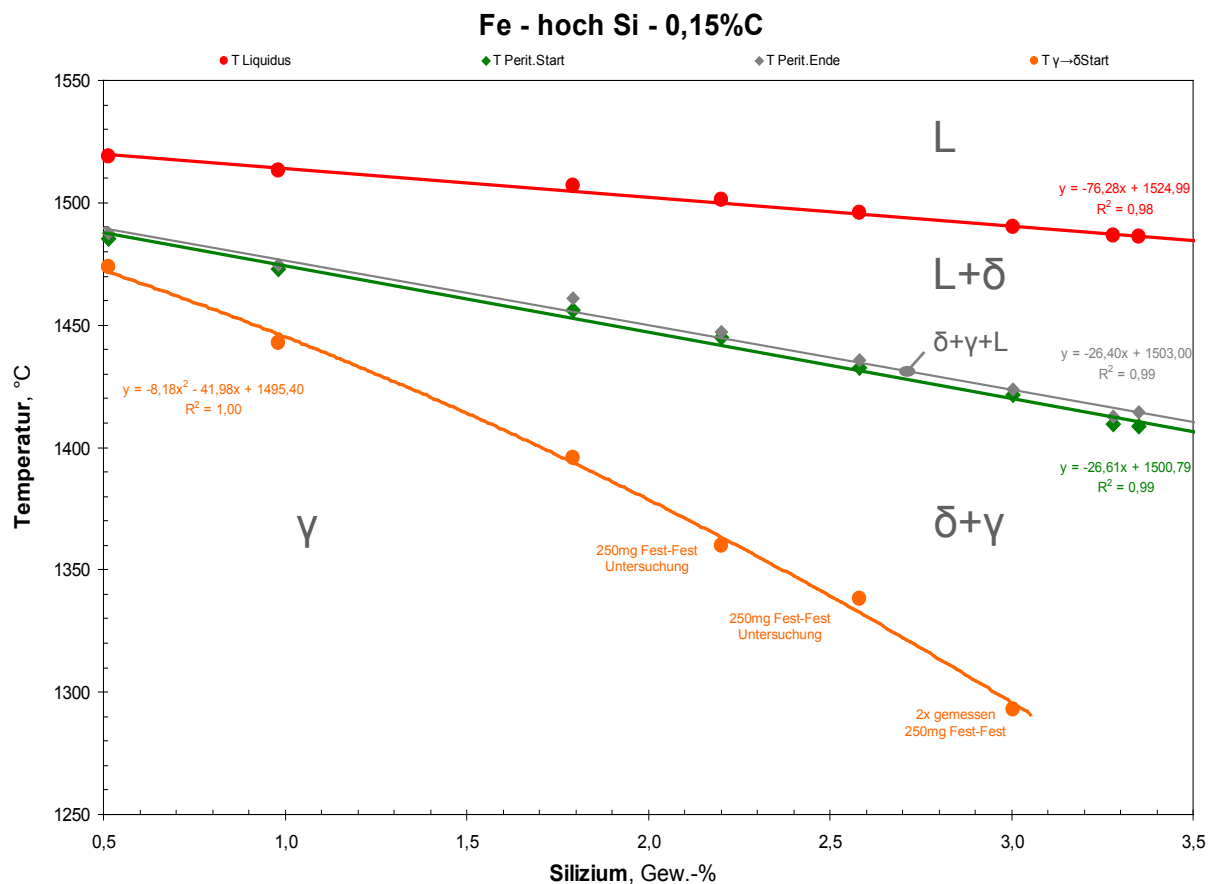


Abb. D-7: Neu konstruiertes pseudobinäres Phasendiagramm Fe - hoch Si - 0,15%C.

Zu **Abb. D-7** ist anzumerken, dass dieses Fe - hoch Si – 0,15%C Phasendiagramm sehr empfindlich auf den Kohlenstoffgehalt im Hintergrund reagiert. So wirkt sich bereits die herstellungsbedingte Kohlenstoffschwankung (Min= 0,141%C / Max= 0,162%C / MW= 0,150%C) der Modelllegierungen negativ auf die Konstruktion dieses pseudobinäres Phasendiagramm aus. Die Ergebnisse der beiden Legierungen M-V(A) und M-V(B) sind aufgrund ihrer schlechten Probenqualität (M-V(A)), bzw. ihres überhöhten Kohlenstoffgehaltes (M-V(B)) kritisch zu betrachten und im Zweifel nicht für weitere Berechnungen/Optimierungen zu verwenden.

**Tabelle D-5** ist eine Zusammenstellung der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen den DSC Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007] der jeweiligen Legierungen. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass bei höheren Siliziumgehalten, ab 1,8%Si die Abweichungen bei  $T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$  beider Datenbanken deutlich über 20°C ansteigen, jedoch bei 3%Si sich wieder auf einen  $\Delta T$  kleiner als 3°C abfällt. Weiters nimmt mit steigenden Siliziumgehalten ab 1,8%Si die Abweichungen bei  $T_{\text{Perit.}}$  beiden Datenbanken zu, wobei die berechneten Temperaturen im Durchschnitt um mehr als 10°C zu tief gerechnet werden. Bei  $T_{\text{Liquidus}}$  scheint ebenfalls TC und FS mit zunehmendem Siliziumgehalt leicht zu tiefe Werte zu berechnen, dabei bleibt bis zu einem Siliziumgehalt von 3% die Abweichung immer unter 5°C. Wie in **Abb. D-3** dargestellt, besteht zwischen TC und FS nur ein minimaler Unterschied. Die Ergebnisse in **Tabelle D-5** zeigen, dass TC bei  $T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$  eine leicht geringere Abweichung aufzeigt, hingegen FS wiederum bei  $T_{\text{Perit.}}$  etwas besser liegt.

Abweichungen	Legierung		A-II(B)	N-III(B)	M-I(A)	M-II(A)	M-III(A)	M-IV(A)	M-V(A)	M-V(B)
	Legierung	Kohlenstoff	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16
		Silizium	0,51	0,98	1,79	2,20	2,58	3,00	3,28	3,35
		Lage	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB
$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$		$\Delta T$ DSC - TCFE6:	9,5	-6,5	-23,3	-34,2	-17,7	2,4	-	-
		$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	7,5	-8,9	-27,1	-39,2	-22,2	0,3	-	-
$T_{\text{Perit.}}^{\text{Start}}$		$\Delta T$ DSC - TCFE6:	4,1	4,2	11,0	12,5	12,6	16,0	13,4	16,3
		$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	6,2	5,1	5,7	10,6	9,8	12,5	9,5	12,3
$T_{\text{Liquidus}}$		$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-2,2	-2,8	2,5	2,8	2,8	4,5	4,7	7,2
		$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	-1,9	-2,4	2,8	3,2	3,2	4,9	5,0	7,5

**Tabelle D-7:** Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  zwischen den DSC-Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007].

In **Abb. D-8** ist zur besseren Visualisierung das neu konstruierte pseudobinäres Phasendiagramm Fe - hoch Si - 0,15%C von **Abb. D-7** mit dem in **Abb. D-3** berechneten Phasendiagramm überlappt. **Abb. D-8** bezieht sich auf den vereinfachten Vergleich mit der TC Berechnung und **Abb. D-9** auf die FS Berechnung. In beiden Diagrammen ist gut zu erkennen, dass die mittels TC und FS berechnete Krümmung der  $\gamma \rightarrow \delta + \gamma$  Umwandlung zwischen 1,8 bis 3%Si deutlich Abweichungen zu den Messergebnissen aufweist.

Die durchgeführten Messungen zeigen derzeit ein Potential für weitere Untersuchungen, vor allem bei höheren Siliziumgehalten >2% und im Bereich von  $T_{\text{Perit.}}$  und den fest-fest Umwandlungen auf. Dabei sollte möglichst gut die gesamte „Austenitnase“ von oben und unten charakterisiert werden, d.h. alle Phasenübergänge der folgenden Umwandlungen:  $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \gamma \rightarrow \delta + \gamma$ .

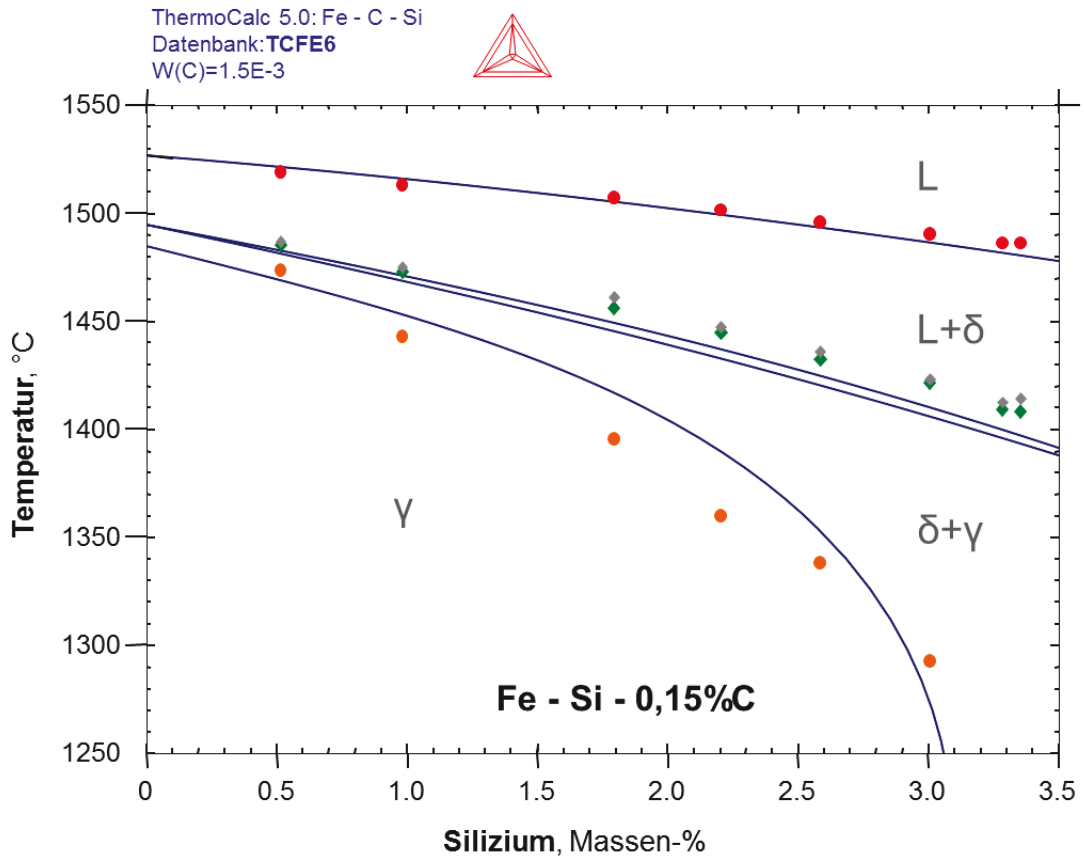


Abb. D-8: Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - hoch Si - 0,15%C, Vergleich DSC / TC.

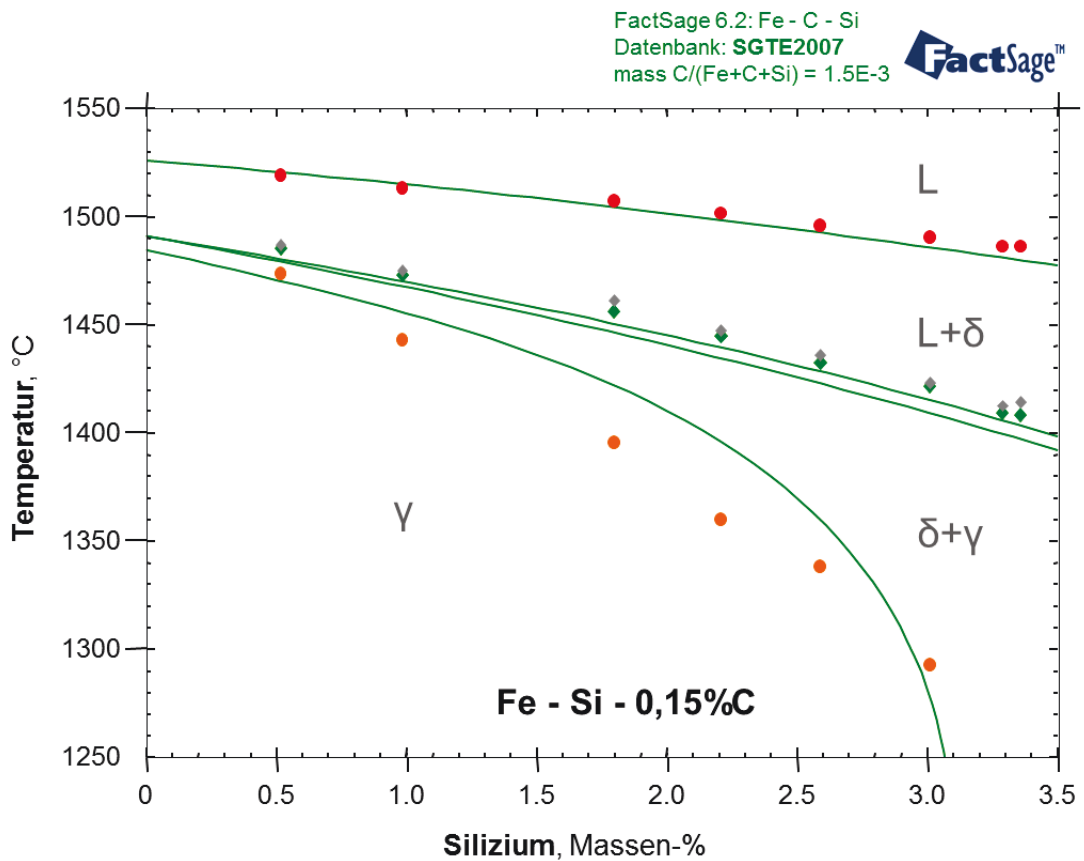


Abb. D-9: Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - hoch Si - 0,15%C, Vergleich DSC / FS.





## ANHANG – E

# Untersuchung von ausgewählten Legierungen und eines pseudobinären Schnittes des Systems Fe-C-Al

### *Inhaltsverzeichnis*

---

- 1.) Versuchsprogramm und Modelllegierungen
- 2.) Thermodynamische Berechnungen und Vergleiche
- 3.) Chemische Analysen der HFU-Proben / Modelllegierungen
- 4.) Zusammenstellung und Vergleich der DSC, TC und FS Ergebnisse
- 5.) Auswertung und Interpretation

Der vorliegende Bericht beschreibt detailliert die durchgeführten Untersuchungen im ternären System Fe-C-Al. Das Versuchsprogramm, die chemische Analyse der Modelllegierungen, die mittels DSC gemessenen Umwandlungstemperaturen, die mittels ThermoCalc und FactSage berechneten Umwandlungstemperaturen und deren Vergleiche werden, in Tabellenform zusammengestellt, dargestellt. Weiters wird ein ausgewählter pseudobinärer Schnitt rekonstruiert und dabei auch der kritischen Punkt  $c_B$  neu bestimmt.

Diese Zusammenstellung baut in ihrer Darstellung und Methodik auf den Bericht über das Fe-C-Si System (**Anhang D**) auf.

## 1.) Versuchsprogramm und Modelllegierungen

Das Versuchsprogramm setzt sich aus einer kleinen Kohlenstoffvariation (4 Legierungen) bei einem konstanten Aluminiumgehalt von 0,4% und einer Aluminiumvariation (7 Legierungen) bei einem konstanten Kohlenstoffgehalt von 0,22% zusammen, dargestellt in **Tabelle E-1**. Da bei den Legierungen des Systems Fe - C - 0,4%Al (Kohlenstoffvariation) alle Abweichungen von den thermodynamischen Berechnungen mit ThermoCalc [TCFE6] kleiner als 10°C waren, wurde das 0,4% Aluminiumsystem nicht weiter untersucht. Stattdessen wurde eine Aluminiumvariation bis 3%Al analysiert. Das System Fe - hoch Al - 0,22%C wurde bewusst ausgewählt, da mehrere reale TRIP-Stähle um die 0,2%C haben und Aluminiumgehalte von 0,8 bis 1,5% aufweisen, beschrieben in **Anhang C, Tabelle C-2**.

Modelllegierungen des ternären Systems Fe-C-Al			
Kohlenstoffvariationen			
Bezeichnung	Kohlenstoff Gew.-%	Aluminium Gew.-% IST	Aluminium Gew.-% SOLL
A-Ix (Eneu)	0,10	0,43	0,4
A-I (D)	0,12	0,41	
A-II (D)	0,22	0,39	
A-III (A)	0,31	0,37	
Aluminiumvariationen			
Bezeichnung	Aluminium Gew.-%	Kohlenstoff Gew.-% IST	Kohlenstoff Gew.-% SOLL
A-II (D)	0,39	0,217	0,22
N-I (A)	0,61	0,225	
B-I (E)	0,80	0,215	
N-II (A)	1,16	0,220	
B-II (E)	1,48	0,229	
B-III (E)	1,97	0,224	
N-III (A)	3,04	0,223	

**Tabelle E-1:** Versuchsprogramm im ternären System Fe-C-Al.

Der Kohlenstoffgehalt von 0,22% ergab sich herstellungsbedingt (geplant war 0,2%C). Die uneinheitliche Bezeichnung der Legierungen entstand durch den nachträglichen Bedarf von zusätzlichen Legierungen, um im pseudobinäre Schnitte Fe - hoch Al - 0,22%C den kritischen Punkte  $c_B$  neu bestimmen zu können.

## 2.) Thermodynamische Berechnungen und Vergleiche

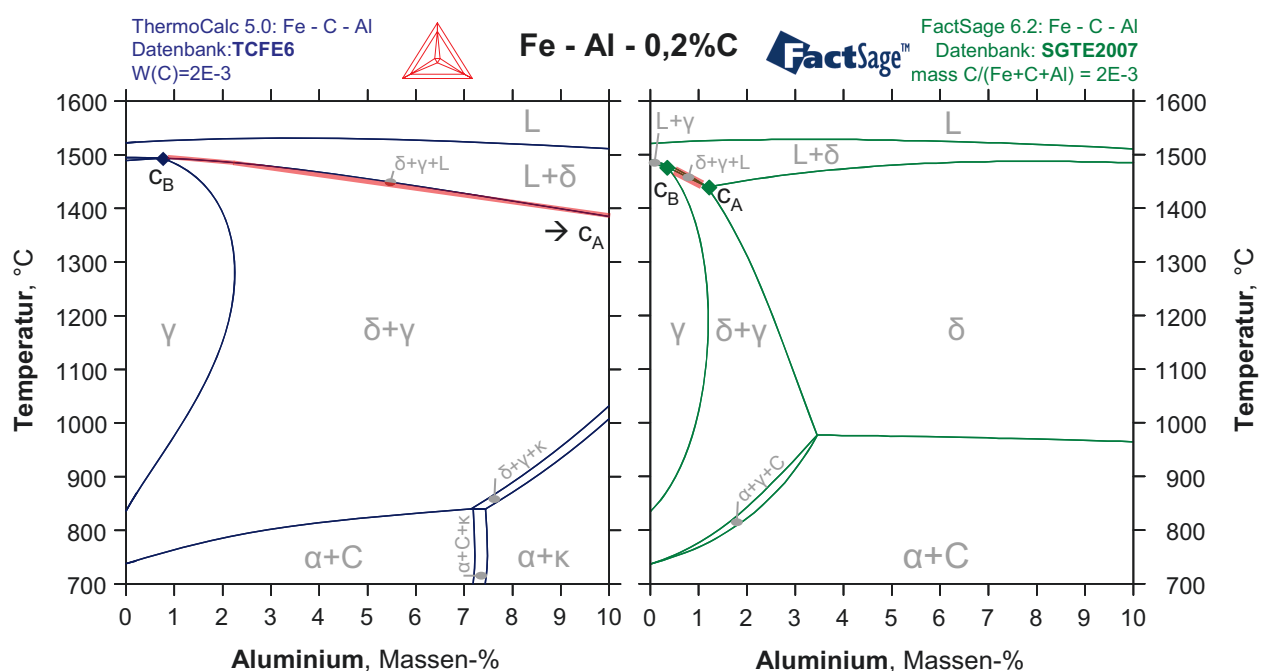
Zur Planung und Ausweitung des Versuchsprogramms wurden, wie in **Anhang C** beschrieben, thermodynamische Berechnungen und Vergleiche durchgeführt. Folgende Primärquellen für die thermodynamischen Daten des Systems Fe-C-Al, sowie Fe-Al, sind angegeben:

- **ThermoCalc 5.0 [Datenbank: TCFE6] (TC)**
  - Ternäres System Fe-C-Al: Connetable, D., J. Lacaze, P. Maugis and B. Sundman: *A Calphad assessment of Al-C-Fe system with the [kappa] carbide modelled as an ordered form of the fcc phase*. Calphad 32 (2008), 2, 361-370.
  - Binäres System Fe-Al: M. Seiersten, *unpublished work* (1989); Al-Fe.
- **FactSage 6.2 [Datenbank: SGTE2007] (FS)**
  - **Keine Beschreibung des ternären Systems Fe-C-Al**
  - Binäres System Fe-Al: „Data for the Al-Fe system were taken from an unpublished assessment of M Seiersten published in the COST507 final report (COST507 Thermochemical database for light metal alloys, Volume 2 eds I Ansara, A T Dinsdale and M H Rand, July 1998, EUR18499).“

Die einzige Quelle mit einer Calphad Beschreibung des Fe-C-Al Systems ist von Connetable, 2008 (wird nur von ThermoCalc/TCFE6 verwendet), wobei diese primär nur auf *ab-initio* Modellierungen aufbaut. Die dafür zugrundeliegenden experimentellen Untersuchungen sind von:

- Palm, M. and G. Inden: *Experimental determination of phase equilibria in the Fe-Al-C system*. Intermetallics 3 (1995), 443-454.

Dabei wurden mittels HT-XRD (Hochtemperatur Röntgendiffraktometrie) ausschließlich isotherme Schnitte bei 800, 1000, 1200°C untersucht (fest-fest Untersuchungen). Grundlegende experimentelle Untersuchungen der Hochtemperatur-Phasenumwandlungen ( $T_{\text{Solid}}$ ,  $T_{\text{Liquid}}$  und  $T_{\text{Perit.}}$ ) sind nicht publiziert.



**Abb. E-1:** Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - hoch Al - 0,2%C, Vergleich TC / FS.

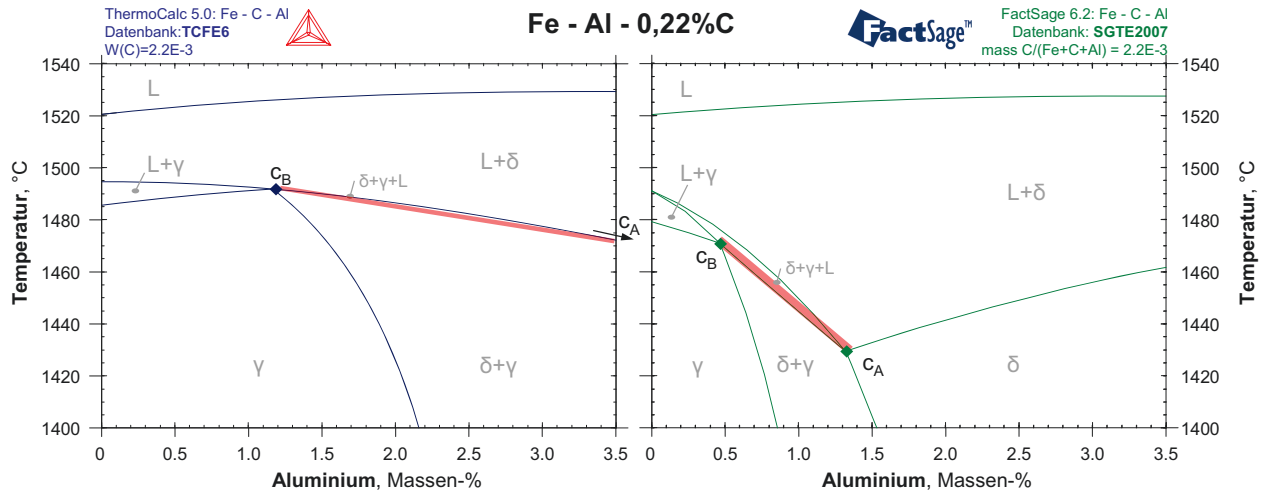


Abb. E-2: Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - Al - 0,22%C, Vergleich TC / FS.

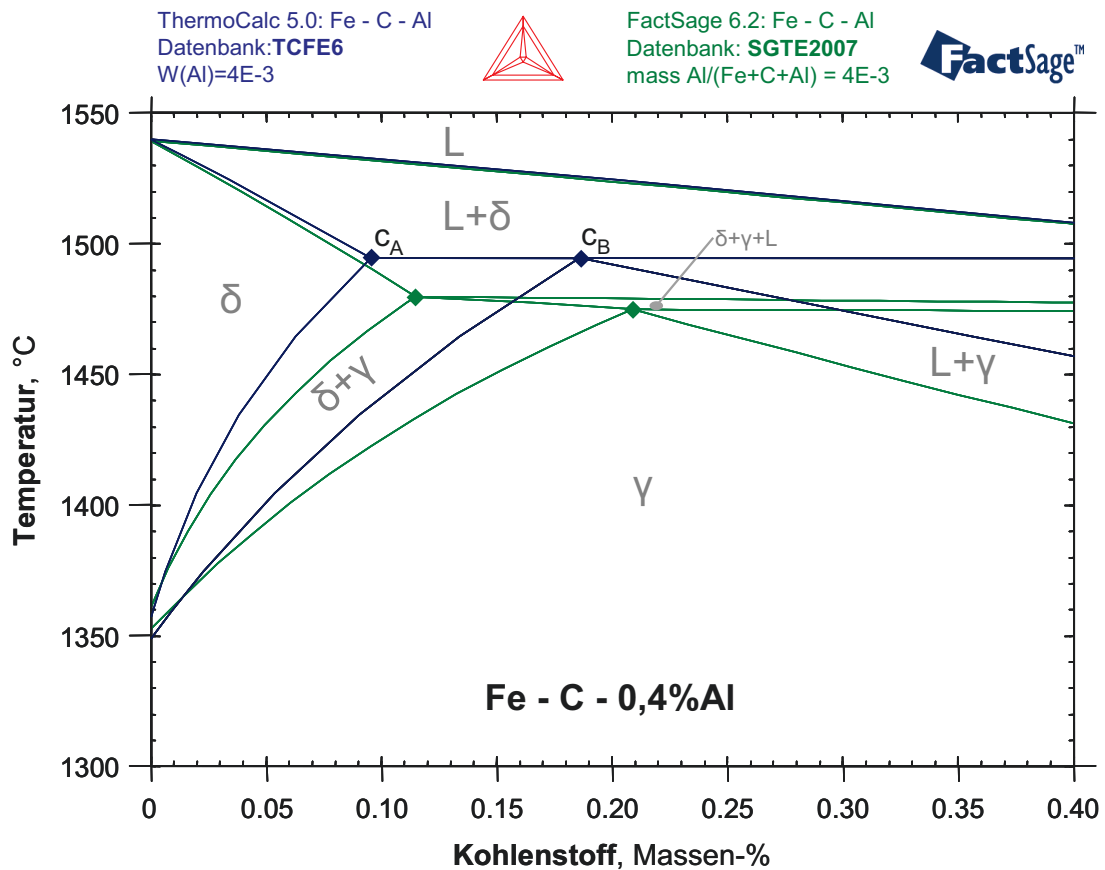


Abb. E-3: Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - C - 0,4%Al, Vergleich TC / FS.

Interpretation: Die mittels TC und FS berechneten pseudobinären Fe - hoch Al - 0,2%C Phasendiagramme, dargestellt in **Abb. E-1**, zeigen grundlegende Unterschiede auf. Die ThermoCalc 5.0 [Datenbank: TCFE6] Berechnung zeigt bei Aluminiumgehalten > 7,2% die Bildung einer  $\kappa$ -Phase im unteren Temperaturbereich, im Hochtemperaturbereich bis über 13% Al ein durchgehendes  $\delta+\gamma$  Zweiphasengebiet und somit auch eine peritektische Phasenumwandlung auf. Die FactSage 6.2 [Datenbank: SGTE2007] Berechnung zeigt hingegen ab 3,3% Al ein durchgehends ferritisches ( $\delta$ , bzw.  $\alpha$ ) Gefüge auf, welches auch als solches aufschmilzt ( $\delta \rightarrow L+\delta \rightarrow L$  = Bereich I).

In **Abb. E-2** ist im Detail das pseudobinäre Phasendiagramm Fe - Al - 0,22%C dargestellt. Abgesehen von der praktisch identischen Liquidustemperatur sind beide Berechnungen ab einem Aluminiumgehalt von 0,1% bereits sehr unterschiedlich. Bei TC liegt der charakteristische Punkt  $c_B$  bei 1,2%Al und  $c_A$  bei über 13,2%Al. D.h. alle Legierungen mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,22% sind ab einem Aluminiumgehalt von 1,2% laut TC peritektisch. Bei FS hingegen liegt der charakteristische Punkt  $c_B$  bei 0,48%Al und  $c_A$  bei 1,32%Al. Diese großen Unterschiede gilt es mittels experimentellen Messungen zu untersuchen.

**Abb. E-3** zeigt das pseudobinäre Phasendiagramm Fe - C - 0,4%Al. Bei einem Aluminiumgehalt von 0,4% ist der Unterschied zwischen TC und FS noch überschaubar, denn beide Phasendiagramme weisen die gleichen Phasen auf. TC und FS unterscheiden sich bei der peritektische Temperatur  $T_{\text{perit}}$  um 15 bis 20°C, bei der Lage von  $c_A$  und  $c_B$  um 0,02%C. Die Liquidus-, sowie die Solidustemperatur links von  $c_A$  ( $=T_{\delta \rightarrow L+\delta}$ ) sind praktisch identisch, alle anderen Umwandlungstemperaturen weisen ab einem Kohlenstoffgehalt von 0,09% Unterschiede von 10 bis 25°C auf.

Beide Produkte, TC und FS, berechnen ab einem Aluminiumgehalt von 0,1% (aufgrund der unterschiedlichen Datenbanken und deren Primärquellen) ein sehr unterschiedliches Umwandlungsverhalten. Dabei verwendet ausschließlich ThermoCalc 5.0 [Datenbank: TCFE6] eine Calphad Beschreibung des ternären Systems Fe-C-Al (Connetable, 2008), wobei diese primär auf *ab-initio* Modellierungen u. HT-XRD Untersuchungen der fest-fest Umwandlungen aufbaut.

### 3.) Chemische Analysen der HFU-Proben / Modelllegierungen

In den folgenden Tabellen sind die chemischen Analysen der HFU-Proben (= der Modelllegierungen) zusammengestellt. Von primärer Bedeutung sind dabei die links angeführten Hauptelemente C und Al. Einziges Spurenelement von Relevanz ist Mn, welches typischerweise in Spuren von 0,023% auftritt.

#### Chemische Analyse der HFU-Proben des Systems: Fe - C - Al

Analyse: Funkenemissionsspektrometrie (OES) von Dr. Pissenberger (voestalpine Stahl Linz, Prozessanalytik Metallurgie)

Herstellung: HFU, Ar-Schutzgasatmosphäre, hochreine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DKV2-Tiegel (je Schmelze ein neuer Tiegel), Abguss per Schleudern in Cu-Kokille (Prallplatte mit BN-Beschichtung)

Einsatzstoffe: technisches Reineisen (Böhler, Ferro35)  
Fe-4,4%C Tammannofen Vorschmelze aus Ferro35 und hochreinem Graphit (Sigma-Aldrich, ProduktNr: 282863-1KG, Lot Nr: BCBB5882)  
hochreines Aluminium (Alfa Aesar - Aluminum powder, 99,8% metals basis, +325 mesg, LOT: A02U002)

System Fe - C - 0,4%Al			Spuren													
Probe:	C	Al	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Ti	Sn	Zr	N
A-I (D)	0,12	0,41	0,005	0,021	0,002	0,002	0,010	0,003	0,001	0,006	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,002
A-Ix (Eneu)	0,10	0,43	0,004	0,023	0,002	0,002	0,010	0,003	0,001	0,008	0,001	0,000	0,001	0,002	0,001	0,002
A-II (D)	0,22	0,39	0,003	0,023	0,002	0,002	0,010	0,002	0,001	0,008	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002
A-III (A)	0,31	0,37	0,003	0,023	0,002	0,003	0,010	0,003	0,001	0,008	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002
Mittelwert:	0,40		0,004	0,023	0,002	0,002	0,010	0,003	0,001	0,007	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002
Stabw:	0,026		0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000

System Fe - Al - 0,22%C			Spuren													
Probe:	C	Al	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Ti	Sn	Zr	N
A-II (D)	0,224	1,97	0,010	0,024	0,003	0,002	0,011	0,004	0,005	0,007	0,001	0,001	0,001	0,000	0,002	0,003
N-I (A)	0,225	0,61	0,004	0,023	0,002	0,002	0,011	0,003	0,001	0,009	0,001	0,000	0,001	0,003	0,001	0,002
B-I (E)	0,215	0,80	0,006	0,023	0,002	0,002	0,010	0,003	0,002	0,007	0,001	0,000	0,001	0,002	0,001	0,003
N-II (A)	0,220	1,16	0,008	0,024	0,003	0,002	0,011	0,003	0,003	0,007	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,002
B-II (E)	0,229	1,48	0,007	0,020	0,003	0,002	0,009	0,003	0,004	0,006	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
B-III (E)	0,224	1,97	0,010	0,024	0,003	0,002	0,011	0,004	0,005	0,007	0,001	0,001	0,001	0,000	0,002	0,003
N-III (A)	0,223	3,04	0,015	0,024	0,004	0,002	0,011	0,004	0,008	0,009	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002
Mittelwert:	0,223	-	0,009	0,023	0,003	0,002	0,010	0,003	0,004	0,008	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
Stabw:	0,004	-	0,003	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000

## 4.) Zusammenstellung und Vergleich der DSC, TC und FS Ergebnisse

### 4.1) System Fe - C - 0,4%Al Zusammenstellung und Vergleich

kurz Bezeichnung	C Gew.-%	Al Gew.-%	Daten	Typ	T <sub>α→γ</sub> Start α→α+γ	T <sub>α→γ</sub> Ende α+γ→γ	T <sub>γ→δ</sub> Start γ→γ+δ	T <sub>γ→δ</sub> Ende γ+δ→δ	T <sub>Solid</sub> δ→L+δ	T <sub>Perit</sub> δ+γ→L+δ+γ	T <sub>Solid</sub> γ→L+γ	T <sub>Perit</sub> L+γ→L+δ+γ	T <sub>Start</sub> L+δ+γ→L+δ+γ	T <sub>Ende</sub> L+δ+γ→L+δ	T <sub>Liquid</sub> L+δ→L		
																LIM	Abweichung
A-Ix (Eneu)	0,10	0,43	✓ DSC korr (high Temp)	peritektisch zwischen C <sub>A</sub> und C <sub>B</sub>	739,0	nicht erkennbar	1432,9	-	-	1487,7	-	-	-	1488,6	1527,2		
			ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-Al + 0,023%Mn	zwischen C <sub>A</sub> & C <sub>B</sub>	746,9	945,9	1439,8	-	-	1494,3	-	-	-	-	1494,3	1532,2	
			FactSage [SGTE2007] Fe-C-Si + 0,03%Mn	links von C <sub>A</sub>	748,3	926,1	1422,1	1468,4	1487,8	-	-	-	-	-	-	-	1531,5
			AT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-7,9	-	-6,9	-	-	-	-	-6,6	-	-	-	-5,7	-5,0
			AT DSC - FS [SGTE2007]	unterschiedlich!	-9,3	-	10,8	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	-	-	-	xxx	-4,3
			AT ThermoCalc - FactSage	unterschiedlich!	-1,4	19,8	17,7	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	-	-	-	xxx	0,7
A-I (D)	0,12	0,41	✓ DSC korr (high Temp)	peritektisch zwischen C <sub>A</sub> und C <sub>B</sub>	737,5	nicht erkennbar	1447,3	-	-	1487,7	-	-	-	1489,2	1526,0		
			ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-Al + 0,023%Mn	zwischen C <sub>A</sub> & C <sub>B</sub>	746,4	923,0	1454,8	-	-	1494,3	-	-	-	-	1494,3	1530,6	
			FactSage [SGTE2007] Fe-C-Al + 0,023%Mn	zwischen C <sub>A</sub> & C <sub>B</sub>	747,7	913,3	1435,4	-	-	-	-	1479,0	-	-	-	1479,2	1529,8
			AT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-8,9	-	-7,5	-	-	-	-	-6,6	-	-	-	-5,1	-4,6
			AT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	-10,2	-	11,9	-	-	-	-	8,7	-	-	-	10,1	-3,8
			AT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	-1,3	9,8	19,4	-	-	-	-	15,3	-	-	-	15,1	0,8
A-II (D)	0,22	0,39	✓ DSC korr (high Temp)	rechts von C <sub>B</sub>	739,4	861,7	-	-	-	1480,6	-	-	1488,3	1489,2	1520,6		
			ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-Al + 0,023%Mn	rechts von C <sub>B</sub>	745,9	885,0	-	-	-	1488,0	-	-	-	1494,3	1494,3	1522,6	
			FactSage [SGTE2007] Fe-C-Al + 0,023%Mn	rechts von C <sub>B</sub>	747,2	872,8	-	-	-	1472,2	-	-	-	1475,4	1479,2	1521,9	
			AT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-6,5	-23,3	-	-	-	-	-	-7,4	-	-	-6,0	-5,1	-2,0
			AT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	-7,8	-11,1	-	-	-	-	-	8,4	-	-	13,0	10,0	-1,3
			AT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	-1,3	12,2	-	-	-	-	-	15,8	-	-	19,0	15,1	0,7
A-III (A)	0,31	0,37	✓ DSC korr (high Temp)	rechts von C <sub>B</sub>	738,1	828,3	-	-	-	1464,0	-	-	1489,6	1490,2	1512,5		
			ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-Al + 0,023%Mn	rechts von C <sub>B</sub>	745,5	852,1	-	-	-	1472,0	-	-	-	1494,3	1494,3	1515,4	
			FactSage [SGTE2007] Fe-C-Al + 0,023%Mn	rechts von C <sub>B</sub>	746,6	843,5	-	-	-	1451,9	-	-	-	1476,2	1479,3	1514,5	
			AT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-7,4	-23,8	-	-	-	-	-	-8,0	-	-	-4,7	-4,1	-2,9
			AT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	-8,5	-15,2	-	-	-	-	-	12,2	-	-	13,4	10,9	-2,0
			AT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	-1,1	8,6	-	-	-	-	-	20,2	-	-	18,1	15,0	0,9

## 4.2) System Fe - hoch Al - 0,22%C Zusammenstellung und Vergleich

kurz Bezeichnung	C Gew.-%	Al Gew.-%	Daten	Typ	T <sub>α→γ</sub>		T <sub>γ→δ</sub>		T <sub>δ→ε</sub>		T <sub>Perit</sub>		T <sub>Liquid</sub>				
					Start α→γ	Ende α→γ	Start γ→δ	Ende γ→δ	Start δ→ε	Ende δ→ε	Start L→δ+γ	Ende L→δ+γ		Start L→δ+γ	Ende L→δ+γ		
N-I (A)	0,22	0,61	LfM	✓	DSC	korrekt (high.Temp)	rechts von C <sub>B</sub> eindeutig	741,3	nicht erkennbar	-	-	-	1483,6	1484,6	1517,8		
			WIEDERHOLUNG	rechts von C <sub>B</sub> eindeutig	742,0	nicht erkennbar	-	-	1483,5	1484,2	1517,8						
			Mittelwert	rechts von C <sub>B</sub> eindeutig	741,7	nicht erkennbar	-	-	1483,6	1484,4	1517,8						
			LfM	ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-Al + 0,023%Mn	rechts von C <sub>B</sub>	751,2	913,2	-	-	1493,8	1493,8	1523,7					
			vals	FactSage [SGTE2007] Fe-C-Al + 0,023%Mn	zwischen C <sub>A</sub> & C <sub>B</sub>	742,0	908,6	1450,2	-	1463,7	-	1470,2	1522,8				
			Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-9,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
				ΔT DSC - FS [SGTE2007]	unterschiedlich!	-0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
				ΔT ThermoCalc - FactSage	unterschiedlich!	9,2	4,6	xxx	-	-	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
			B-I (E)	0,22	0,80	LfM	✓	DSC	korrekt (high.Temp)	rechts von C <sub>B</sub> eindeutig	745,5	nicht erkennbar	-	-	-	1481,6	1482,3
WIEDERHOLUNG	rechts von C <sub>B</sub> eindeutig	744,2				nicht erkennbar	-	-	1479,1	1479,9	1518,2						
Mittelwert	rechts von C <sub>B</sub> eindeutig	744,9				nicht erkennbar	-	-	1480,4	1481,1	1519,5						
LfM	ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-Al + 0,023%Mn	rechts von C <sub>B</sub>				755,8	938,3	-	-	1493,3	1493,3	1524,6					
vals	FactSage [SGTE2007] Fe-C-Al + 0,023%Mn	zwischen C <sub>A</sub> & C <sub>B</sub>				748,2	949,8	1414,5	-	1454,4	-	1461,0	1523,4				
Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓				-10,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ΔT DSC - FS [SGTE2007]	unterschiedlich!				-3,3	-	xxx	-	-	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
	ΔT ThermoCalc - FactSage	unterschiedlich!				7,6	-11,5	xxx	-	-	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
N-II (A)	0,22	1,16				LfM	✓	DSC	korrekt (high.Temp)	peritektisch zwischen C <sub>A</sub> und C <sub>B</sub>	749,7	nicht erkennbar	1454,3	-	-	1474,4	1476,5
			ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-Al + 0,023%Mn	rechts von C <sub>B</sub>	764,4	985,0	-	-	1491,7	1491,9	1526,0						
			vals	FactSage [SGTE2007] Fe-C-Al + 0,023%Mn	zwischen C <sub>A</sub> & C <sub>B</sub>	762,1	1092,8	1284,8	-	1437,1	-	1440,2	1524,6				
			Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]	unterschiedlich!	-14,7	-	-	-	-	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	
				ΔT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	-12,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
				ΔT ThermoCalc - FactSage	unterschiedlich!	2,3	x	xxx	-	-	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	



kurz Bezeichnung	C Gew.-%	AI Gew.-%	Daten		Typ	T <sub>α→γ</sub> Ende α→γ	T <sub>γ→δ</sub> Start γ→δ	T <sub>γ→δ</sub> Ende γ→δ	T <sub>Solid</sub> Ende δ→L+δ	T <sub>Solid</sub> Start γ→L+γ	T <sub>Perit</sub> Start L+γ→L+δ+γ	T <sub>Perit</sub> Ende L+δ→L
			links / rechts von C <sub>A</sub> / C <sub>B</sub>	links / rechts von C <sub>A</sub> / C <sub>B</sub>								

B-II (E)	0,23	1,48	LfM	✓	DSC korr (high Temp)	peritektisch zwischen C <sub>A</sub> und C <sub>B</sub>	nicht erkennbar	1425,3	-	-	1468,5	-	1470,9	1520,7		
			vals		WIEDERHOLUNG 1	peritektisch zwischen C <sub>A</sub> und C <sub>B</sub>	nicht erkennbar	1418,9	-	-	1469,5	-	1470,6	1520,0		
			vals		WIEDERHOLUNG 2	peritektisch zwischen C <sub>A</sub> und C <sub>B</sub>	nicht erkennbar	1421,4	-	-	1468,4	-	1470,2	1519,3		
			Abweichung		Messung von jeweils drei neuen Proben um die Reproduzierbarkeit zu bestimmen.	Mittelwert	nicht erkennbar	1421,9	-	-	1468,8	-	1470,6	1520,0		
						STABW	-	0,7	-	-	0,6	-	0,4	0,7		
						LfM		ThermoCalc [TCFE6] F <sub>0</sub> -C <sub>A</sub> + 0,023M <sub>HP</sub>	771,8	1022,7	1483,8	-	1490,0	-	1490,2	1526,2
						vals		FactSage [SGTE2007] F <sub>0</sub> -C <sub>A</sub> + 0,023M <sub>HP</sub>	790,9	-	1412,4	1425,7	-	-	-	1524,6
						Abweichung		ΔT DSC - TC [TCFE6]	-18,6	-	-	-	-21,2	-	-19,6	-6,2
								ΔT DSC - FS [SGTE2007]	-37,7	-	xxx	xxx	xxx	-	-	-4,6
								ΔT ThermoCalc - FactSage	-19,1	xxx	xxx	xxx	xxx	-	xxx	1,6

B-III (E)	0,22	1,97	LfM	✓	DSC korr (high Temp)	peritektisch zwischen C <sub>A</sub> und C <sub>B</sub>	nicht erkennbar	nicht erkennbar	-	-	1461,1	-	1463,7	1521,7		
			vals		Messung FEST-FEST	peritektisch zwischen C <sub>A</sub> und C <sub>B</sub>	nicht erkennbar	1288,4	< sehr schlecht erkennbar	-	1461,3	-	-	-		
			vals		Mittelwert	peritektisch zwischen C <sub>A</sub> und C <sub>B</sub>	nicht erkennbar	1288,4	-	-	1461,2	-	1463,7	1521,7		
			Abweichung		Messung von jeweils drei neuen Proben um die Reproduzierbarkeit zu bestimmen.	Mittelwert	nicht erkennbar	1288,4	-	-	1461,2	-	1463,7	1521,7		
						LfM		ThermoCalc [TCFE6] F <sub>0</sub> -C <sub>A</sub> + 0,023M <sub>HP</sub>	782,1	1112,9	1430,0	-	1486,6	-	1487,1	1528,0
						vals		FactSage [SGTE2007] F <sub>0</sub> -C <sub>A</sub> + 0,023M <sub>HP</sub>	820,3	-	1330,2	1440,5	-	-	-	1526,3
						Abweichung		ΔT DSC - TC [TCFE6]	-	-	-	-	-25,4	-	-23,4	-6,3
								ΔT DSC - FS [SGTE2007]	-	-	xxx	xxx	xxx	-	-	-4,6
								ΔT ThermoCalc - FactSage	-38,2	xxx	xxx	xxx	xxx	-	xxx	1,7

N-III (A)	0,22	3,04	LfM	✓	DSC korr (high Temp)	peritektisch zwischen C <sub>A</sub> und C <sub>B</sub>	nicht erkennbar	nicht erkennbar	-	-	1446,3	-	1447,9	1521,7		
			vals		WIEDERHOLUNG 1	peritektisch zwischen C <sub>A</sub> und C <sub>B</sub>	nicht erkennbar	800,5	gibt es nicht	-	1477,0	-	1477,8	1529,2		
			vals		WIEDERHOLUNG 2	peritektisch zwischen C <sub>A</sub> und C <sub>B</sub>	nicht erkennbar	896,3	gibt es nicht	1104,0	1456,0	-	-	1527,3		
			Abweichung		Messung von jeweils drei neuen Proben um die Reproduzierbarkeit zu bestimmen.	Mittelwert	nicht erkennbar	896,3	-	-	-	-30,7	-	-29,9	-7,5	
						STABW	-	3,04	-	-	xxx	xxx	-	-	-5,6	
						LfM		ThermoCalc [TCFE6] F <sub>0</sub> -C <sub>A</sub> + 0,023M <sub>HP</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-
						vals		FactSage [SGTE2007] F <sub>0</sub> -C <sub>A</sub> + 0,023M <sub>HP</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-
						Abweichung		ΔT DSC - TC [TCFE6]	-	-	-	-	-	-	-	-
								ΔT DSC - FS [SGTE2007]	-	-	xxx	xxx	xxx	-	-	-
								ΔT ThermoCalc - FactSage	-95,8	-	-	xxx	xxx	-	xxx	1,9

## 5.) Auswertung und Interpretation

### 5.1) System Fe - C - 0,4%Al Auswertung und Interpretation

**Tabelle E-2** ist eine Zusammenstellung der Messergebnisse von 4 Modelllegierungen des pseudobinären Systems Fe - C - 0,4%Al. Dabei bestand nicht der Anspruch das Phasendiagramm neu zu bestimmen, sondern nur mit wenigen Messungen die TC und FS Berechnungen im Bereich von 0,4%Al auf Plausibilität zu überprüfen.

**Tabelle E-3** zeigt eine Zusammenstellung der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen den DSC-Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007], wie in den Tabellen in **Kapitel 4.1** berechnet. Diese Zusammenstellung zeigt deutlich, dass bei der TC [TCFE6] Berechnung alle Abweichungen kleiner als  $-10^\circ\text{C}$  sind, d.h. die Umwandlungstemperaturen zu hoch berechnet werden. FS [SGTE2007] berechnet hingegen alle Umwandlungstemperaturen zu tief, mit Abweichungen bis zu  $+13,4^\circ\text{C}$ , wobei das Umwandlungsverhalten der Legierung A-Ix<sub>(Eneu)</sub> falsch berechnet wird.  $T_{\text{Liquidus}}$  wird von beiden Programmen TC und FS gleich gut berechnet, die anderen Umwandlungstemperaturen, sowie das Umwandlungsverhalten werden jedoch eindeutig besser von TC berechnet.

DSC - Messdaten	Legierung	A-Ix (Eneu)	A-I (D)	A-II (D)	A-III (A)
	Kohlenstoff	0,10	0,12	0,22	0,31
	Aluminium	0,43	0,41	0,39	0,37
	Lage	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	rechts von cB	rechts von cB
	$T_{\gamma \rightarrow \delta}$	1432,9	1447,3	-	-
	$T_{\text{Solidus}}$	-	-	1480,6	1464,0
	$T_{\text{Perit.}}^{\text{Start } \delta+\gamma}$	1487,7	1487,7	-	-
	$T_{\text{Perit.}}^{\text{Start } L+\gamma}$	-	-	1488,3	1489,6
	$T_{\text{Perit.}}^{\text{Ende}}$	1488,6	1489,2	1489,2	1490,2
	$T_{\text{Liquidus}}$	1527,2	1526,0	1520,6	1512,5

**Tabelle E-2:** DSC-Messdaten des pseudobinären Systems Fe - C - 0,4%Al.

Abweichungen	Legierung	A-Ix (Eneu)	A-I (D)	A-II (D)	A-III (A)	
	Kohlenstoff	0,10	0,12	0,22	0,31	
	Aluminium	0,43	0,41	0,39	0,37	
	Lage	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	rechts von cB	rechts von cB	
	$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-6,9	-7,5	-	-
		$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	10,8	11,9	-	-
	$T_{\text{Solidus}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-	-	-7,4	-8,0
		$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	xxx	-	8,4	12,2
	$T_{\text{Perit.}}^{\text{Start}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-6,6	-6,6	-6,0	-4,7
		$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	xxx	8,7	13,0	13,4
$T_{\text{Liquidus}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-5,0	-4,6	-2,0	-2,9	
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	-4,3	-3,8	-1,3	-2,0	

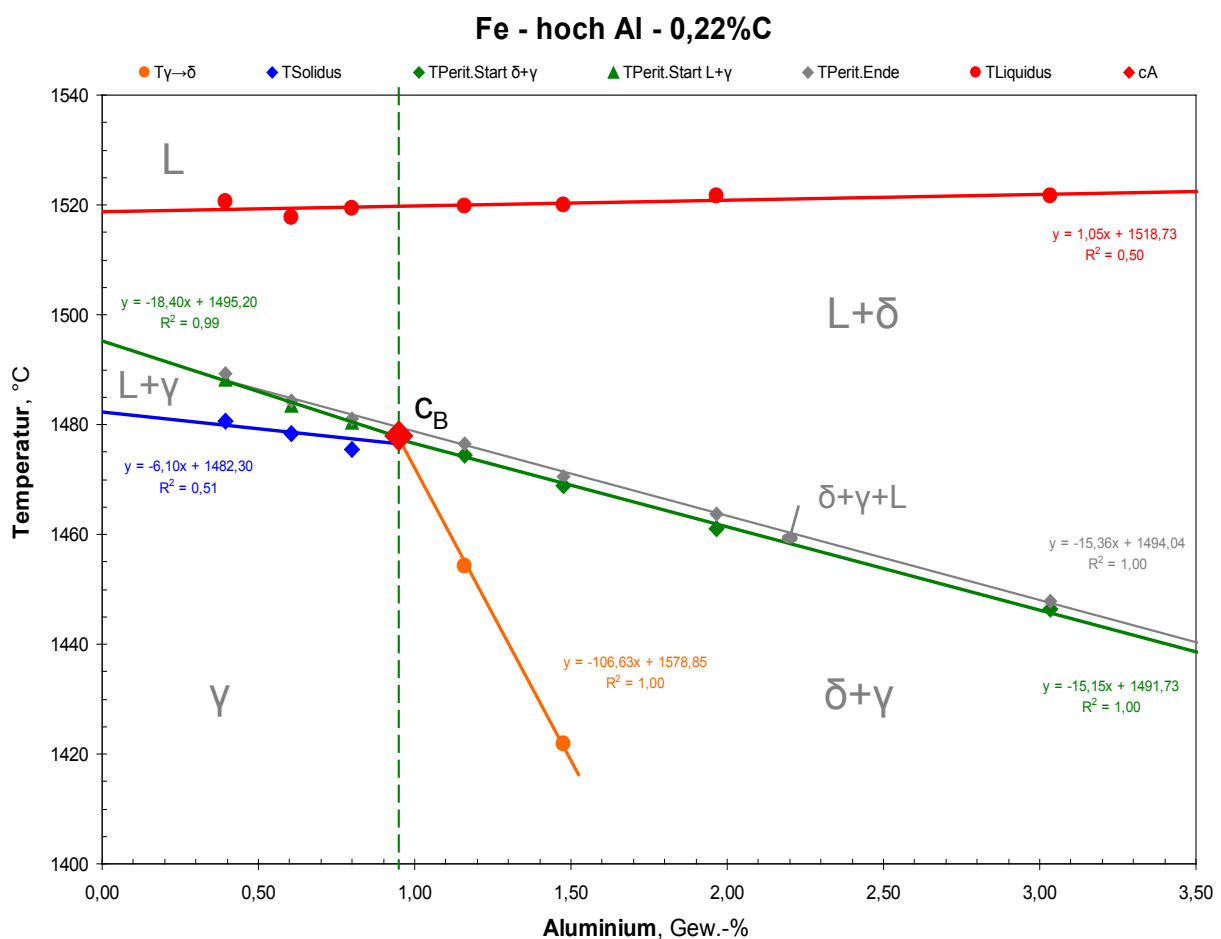
**Tabelle E-3:** Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  zwischen den DSC-Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007].

## 5.2) System Fe - hoch Al - 0,22%C Auswertung und Interpretation

**Tabelle E-4** ist eine umfassende Zusammenstellung der Messergebnisse von 7 Modelllegierungen des pseudobinären Systems Fe - Al - 0,22%C. Diese gezielte Zusammenstellung von Modellegierungen erlaubt es, das pseudobinäre Phasendiagramm vollständig neu zu konstruieren, dargestellt in **Abb. E-4**, und den charakteristischen Punkt  $c_B$  neu zu bestimmen. [Die gemessene Umwandlungstemperatur  $T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$  der Legierung B-III(E) ist aufgrund der geringen Enthalpieänderung (= minimales Messsignal) mit Vorbehalt zu verwenden (= grau markiert)].

DSC - Messdaten	Legierung	A-II (D)	N-I (A)	B-I (E)	cA	N-II (A)	B-II (E)	B-III (E)	N-III (A)
	Kohlenstoff	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,23	0,22	0,22
	Aluminium	0,39	0,61	0,80	0,95	1,16	1,48	1,97	3,04
	Lage	rechts von $c_B$	rechts von $c_B$ eindeutig	rechts von $c_B$ eindeutig	cA ermittelt	peritektisch zwischen cA und $c_B$	peritektisch zwischen cA und $c_B$	peritektisch zwischen cA und $c_B$	peritektisch zwischen cA und $c_B$
	$T_{\gamma \rightarrow \delta}$	-	-	-	1478,0	1454,3	1421,9	1288,4	-
	$T_{\text{Solidus}}$	1480,6	1478,3	1475,6	1478,0	-	-	-	-
	$T_{\text{Perit. Start}}^{\delta+\gamma}$	-	-	-	1478,0	1474,4	1468,8	1461,1	1446,3
	$T_{\text{Perit. Start}}^{L+\gamma}$	1488,3	1483,6	1480,4	1478,0	-	-	-	-
	$T_{\text{Perit. Ende}}$	1489,2	1484,4	1481,1		1476,5	1470,6	1463,7	1447,9
	$T_{\text{Liquidus}}$	1520,6	1517,8	1519,5		1519,8	1520,0	1521,7	1521,7

**Tabelle E-4:** DSC-Messdaten des pseudobinären Systems Fe - Al - 0,22%C.



**Abb. E-4:** Neu konstruiertes pseudobinäres Phasendiagramm Fe - Al - 0,22%C.

Ein Anstieg der Liquidustemperatur mit zunehmendem Aluminiumgehalt zeigt sich nicht,  $T_{\text{Liquid}}$  bleibt von 0 bis 3%Al konstant bei  $\sim 1520^{\circ}\text{C}$ , dargestellt in **Abb. E-4**.

**Tabelle E-5** ist eine Zusammenstellung der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen den DSC-Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007] der jeweiligen Legierungen des Systems Fe - Al - 0,22%C. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die FS [SGTE2007] Berechnungen ab 0,61%Al sehr große Unterschiede aufweisen und bis auf die Legierung N-II(A) mit 1,16%Al, bei allen anderen Legierungen das Umwandlungsverhalten (Phasenzugehörigkeit) falsch berechnet (**xxx**). Einzig die Liquidustemperatur wird von FS gut beschrieben und um  $1\text{-}2^{\circ}\text{C}$  besser als die TC Berechnung.

TC [TCFE6] berechnet bei allen Modelllegierungen, außer bei der Legierung N-II(A) mit 1,16%Al, das Umwandlungsverhalten richtig, jedoch bei zunehmenden Aluminiumgehalt mit immer größeren Abweichungen. So wird  $T_{\text{Perit}}$  bei 2%Al um mehr als  $25^{\circ}\text{C}$  zu hoch berechnet und  $T_{\text{Liquid}}$  um mehr als  $6^{\circ}\text{C}$ . Die Ergebnisse in **Tabelle E-5** zeigen deutlich, dass FS [SGTE2007] nicht geeignet ist, höher aluminiumlegierte Stähle zu beschreiben. TC [TCFE6] welches über eine thermodynamische Beschreibung des ternären Systems Fe-C-Al verfügt (Connetable, 2008) weist grundsätzlich Potential auf, das pseudobinären Systems Fe - Al - 0,22%C zu beschreiben, wenn auch mit deutlichen Abweichungen.

Die durchgeführten Messungen zeigen großes Potential für weitere Untersuchungen auf. Einerseits für weitere Aluminiumvariationen bei z.B. 0,1%C (Fe - hoch Al - 0,1%C) und/oder 0,3%C, sowie für ausführliche Kohlenstoffvariationen bei 0,8%Al und 1,5 (bzw. 2)%Al mit jeweils mind. 8 Legierungen pro Serie, um die charakteristischen Punkt  $c_A$  und  $c_B$  zu bestimmen.

Abweichungen	Legierung		A-II (D)	N-I (A)	B-I (E)	N-II (A)	B-II (E)	B-III (E)	N-III (A)
	Kohlenstoff	0,22	0,22	0,22	0,22	0,23	0,22	0,22	
	Aluminium	0,39	0,61	0,80	1,16	1,48	1,97	3,04	
	Lage	rechts von cB	rechts von cB eindeutig	rechts von cB eindeutig	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	
$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-	-	-	xxx	-61,9	-141,6	-	
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	-	-	-	169,5	xxx	xxx	-	
$T_{\text{Solidus}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-7,4	-10,9	-14,7	-	-	-	-	
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	8,4	xxx	xxx	-	-	-	-	
$T_{\text{Perit.}}^{\text{Start}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-6,0	-10,3	-13,0	xxx	-21,2	-25,4	-30,7	
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	13,0	xxx	xxx	37,3	xxx	xxx	xxx	
$T_{\text{Liquidus}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-2,0	-5,9	-5,1	-6,2	-6,2	-6,3	-7,5	
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	-1,3	-5,0	-4,0	-4,8	-4,6	-4,6	-5,6	

**Tabelle E-5:** Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  zwischen den DSC-Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007].

In **Abb. E-5** ist zur besseren Visualisierung das neu konstruierte pseudobinäre Phasendiagramm Fe - Al - 0,22%C von **Abb. E-4** mit dem in **Abb. E-2** berechneten Phasendiagramm überlappt. **Abb. E-5** stellt den vereinfachten Vergleich mit der TC Berechnung und **Abb. E-6** jenen mit der FS Berechnung dar. **Abb. E-6** zeigt deutlich die großen Abweichungen der FS Berechnung, wobei sich die eingetragenen Phasen ausschließlich auf das FS Diagramm beziehen nicht für die experimentell ermittelten Umwandlungen aus **Abb. E-4** gelten.

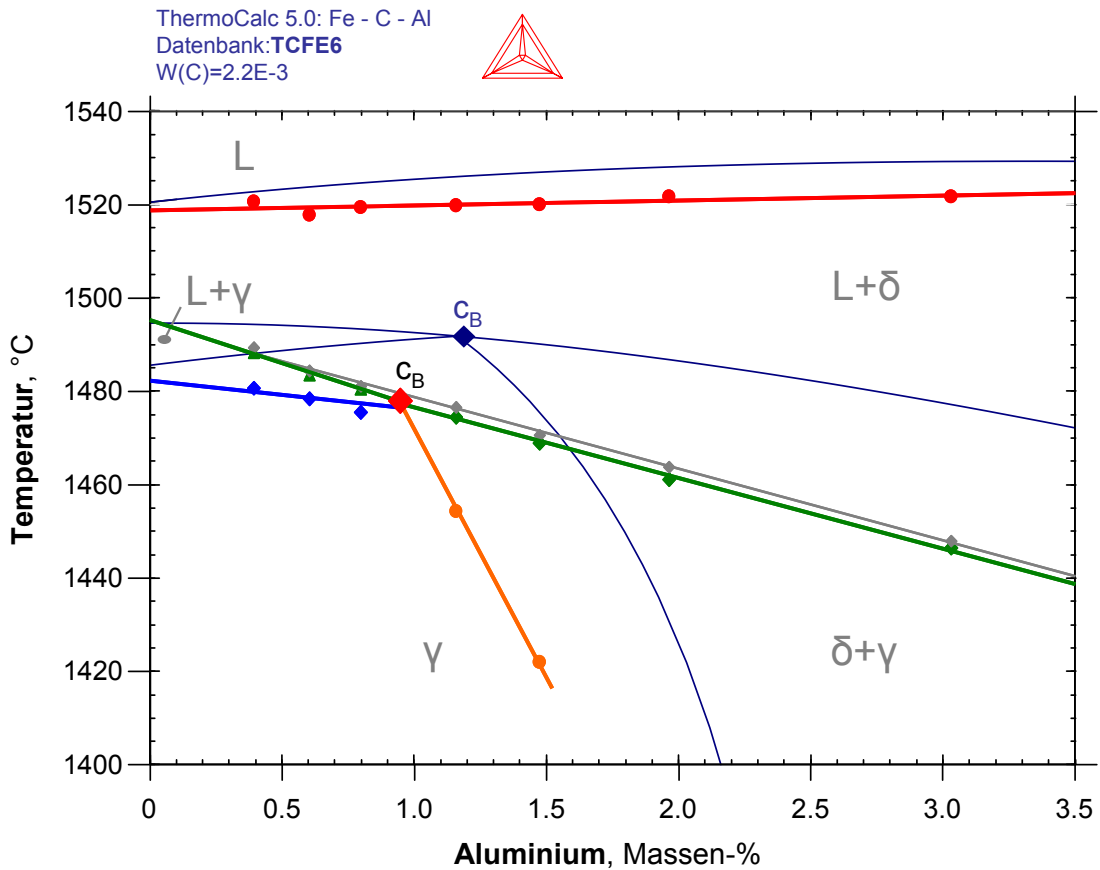


Abb. E-5: Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - Al - 0,22%C, Vergleich DSC / TC.

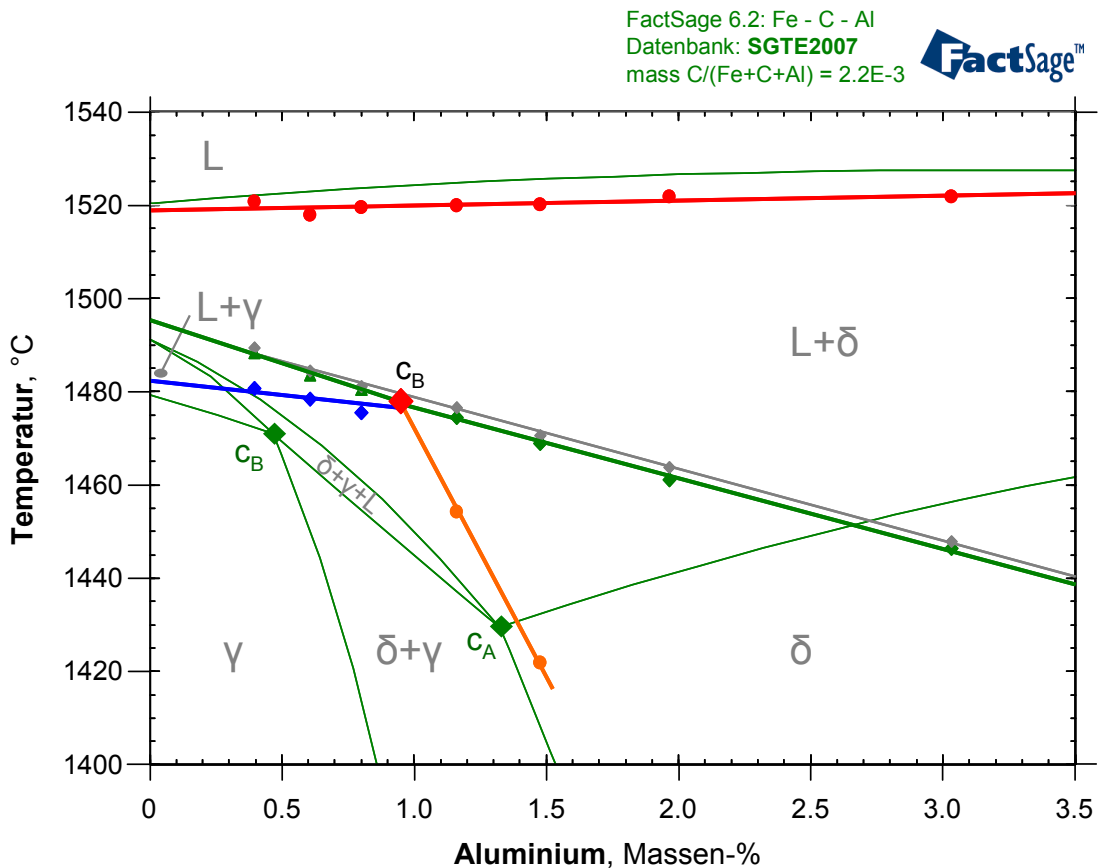
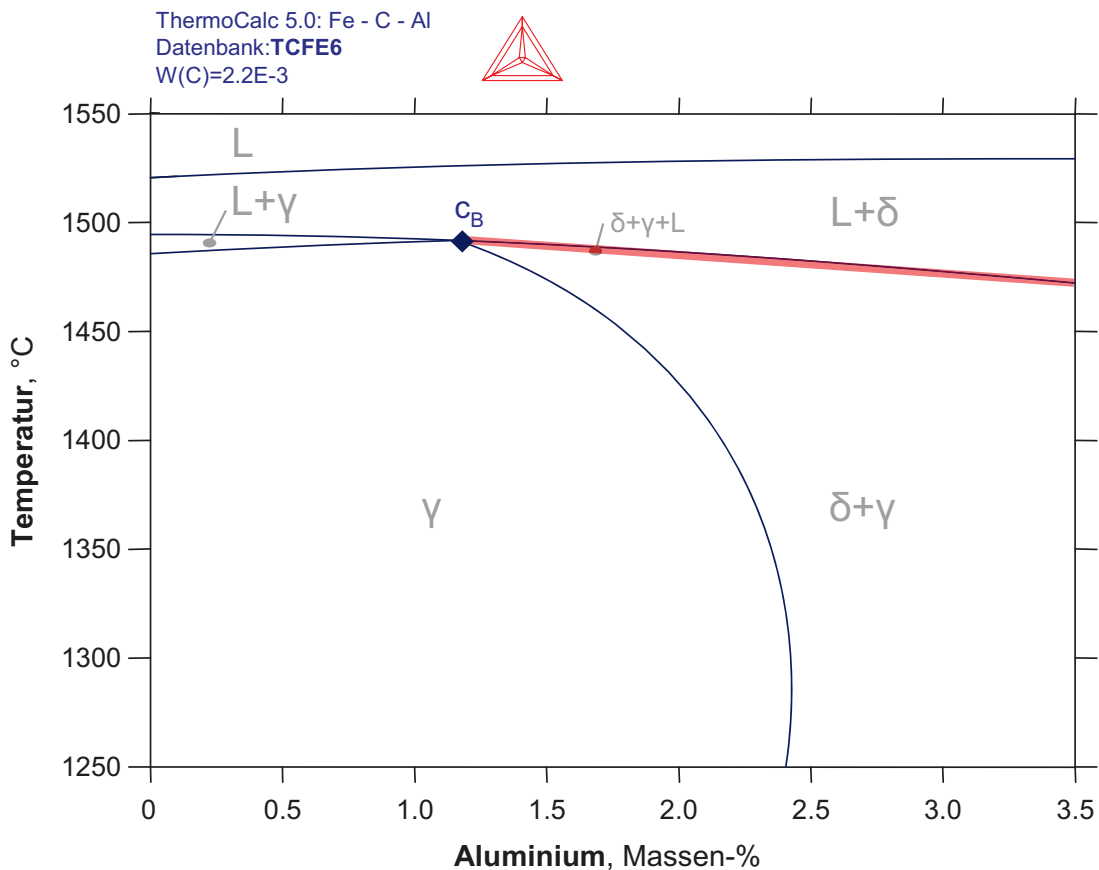


Abb. E-6: Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - Al - 0,22%C, Vergleich DSC / FS.

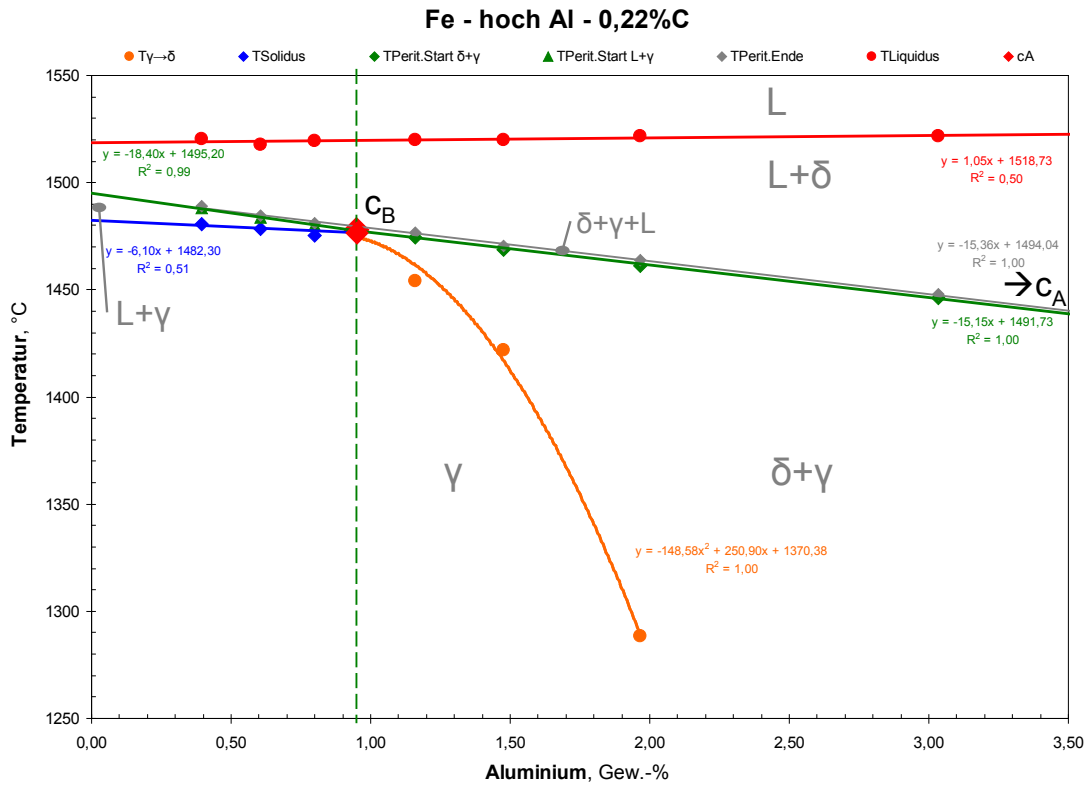
Der in **Abb. E-5** dargestellte Vergleich der DSC Messungen mit der TC Berechnung zeigt das grundsätzliche Potential der TCFE6 Datenbank auf. Um sich einen besseren Überblick über das pseudobinäre Phasendiagramm Fe - Al - 0,22%C zu verschaffen, ist in **Abb. E-7** das mittels TC berechnete, in **Abb. E-8** das gemessene und in **Abb. E-9** das überlappte Phasendiagramm nochmals dargestellt. Der Temperaturbereich ist für diese drei Phasendiagramme jedoch gewählt von 1250 bis 1550°C.



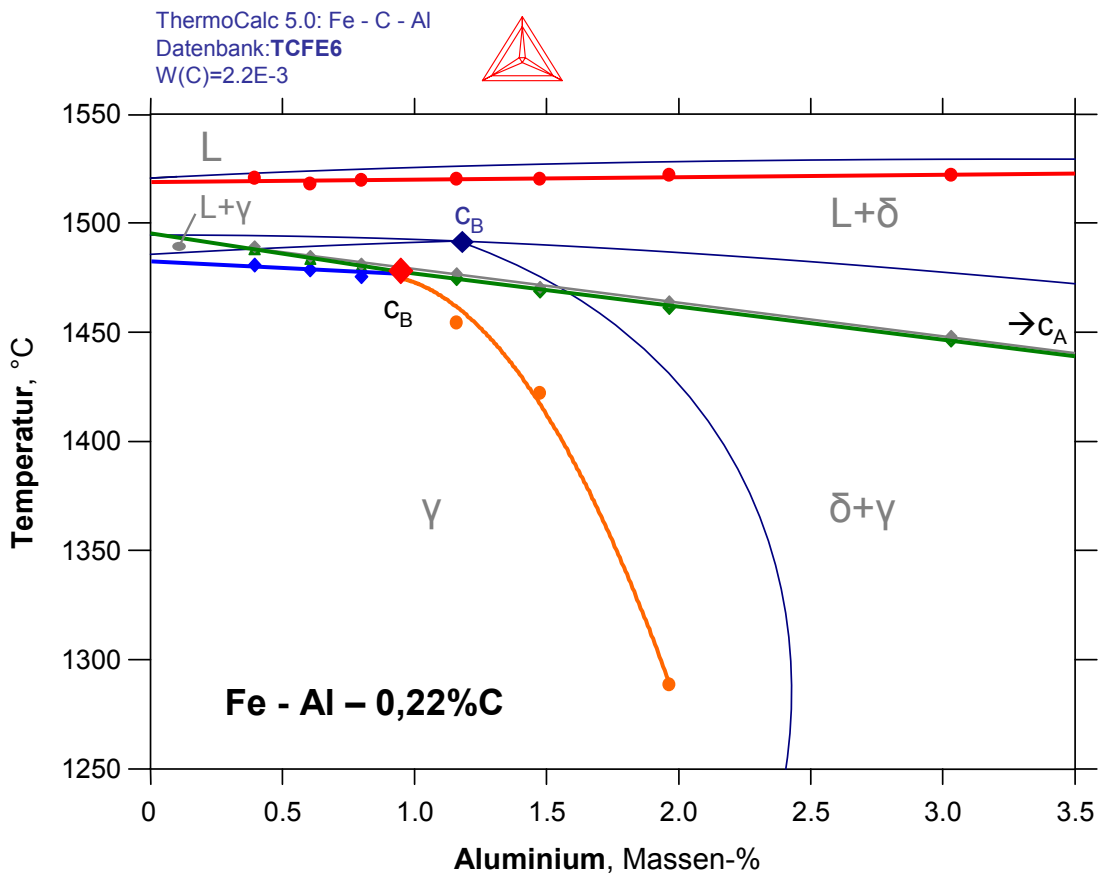
**Abb. E-7:** Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - Al - 0,22%C, bis 1250°C, ThermoCalc.

In **Abb. E-8** ist extra noch die  $T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$  Umwandlungstemperatur bei 1,97%Al (= Legierung B-III(E)) eingetragen, welche mittels so genannter fest-fest Messungen bestimmt wurde (Gültigkeit und Genauigkeit sind mit Vorbehalt zu verwenden, da dieser Bereich mit dem verwendeten Messsetup sehr schwierig zum messen ist.)

**Abb. E-9** zeigt deutlich, dass zur Optimierung der TC Berechnung sowohl der Beginn der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung zu niedrigeren Aluminiumgehalten (= nach links), als auch die peritektischen Phasenumwandlung zu tieferen Temperaturen verschoben werden müsste. D.h.  $c_B$  müsste um 0,25%Al zu kleineren Aluminiumgehalten, sowie um 18-20°C zu tieferen Temperaturen wandern. Besonders wichtig für die Optimierung des Fe-C-Al Systems ist eine gute Darstellung der fest-fest Umwandlungen.



**Abb. E-8:** Neu konstruiertes pseudobin. Phasendiagramm Fe - Al - 0,22%C, bis 1250°C.



**Abb. E-9:** Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - Al - 0,22%C, bis 1250°C  
 Vergleich DSC / TC.







## ANHANG – F

# Untersuchung von ausgewählten Legierungen und eines pseudobinären Schnittes des Systems Fe-C-Mn

### *Inhaltsverzeichnis*

---

- 1.) Versuchsprogramm und Modelllegierungen
- 2.) Thermodynamische Berechnungen und Vergleiche
- 3.) Chemische Analysen der HFU-Proben / Modelllegierungen
- 4.) Zusammenstellung und Vergleich der DSC, TC und FS Ergebnisse
- 5.) Auswertung und Interpretation
- 6.) DSC Messungen der Alpha-Gamma Umwandlung

Der vorliegende Bericht beschreibt detailliert die durchgeführten Untersuchungen im ternären System Fe-C-Mn. Das Versuchsprogramm, die chemische Analyse der Modelllegierungen, die mittels DSC gemessenen Umwandlungstemperaturen, die mittels ThermoCalc und FactSage berechneten Umwandlungstemperaturen und deren Vergleiche werden, in Tabellenform zusammengestellt, dargestellt. Weiters wird ein ausgewählter pseudobinärer Schnitt rekonstruiert und dabei auch der kritische Punkt  $c_B$  neu bestimmt.

Diese Zusammenstellung baut in ihrer Darstellung und Methodik auf den Bericht über das Fe-C-Si System (**Anhang D**) auf.

## 1.) Versuchsprogramm und Modelllegierungen

---

Das Versuchsprogramm setzt sich ausschließlich aus einer Manganvariation bei einem konstanten Kohlenstoffgehalt von 0,1% zusammen, dargestellt in **Tabelle D-1**. Da sich bei den ersten beiden Legierungen A-I(A) und A-II(A) mit 1 und 2%Mn nur minimale Abweichungen von den thermodynamischen Berechnungen zeigten, wurde auf eine Kohlenstoffvariation verzichtet und ausschließlich die Manganvariation untersucht.

Modelllegierungen des ternären Systems Fe-C-Mn			
Manganvariation			
Bezeichnung	Mangan Gew.-%	Kohlenstoff Gew.-% IST	Kohlenstoff Gew.-% SOLL
A-I(A)	1,02	0,106	0,1
A-II(A)	2,00	0,107	
A-III(B)	2,88	0,100	
A-IV(B)	3,69	0,098	
A-V(B)	4,38	0,098	
A-VI(B)	5,39	0,098	

**Tabelle F-1:** Versuchsprogramm im ternären System Fe-C-Mn.

## 2.) Thermodynamische Berechnungen und Vergleiche

---

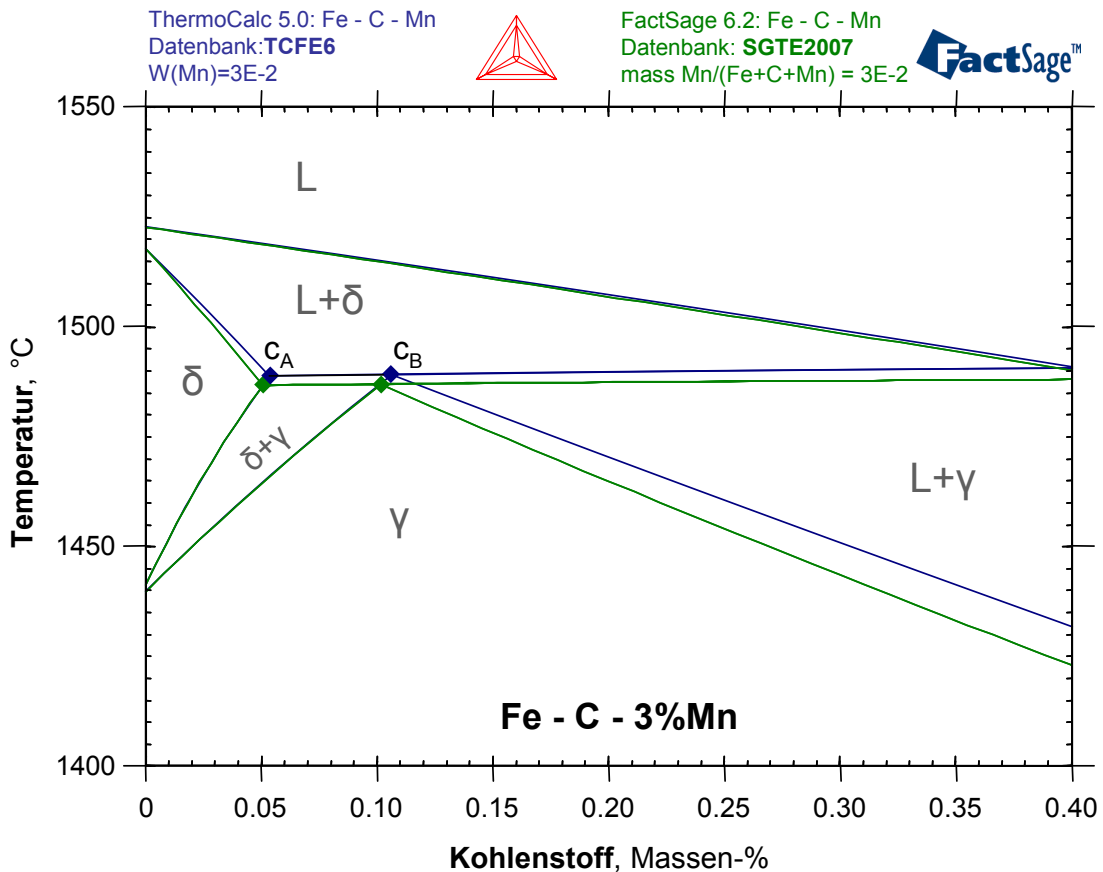
Zur Planung und Ausweitung des Versuchsprogramms wurden, wie in **Anhang C** beschrieben, thermodynamische Berechnungen und Vergleiche durchgeführt. Sowohl ThermoCalc 5.0 [TCFE6] (TC), wie auch FactSage 6.2 [SGTE2007] (FS) geben als Primärquellen für die thermodynamischen Daten des ternären Systems Fe-C-Mn folgende Publikation an:

- Huang, W.: *A thermodynamic assessment of the Fe-Mn-C system*. Metallurgical and Materials Transactions 21A (1990), 8, 2115-2123.

Wobei ThermoCalc 5.0 [Datenbank: TCFE6] extra noch folgende (nicht offiziell zugängliche Quelle) angibt: Franke, P.: *Estimated parameter within SGTE*, 2008; Fe-Mn-C.

Die neue Publikation Djurovic, D. wird hingegen von keinen der beiden Datenbanken [TCFE6 und SGTE2007] verwendet. Schwerpunkt dieser Arbeit ist vor allem die bessere Beschreibung der metastabilen Karbidphasen ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  und  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ ) bei niedrigeren Temperaturen.

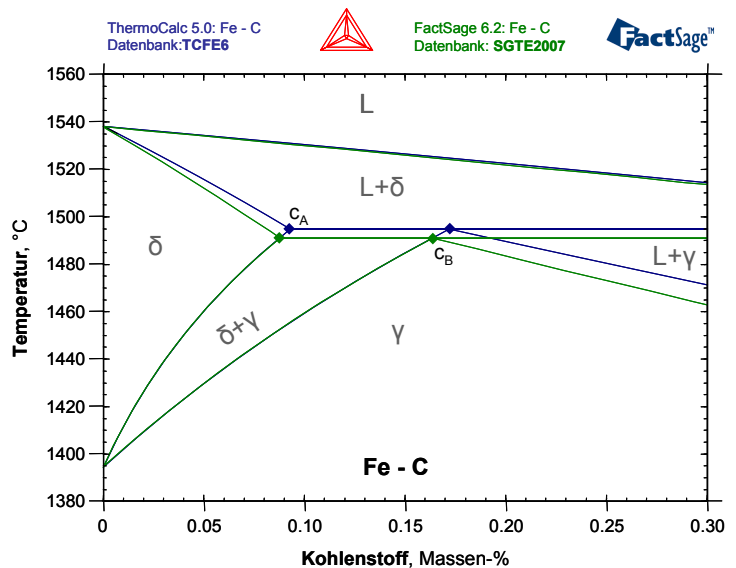
- Djurovic, D., B. Hallstedt, J. Appen and R. Dronskowski: *Thermodynamic assessment of the Fe-Mn-C system*. Calphad, 35 (2011) 4, 479-491.



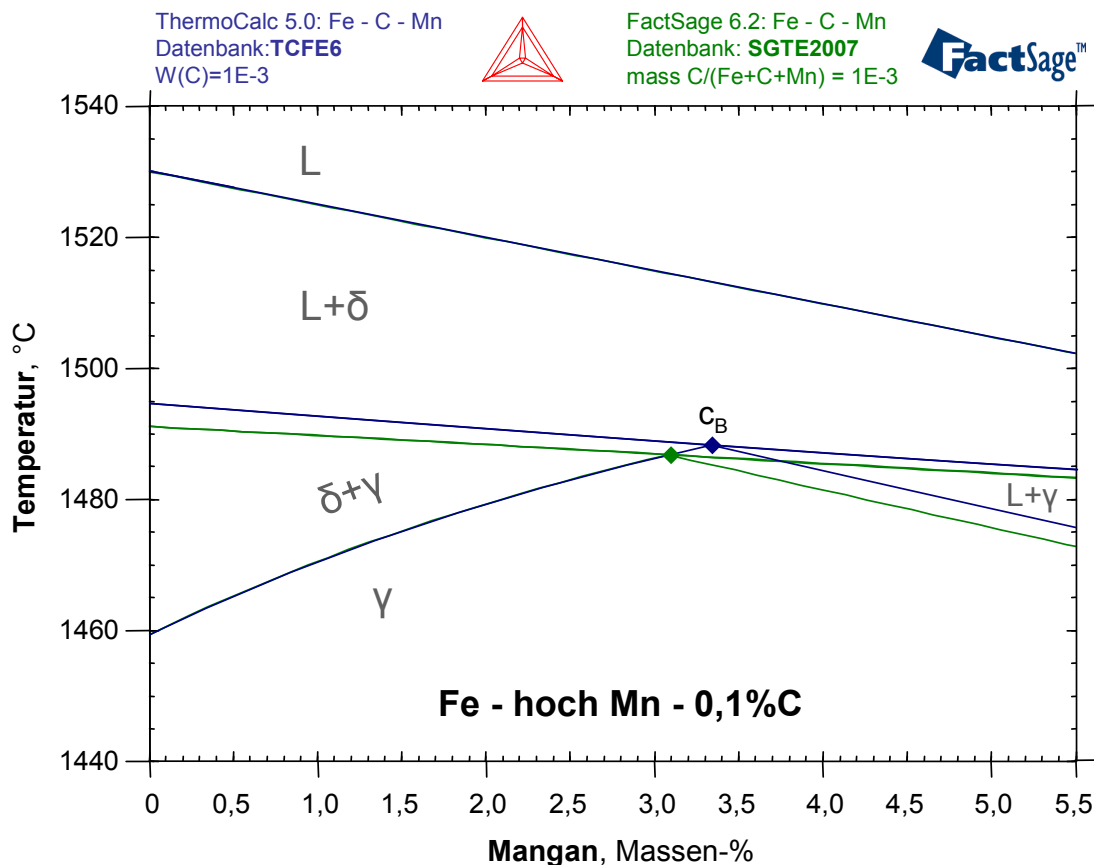
**Abb. F-1:** Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - C - 3%Mn, Vergleich TC / FS.

Interpretation: Die mittels TC und FS berechneten pseudobinären Fe - C - 3%Mn Phasendiagramme in **Abb. F-1** zeigen nur minimale Unterschiede im Bereich der kritischen Punkte  $c_A$  und  $c_B$  auf ( $\sim 0,005\%C$ ). Die Liquidustemperatur, sowie der Verlauf der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung sind komplett ident. Die sonstigen Temperaturdifferenzen zwischen beiden TC und FS betragen maximal um die  $5^\circ C$ , wobei der Unterschied bei der Solidustemperatur rechts von  $c_B$  ( $=T_{\gamma \rightarrow \gamma+L}$ ) ab  $0,2\%C$  leicht über  $5^\circ C$  ansteigt und bei  $0,4\%C$   $10^\circ C$  beträgt.

Diese aufgezeigten Unterschiede zwischen TC und FS sind dabei vergleichbar mit jenen des binären Fe-C Systems (identische Liquidustemp. und gleicher Verlauf der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung), dargestellt in **Abb. H-1** und beschrieben im Detail in **Anhang H**.



**Abb. H-1:** Phasendiagramm Fe - C, inkl. Modelllegierungen, Vergleich TC / FS.



**Abb. F-2:** Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - Mn - 0,1%C, Vergleich TC / FS.

Interpretation: Das pseudobinäres Phasendiagramm Fe - Mn - 0,1%C zeigt ebenfalls nur minimale Unterschiede zwischen TC und FS, dargestellt in **Abb. F-2**. Zu beachten ist, dass bei dieser Darstellung der Temperatureausschnitt nur 100°C beträgt. Daher sind kleine Unterschiede von 2-4°C, sowohl bei der peritektische Temperatur  $T_{\text{perit}}$  als auch bei der Solidustemperatur rechts von  $c_B$  ( $=T_{\gamma \rightarrow \gamma+L}$ ) bereits deutlich zu erkennen. Auffällig bei dem pseudo-binären Phasendiagramm Fe - Mn - 0,1%C ist jedoch, dass beim kritischen Punkte  $c_B$  ein Unterschied von 0,25%Mn herrscht (eventuell auch bedingt durch die Unterschiede beim binären Fe-C System).

Weiters zu erwähnen ist, dass das System Fe - Mn - 0,1%C sehr sensibel auf Kohlenstoffänderungen, bzw. -schwankungen reagiert, visualisiert mittels TC Berechnung in **Abb. F-3**. Bereits eine Änderung von  $\pm 0,01\%$ C bewirkt ein Verschieben von  $c_B$  um mehr als 0,5%Mn. Dementsprechend soll der in **Abb. F-2** aufgezeigte Unterschied bei  $c_B$  zwischen TC und FS von 0,25%Mn nicht überbewertet werden, da sich bei diesem System generell kleinste Änderungen gleich deutlich auf  $c_B$  auswirken, wie in **Abb. F-3** dargestellt.

Beide Produkte, TC und FS, können somit in den untersuchten Konzentrationsbereichen als absolut vergleichbar angesehen werden, was aufgrund der gleichen Primärquellen auch zu erwarten ist.

ThermoCalc 5.0: Fe - C - Mn  
Datenbank:TCFE6  
W(C)=1E-3

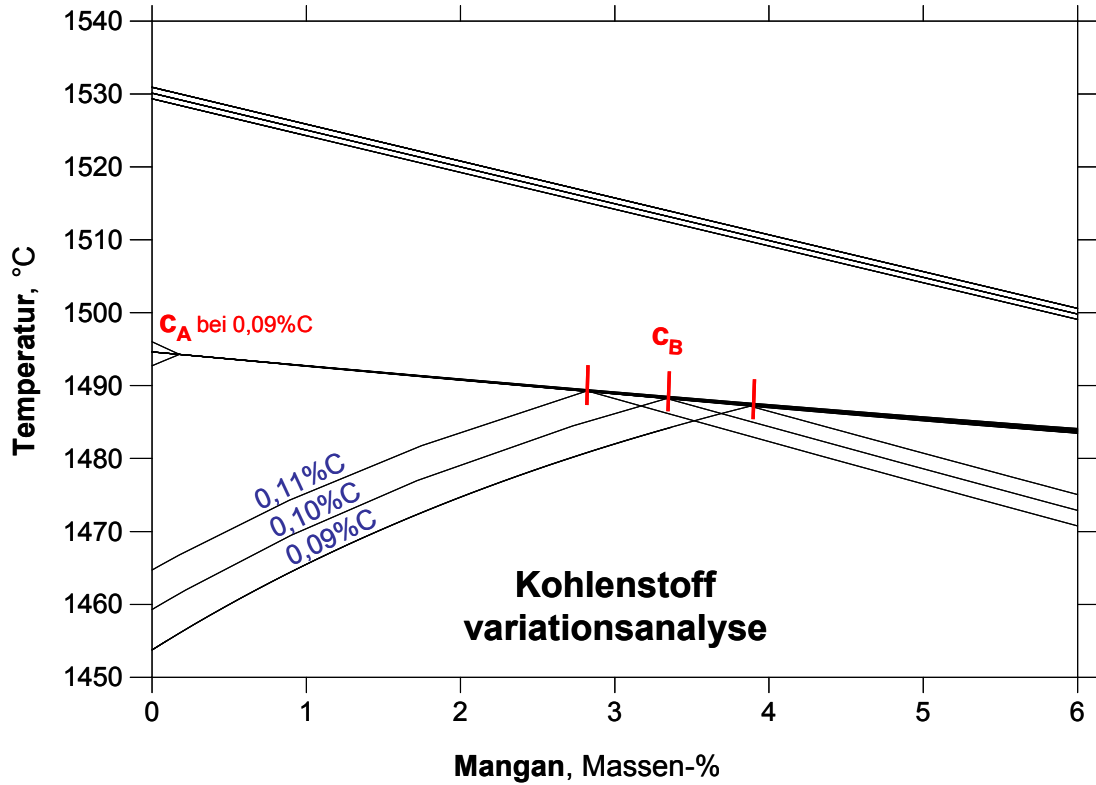


Abb. F-3: Kohlenstoffvariation des pseudobinären Phasendiagramm Fe - Mn - 0,1%C.

### 3.) Chemische Analysen der HFU-Proben / Modelllegierungen

In den folgenden Tabellen sind die chemischen Analysen der HFU-Proben (= der Modelllegierungen) zusammengestellt. Von primärer Bedeutung sind dabei die links angeführten Hauptelemente C und Mn. Spurenelement von Bedeutung treten keine auf.

#### Chemische Analyse der HFU-Proben des Systems: Fe - 0,10%C - hoch Mn

Analyse: Funkenemissionsspektrometrie (OES) von Dr. Pissenberger (voestalpine Stahl Linz, Prozessanalytik Metallurgie)

Herstellung: HFU, Ar-Schutzgasatmosphäre, hochreine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DKV2-Tiegel (je Schmelze ein neuer Tiegel), Abguss per Schleudern in Cu-Kokille (Prallplatte mit BN-Beschichtung)

Einsatzstoffe: technisches Reineisen (Böhler, Ferro35)

Fe-4,4%C Tammannofen Vorschmelze aus Ferro35 und hochreinem Graphit (Sigma-Aldrich, ProduktNr: 282863-1KG, Lot Nr: BCBB5882)  
metallisches Mangan (100% - ohne ausgewiesenen Spuren) von der LfM-Ofenhalle

System Fe-C-Mn			Spuren													
Probe:	C	Mn	Si	P	S	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Ti	Sn	Zr	N
A-I(A)	0,106	1,02	0,002	0,002	0,002	0,003	0,011	0,004	0,001	0,008	0,001	0,000	0,000	0,002	0,001	0,0024
A-II(A)	0,107	2,00	0,003	0,002	0,002	0,003	0,012	0,005	0,002	0,008	0,001	0,001	0,000	0,002	0,001	0,0024
A-III(B)	0,100	2,88	0,004	0,002	0,002	0,005	0,012	0,005	0,003	0,008	0,001	0,001	0,000	0,004	0,001	0,0030
A-IV(B)	0,098	3,69	0,005	0,003	0,002	0,006	0,012	0,005	0,004	0,008	0,002	0,001	-0,001	0,004	0,002	0,0030
A-V(B)	0,098	4,38	0,005	0,003	0,002	0,007	0,012	0,005	0,005	0,008	0,002	0,001	-0,001	0,006	0,002	0,0032
A-VI(B)	0,098	5,39	0,005	0,003	0,003	0,007	0,012	0,006	0,006	0,008	0,002	0,002	-0,001	0,006	0,003	0,0034
Mittelwert:	0,101	-	0,004	0,002	0,002	0,005	0,012	0,005	0,003	0,008	0,001	0,001	-0,001	0,004	0,002	0,003
Stabw:	0,004	-	0,001	0,000	0,000	0,002	0,000	0,001	0,002	0,000	0,001	0,000	0,001	0,002	0,001	0,000

## 4.) Zusammenstellung und Vergleich der DSC, TC und FS Ergebnisse

kurz Bezeichnung	C Gew.-%	Mn Gew.-%	Daten	Typ	T <sub>α→α'</sub>	T <sub>α→α''</sub>	T <sub>γ→δ</sub>	T <sub>γ→δ</sub>	T <sub>γ→δ</sub>	T <sub>δ→L+δ</sub>	T <sub>solid</sub>	T <sub>solid</sub>	T <sub>Perit</sub>	T <sub>Perit</sub>	T <sub>Perit</sub>	T <sub>Liquid</sub>					
					α → α'	α' → α''	γ → γδ	γ → γδ	γ → γδ	δ → L+δ	γ → L+γ	δ → L+δ	γ → L+γ	δ → L+δ	L+δ → L+δ	L+δ → L					
<b>A-I(A)</b>	<b>0,106</b>	<b>1,02</b>	LIM	✓	<b>DSC</b> korr. (high. Temp)	<b>721,2</b>	838,6	1465,9	-	-	-	-	<b>1494,6</b>	-	-	<b>1525,5</b>					
			LIM		ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-Mn	692,8	832,4	1473,6	-	-	-	-	-	1492,6	-	-	1524,5				
			vals		FactSage [SGTE2007] Fe-C-Mn	692,8	832,4	1473,6	-	-	-	-	-	-	1489,7	-	-	1524,3			
			Abweichung		ΔT DSC - TC [TCFE6]	28,4	6,2	-7,7	-	-	-	-	-	-	2,0	-	3,0	1,0			
					ΔT DSC - FS [SGTE2007]	28,5	6,2	-7,7	-	-	-	-	-	-	4,9	-	6,0	1,2			
					ΔT ThermoCalc - FactSage	0,0	0,0	0,0	-	-	-	-	-	-	2,9	-	3,0	0,2			
			<b>A-II(A)</b>	<b>0,107</b>	<b>2,00</b>	LIM	✓	<b>DSC</b> korr. (high. Temp)	<b>694,9</b>	815,2	1476,1	-	-	-	-	<b>1494,4</b>	-	-	<b>1522,1</b>		
						LIM		<b>WIEDERHOLUNG</b>	<b>692,7</b>	813,0	1477,5	-	-	-	-	-	1493,7	-	-	1520,6	
						vals		<b>Mittelwert</b>	<b>693,8</b>	814,1	1476,8	-	-	-	-	-	-	<b>1494,1</b>	-	-	<b>1521,4</b>
						LIM		ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-Mn	654,3	802,8	1482,4	-	-	-	-	-	-	1490,8	-	-	1519,4
Abweichung		FactSage [SGTE2007] Fe-C-Mn				654,3	802,8	1482,4	-	-	-	-	-	-	1488,3	-	-	1519,3			
		ΔT DSC - TC [TCFE6]				39,5	11,3	-5,6	-	-	-	-	-	-	3,3	-	3,8	1,9			
		ΔT DSC - FS [SGTE2007]				39,5	11,3	-5,6	-	-	-	-	-	-	5,8	-	6,4	2,1			
		ΔT ThermoCalc - FactSage				0,0	0,0	0,0	-	-	-	-	-	-	2,5	-	2,6	0,1			
<b>A-III(B)</b>	<b>0,100</b>	<b>2,88</b>				LIM	✓	<b>DSC</b> korr. (high. Temp)	<b>680,4</b>	789,5	1484,1	-	-	-	-	<b>1491,6</b>	-	-	<b>1516,4</b>		
						LIM		ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-Mn	610,2	780,4	1485,4	-	-	-	-	-	1489,1	-	-	1515,6	
			vals		FactSage [SGTE2007] Fe-C-Mn	610,2	780,4	1485,5	-	-	-	-	-	-	1487,0	-	-	1515,4			
			Abweichung		ΔT DSC - TC [TCFE6]	70,2	9,1	-1,3	-	-	-	-	-	-	2,5	-	3,0	0,8			
					ΔT DSC - FS [SGTE2007]	70,2	9,1	-1,4	-	-	-	-	-	-	4,6	-	5,2	1,0			
					ΔT ThermoCalc - FactSage	0,0	0,0	-0,1	-	-	-	-	-	-	2,1	-	2,2	0,2			

Kurz Bezeichnung	C Gew.-%	Mn Gew.-%	Daten	Typ	T <sub>α→γ</sub> Start	T <sub>α→γ</sub> Ende	T <sub>γ→δ</sub> Start	T <sub>γ→δ</sub> Ende	T <sub>Solid</sub>	T <sub>Solid</sub>	T <sub>Perit</sub> Start	T <sub>Perit</sub> Ende	T <sub>Liquid</sub>
			links / rechts von c <sub>A</sub> / c <sub>B</sub>		α → α+γ	α+γ → γ	γ → γ+δ	γ+δ → δ	γ → L+γ	δ → L+δ	δ+γ → L+δ+γ	L+δ+γ → L+δ	L+δ → L

A-V(B)	0,098	3,69	✓	DSC	korrigiert (high Temp)	perfektes	zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	LfM	675,0	775,8	1476,6	-	-	1491,6	1513,7	
				ThermoCalc	[TCFE6] Fe-C-Mn	zwischen c <sub>A</sub> & c <sub>B</sub>	LfM	556,9	760,4	1486,6	-	-	1487,6	-	1487,8	1511,6
				FactSage	[SGTE2007] Fe-C-Mn	zwischen c <sub>A</sub> & c <sub>B</sub>	vals	556,9	760,4	1483,6	-	-	1485,8	-	1485,9	1511,5
			Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	118,1	15,4	-10,0	-	-	-	2,5	-	3,8	2,1	
				ΔT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	118,1	15,4	-7,0	-	-	-	4,3	-	5,7	2,2	
	ΔT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	0,0	0,0	3,0	-	-	-	1,8	-	1,9	0,1				

A-V(B)	0,098	4,38	✓	DSC	korrigiert (high Temp)	rechts von c <sub>B</sub>	LfM	644,9	754,3	-	-	-	1489,5	1490,0	1508,9
				ThermoCalc	[TCFE6] Fe-C-Mn	rechts von c <sub>B</sub>	LfM	487,1	744,4	-	-	-	1486,4	1486,6	1508,2
				FactSage	[SGTE2007] Fe-C-Mn	rechts von c <sub>B</sub>	vals	487,1	744,3	-	-	-	1484,8	1484,9	1508,0
			Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	157,8	9,9	-	-	-	-	3,3	-	3,4	0,7
				ΔT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	157,8	10,0	-	-	-	-	6,3	-	4,7	0,9
	ΔT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	0,0	0,1	-	-	-	-	3,0	-	1,6	1,7	0,2		

A-V(B)	0,098	5,39	✓	DSC	korrigiert (high Temp)	rechts von c <sub>B</sub>	LfM	nicht erkennbar	733,8	-	-	-	1486,6	1489,4	1506,5	
				ThermoCalc	[TCFE6] Fe-C-Mn	rechts von c <sub>B</sub>	LfM	bis RT	723,0	-	-	-	1484,6	1484,8	1503,1	
				FactSage	[SGTE2007] Fe-C-Mn	rechts von c <sub>B</sub>	vals	252,6	723,0	-	-	-	1483,3	1483,4	1502,9	
			Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	x	10,8	-	-	-	-	1,8	-	4,0	4,6	3,4
				ΔT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	x	10,8	-	-	-	-	4,8	-	5,3	6,0	3,6
	ΔT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	-	0,0	-	-	-	-	3,0	-	1,3	1,4	0,2			

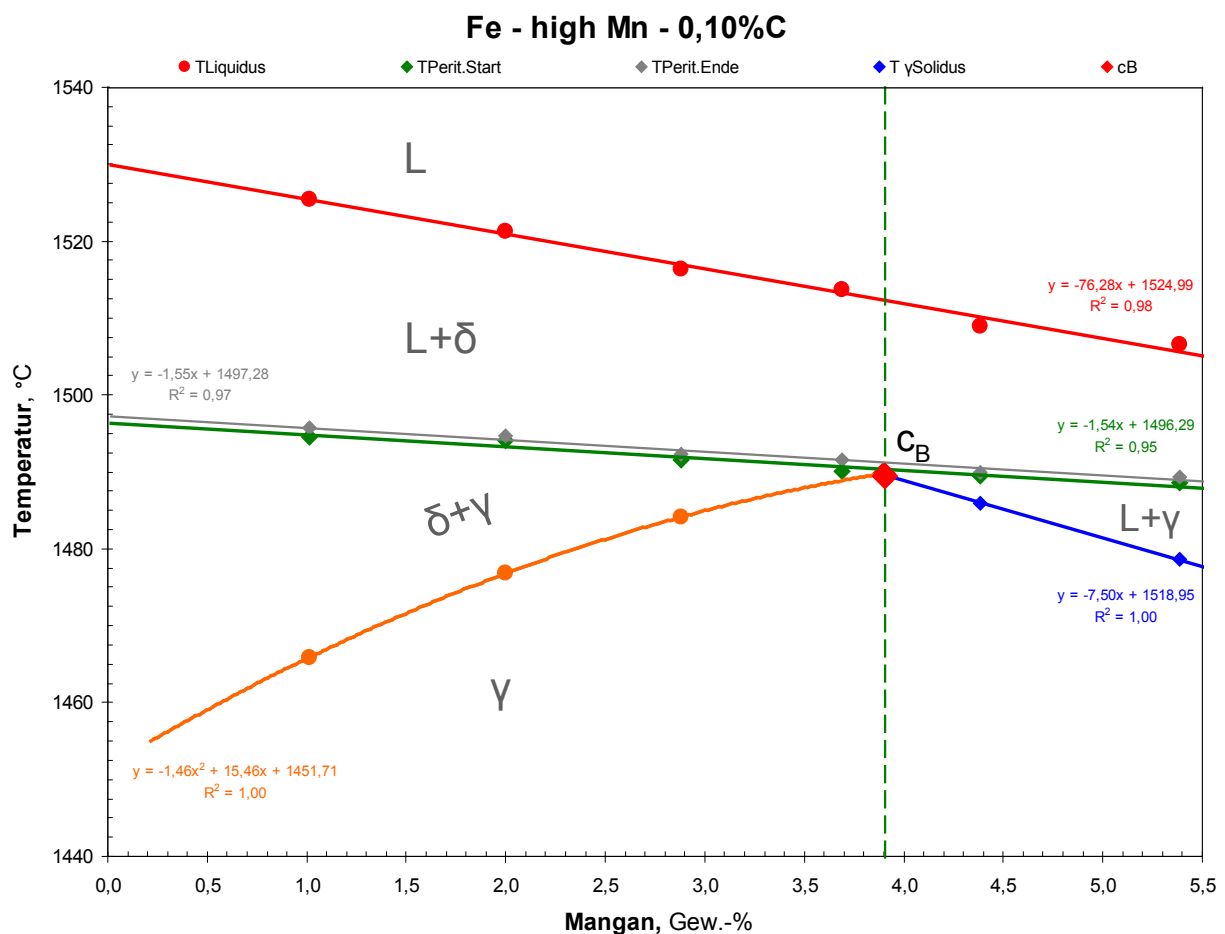


## 5.) Auswertung und Interpretation

**Tabelle F-2** ist eine umfassende Zusammenstellung der Messergebnisse von 6 Modelllegierungen des pseudobinären Systems Fe - hoch Mn - 0,10%C, wobei bei der Legierung A-IV(B) der Beginn der  $\gamma \rightarrow \delta + \gamma$  Umwandlung nicht eindeutig gemessen werden konnte. Diese gezielte Zusammenstellung der Modelllegierungen erlaubt es, das pseudobinäre Phasendiagramm Fe - hoch Mn - 0,10%C neu zu konstruieren, dargestellt in **Abb. F-4**.

DSC - Messdaten	Legierung	A-I(A)	A-II(A)	A-III(B)	A-IV(B)	cB	A-V(B)	A-VI(B)
	Kohlenstoff	0,106	0,107	0,100	0,098	0,10	0,098	0,098
	Mangan	1,02	2,00	2,88	3,69	3,90	4,38	5,39
	Lage	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	cB ermittelt	rechts von cB	rechts von cB
	$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$	1465,9	1476,8	1484,1		1489,8	-	-
	$T_{\gamma}^{\text{Solidus}}$	-	-	-	-	1489,8	1485,9	1478,6
	$T_{\text{Perit.}}^{\text{Start}}$	1494,6	1494,1	1491,6	1490,1	1489,8	1489,5	1488,6
	$T_{\text{Perit.}}^{\text{Ende}}$	1495,7	1494,7	1492,3	1491,6		1490,0	1489,4
	$T_{\text{Liquidus}}$	1525,5	1521,4	1516,4	1513,7		1508,9	1506,5

**Tabelle D-2:** DSC-Messdaten des pseudobinären Systems Fe - hoch Mn - 0,1%C.



**Abb. F-4:** Neu konstruiertes pseudobinäres Phasendiagramm Fe - hoch Mn - 0,10%C.

Das in **Abb. F-4** neu konstruiertes pseudobinäres Phasendiagramm Fe - hoch Mn - 0,10%C reagiert, wie in **Kapitel 2** beschrieben und in **Abb. F-3** visualisiert, sehr sensibel auf den Kohlenstoffgehalt im Hintergrund. So wirkt sich bereits die herstellungsbedingte Kohlenstoffschwankung (Min. 0,098 / Max. 0,107% /  $\Delta = 0,01\%$ ) der Modelllegierungen negativ auf die Konstruktion dieses pseudobinäres Phasendiagramm Fe - hoch Mn - 0,10%C aus. Aufgrund der Berechnungsergebnisse von **Abb. F-3** ist die Genauigkeit des in **Abb. F-4** neu bestimmten Wertes von  $c_B$  mit  $\pm 0,5\%$  Mn anzugeben.

**Tabelle F-3** ist eine Zusammenstellung der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen den DSC Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007] der jeweiligen Legierungen. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich keine einzige Temperaturabweichung größer als  $\pm 10^\circ\text{C}$  auftritt. Besonders gering sind die Abweichungen der TC und FS Berechnungen bei  $T_{\text{Liquid}}$  und bei  $T_{\text{Perit}}$ , wobei die  $T_{\text{Perit}}$  von TC um  $2,9^\circ\text{C}$  und von FS um  $4,9^\circ\text{C}$  im Durchschnitt zu tief berechnet wird. Die Ergebnisse in **Tabelle F-3** zeigen, dass sowohl TC [TCFE6] wie auch FS [SGTE2007] die ausgewählten Modelllegierungen von **Kapitel 3** gut beschreiben. Die durchgeführten (vereinfachten) Messungen zeigen derzeit kein Potential für weitere Untersuchungen auf. Sofern Interesse an Legierungen mit Kohlenstoffgehalten  $> 0,2\%$  und höheren Mangangehalten  $> 4\%$  besteht, wäre die Solidustemperatur rechts von  $c_B (=T_{\gamma \rightarrow \gamma+L})$  zu untersuchen.

Abweichungen	Legierung		A-I(A)	A-II(A)	A-III(B)	A-IV(B)	A-V(B)	A-VI(B)
	Legierung	Kohlenstoff	0,106	0,107	0,100	0,098	0,098	0,098
		Mangan	1,02	2,00	2,88	3,69	4,38	5,39
	Lage	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	rechts von cB	rechts von cB	
$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-7,7	-5,6	-1,3	-10,0	-	-	
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	-7,7	-5,6	-1,4	-7,0	-	-	
$T_{\text{Solidus}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-	-	-	-	3,3	1,8	
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	-	-	-	-	6,3	4,8	
$T_{\text{Perit.}}^{\text{Start}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	2,0	3,3	2,5	2,5	3,1	4,0	
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	4,9	5,8	4,6	4,3	4,7	5,3	
$T_{\text{Liquidus}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	1,0	1,9	0,8	2,1	0,7	3,4	
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	1,2	2,1	1,0	2,2	0,9	3,6	

**Tabelle F-3:** Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  zwischen den DSC-Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007].

In **Abb. F-5** ist zur besseren Visualisierung das neu konstruierte pseudobinäres Phasendiagramm Fe - hoch Mn - 0,10%C von **Abb. F-4** mit dem in **Abb. F-2** berechneten Phasendiagramm überlappt. **Abb. F-5** stellt den vereinfachten Vergleich mit der TC Berechnung und **Abb. F-6** jenen mit der FS Berechnung dar. Zu beachten ist, dass bei dieser Darstellung der Temperatureausschnitt (y-Achse) nur  $100^\circ\text{C}$  beträgt und daher kleine Temperaturunterschiede bereits deutlich zu erkennen sind. Tendenziell erscheint die TC Berechnung, dargestellt in **Abb. F-5**, etwas besser zu passen, als die in **Abb. F-6** dargestellte FC Berechnung.

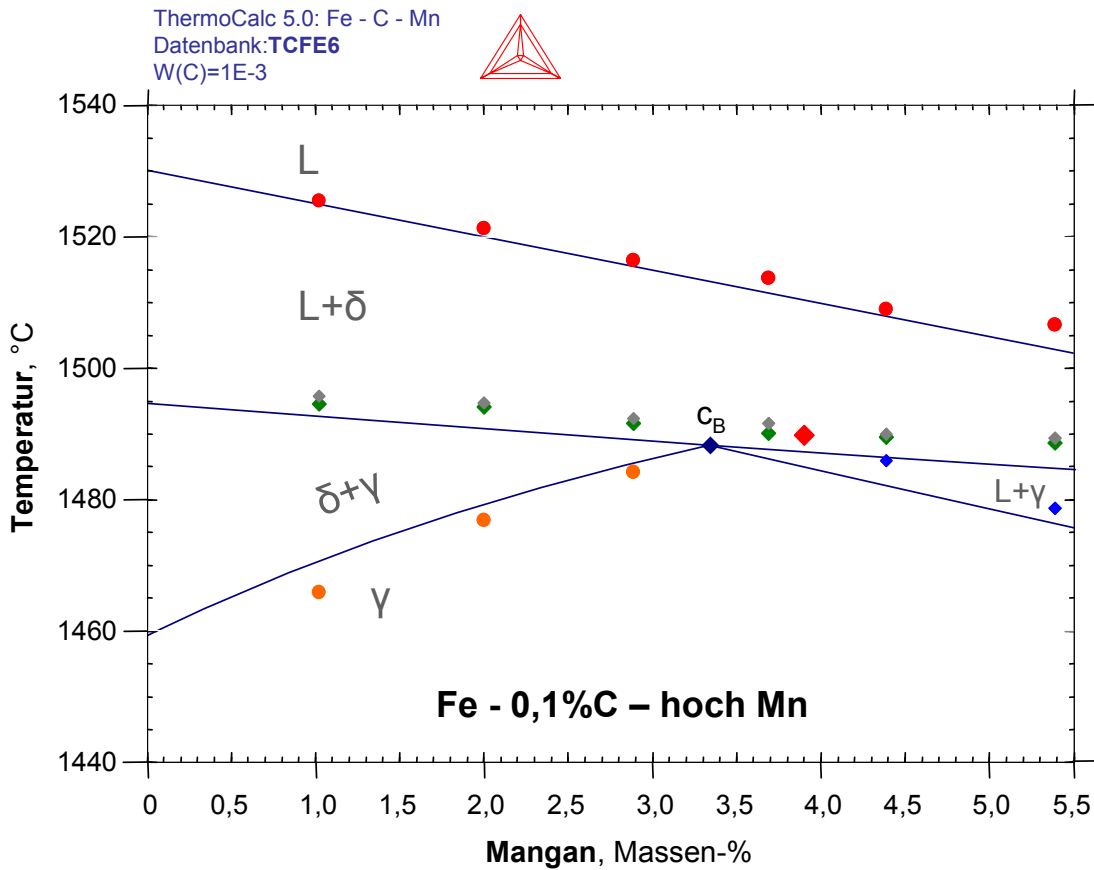


Abb. F-5: Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - hoch Mn - 0,10%C, Vergleich DSC / TC.

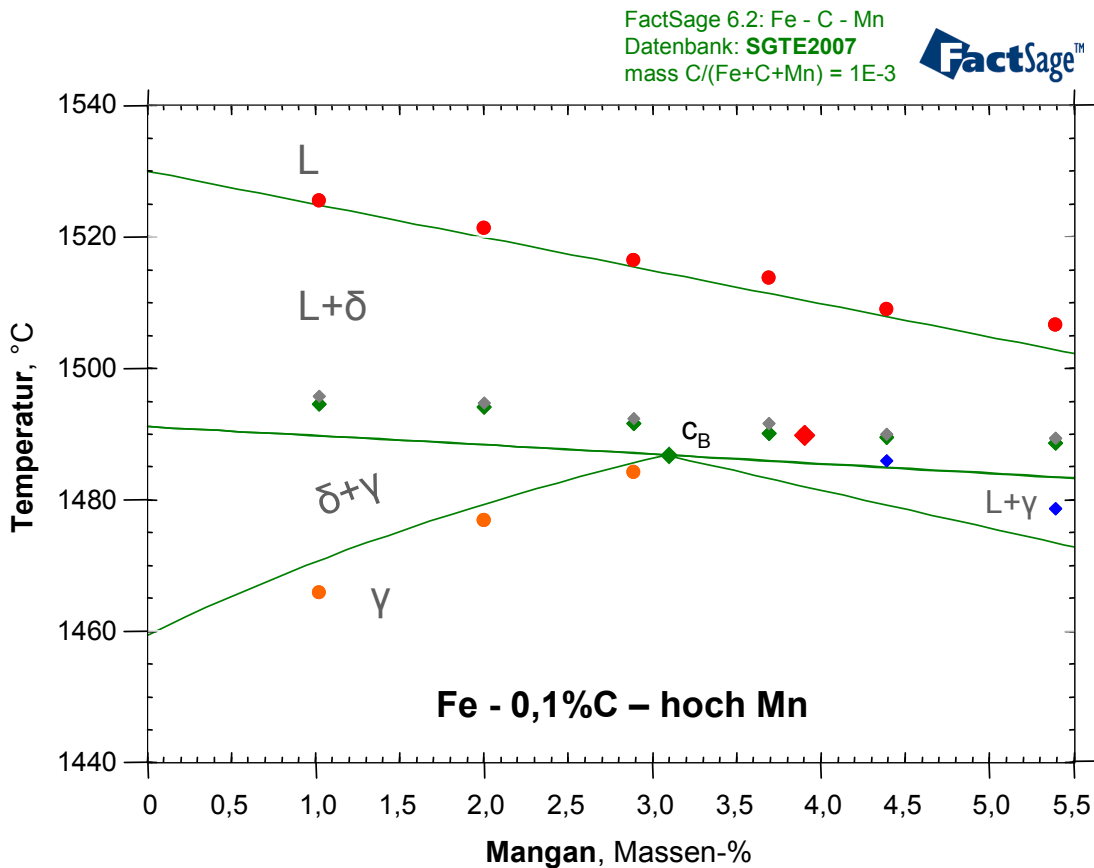
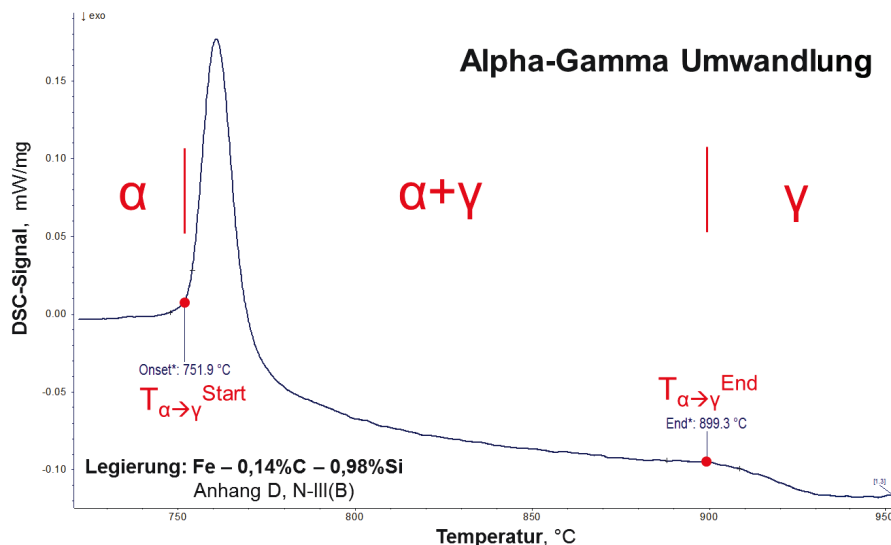


Abb. F-6: Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - hoch Mn - 0,10%C, Vergleich DSC / FS.

## 6.) DSC Messungen der Alpha-Gamma Umwandlung

Auch wenn der Fokus dieser Arbeit primär auf den Hochtemperaturphasenumwandlungen liegt, wurde bei allen DSC Messungen (**Anhang D** bis **I**) auch immer die Alpha-Gamma Umwandlung mitgemessen. Diese Messwerte, sowie der Vergleich mit den TC und FS Berechnungen, ist in den Tabellen in **Kapitel 4** zusammengestellt. Dabei ist ersichtlich, dass die Messwerte der  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start}}$  Umwandlungstemperatur grau hinterlegt sind. Grund dafür ist die mit steigendem Mn-Gehalt erhöhte Schwierigkeit bei der experimentellen Bestimmung der Phasenumwandlung und die sehr groß werdenden Abweichungen zu den thermodynamischen Berechnungen. Dieses Phänomen ist eine Besonderheit von Mn-legierten Stählen und wird daher in der folgenden Zusammenstellung beschrieben.

**Abb. F-7** zeigt das typische DSC Messsignal der Alpha-Gamma Umwandlung anhand der Fe - 0,14%C - 1%Si Legierung N-III(B) (**Anhang D**), deren Aufbereitung und Auswertung detailliert im **Anhang B, Kapitel 3.3, Abb. B-30** und **B-36** dargestellt ist. Der Beginn der  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start}}$  ( $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$ ) Umwandlung, welcher mit einem stark ansteigenden Peak (=Enthalpiesprung) einhergeht, wird ausgewertet mit der Funktion Onset. Der Alpha-Gamma Umwandlungsbeginn lässt sich aufgrund der größeren Enthalpieänderung sehr gut auswerten (zu erwartende Genauigkeit  $\pm 3^\circ\text{C}$ ) wohingegen sich das Umwandlungsende (zu erwartende Genauigkeit  $\pm 6^\circ\text{C}$ ) nur schwierig auswerten lässt, beschrieben in **Anhang B, Kapitel 3.3.3**.



**Abb. F-7:** DSC-Messung der Alpha-Gamma Umwandlung der Legierung Fe - 0,14%C - 1%Si.

Bei den Fe - 0,10%C - hoch Mn Legierungen ist ab ca. ~3% Mangan das Verhalten der Alpha-Gamma Umwandlung, wie exemplarisch in **Abb. F-8** anhand der Fe - 0,1%C - 3,7%Mn Legierung A-IV(B) dargestellt, deutlich anders. Der vermeintliche Umwandlungsbeginn der  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start}}$  Umwandlung ist nicht eindeutig und verläuft sehr langsam über einem weiten Temperaturbereich, ohne den typischen starken Anstieg einer ausgeprägten Peakflanke. Der in **Abb. F-8** konstruierte Onset ist ein „Auswerterversuch“. Im Gegensatz zum Umwandlungsbeginn, lässt sich das Umwandlungsende  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{End}}$  ( $\alpha + \gamma \rightarrow \gamma$ ) sehr gut bestimmen.

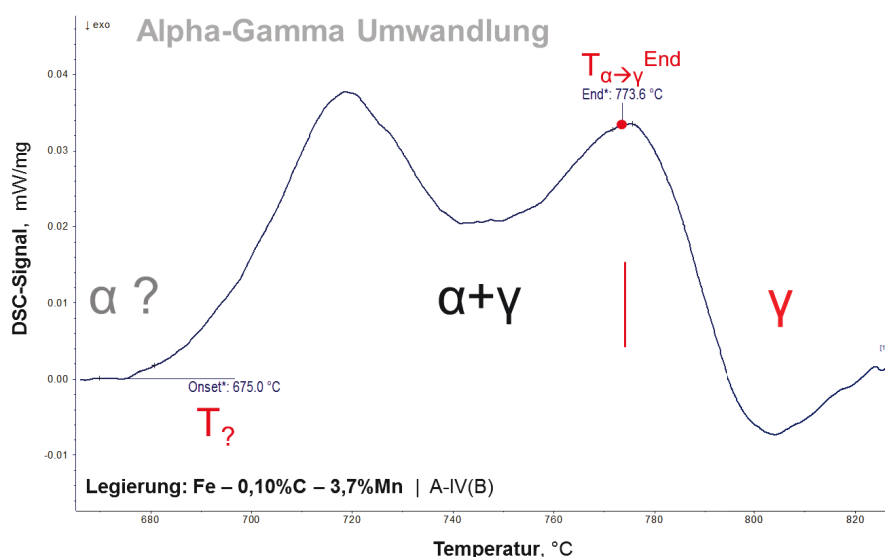


Abb. F-8: DSC-Messung der Alpha-Gamma Umwandlung der Legierung Fe - 0,1%C - 3,7%Mn.

Tabelle F-4 ist eine Zusammenstellung der Messergebnisse von 600 bis 900°C der 6 Modelllegierungen, wobei es sich bei der  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start}}$  Umwandlung um einen „Auswerterversuch“ handelt. Die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen den DSC Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007] der jeweiligen Legierungen, sind in Tabelle F-6 zusammengestellt.

DSC - Messdaten	Legierung	A-I(A)	A-II(A)	A-III(B)	A-IV(B)	A-V(B)	A-VI(B)
	Kohlenstoff	0,106	0,107	0,100	0,098	0,098	0,098
	Mangan	1,02	2,00	2,88	3,69	4,38	5,39
	Lage	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	rechts von cB	rechts von cB
	$T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start}}$	721,2	693,8	680,4	675,0	644,9	nicht erkennbar
	$T_{\alpha + \gamma \rightarrow \gamma}^{\text{Ende}}$	838,6	814,1	789,5	775,8	754,3	733,8

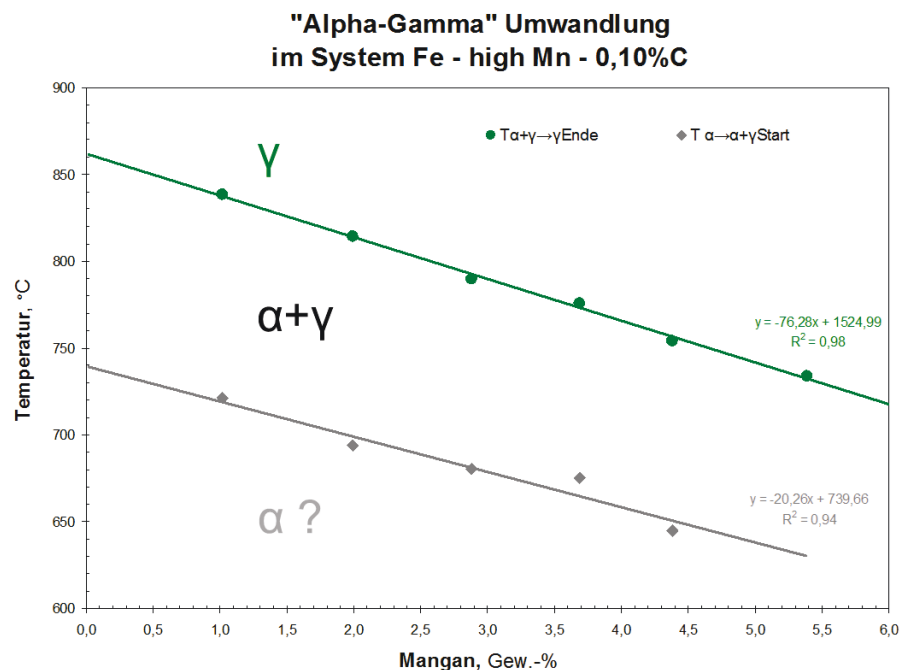
Tabelle F-4: DSC-Messdaten im Temperaturbereich von 600 bis 900°C des Systems Fe - hoch Mn - 0,1%C.

Abweichungen	Legierung	A-I(A)	A-II(A)	A-III(B)	A-IV(B)	A-V(B)	A-VI(B)	
	Kohlenstoff	0,106	0,107	0,100	0,098	0,098	0,098	
	Mangan	1,02	2,00	2,88	3,69	4,38	5,39	
	Lage	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	rechts von cB	rechts von cB	
	$T_{\alpha \rightarrow \alpha + \gamma}^{\text{Start}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	28,4	39,5	70,2	118,1	157,8	x
		$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	28,5	39,5	70,2	118,1	157,8	x
$T_{\alpha + \gamma \rightarrow \gamma}^{\text{Ende}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	6,2	11,3	9,1	15,4	9,9	10,8	
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	6,2	11,3	9,1	15,4	10,0	10,8	

Tabelle F-5: Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  zwischen den DSC-Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007].

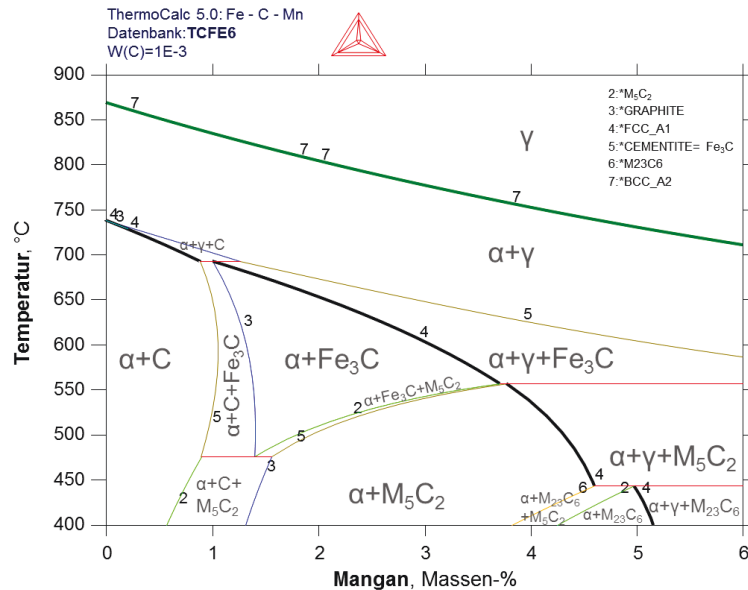
Die Ergebnisse von **Tabelle F-5** zeigen sehr deutlich, dass mit steigendem Mn-Gehalt die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  der  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start}}$  Umwandlung stark ansteigt. Hingegen bleibt die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  der  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{End}}$  Umwandlung, sowohl bei der TC [TCFE6] wie auch FS [SGTE2007] Berechnung im Mittel konstant bei  $+10,5^\circ\text{C}$ . Es ist aufgrund dieses sehr korrelierenden Zusammenhanges davon auszugehen, dass die  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{End}}$  Umwandlung sowohl von der DSC-Messung, wie auch von den thermodynamischen Berechnungen entsprechend gut beschrieben wird.

Um die Ergebnisse der  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start}}$  und  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{End}}$  Umwandlung zu visualisieren, wurde aus den Messwerten von **Tabelle F-4**, ein pseudobinäres Fe - hoch Mn - 0,10%C Phasendiagramm im Temperaturbereich von 600 bis  $900^\circ\text{C}$  konstruiert, dargestellt in **Abb. F-9**. Der „Auswerterversuch“ der  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start}}$  Umwandlung ergibt zwar eine zusammenhängende Gerade, jedoch lässt sich vom Verlaufe der DSC-Messung, wie in **Abb. F-8** dargestellt, keine eindeutige Aussage über die tatsächliche Phasenumwandlung treffen.



**Abb. F-9:** Neu konstruiertes pseudobinäres Phasendiagramm Fe - hoch Mn - 0,10%C.

Um die hohen Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen der DSC-Messung und der TC [TCFE6] Berechnung besser zu verstehen, wurde in Analogie zu **Abb. F-9**, das pseudobinäres Phasendiagramm mit TC berechnet, dargestellt in **Abb. F-10**. Dieses zeigt einen kontinuierlichen Verlauf der  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{End}}$  Umwandlung (= dicke grüne Linie), vergleichbar wie die Messergebnisse in **Abb. F-9**. Die  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start}}$  Umwandlung (= dicke schwarze Linie) verläuft hingegen ab 1%Mn nicht stetig und nimmt mit steigendem Mn-Gehalt stark ab, sodass bei Mn-Gehalten  $> 4,4\%$   $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start}}$  unter  $500^\circ\text{C}$  liegt. Weiters zeigt das Phasendiagramm in **Abb. F-10** bei höheren Mn-Gehalten verschiedene Karbidphasen (Zementit,  $M_5C_2$ ,  $M_{23}C_6$ ) sowie komplexe fest-fest Phasenumwandlungen, die sich nicht im DSC-Signal wiederfinden.



**Abb. F-10:** Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - Mn - 0,1%C.

Bei diesen ersten Betrachtungen der Alpha-Gamma Umwandlung bei höher manganlegierten Stählen lässt sich Folgendes feststellen:

- Bei Legierungen mit höheren Mangangehalten ( $>1\% \text{Mn}$ ) lässt sich mittels der in **Anhang B** beschriebenen DSC-Methode die  $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start}}$  Umwandlung nur sehr schlecht und nicht eindeutig bestimmen.
- Alle anderen Phasenumwandlungen bei höheren Temperaturen lassen sich in manganlegierten Stählen experimentell eindeutig bestimmen und sind auch in den thermodynamischen Datenbanken [TCFE6 und SGTE2007] gut beschrieben.
- Wie in **Abb. F-10** dargestellt, zeigen die thermodynamischen Berechnungen bei höheren Mn-Gehalten verschiedene Karbidphasen (Zementit,  $\text{M}_5\text{C}_2$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ), sowie komplexe fest-fest Phasenumwandlungen unterhalb und im Bereich der  $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$  Umwandlung. Die  $\gamma$ -Starttemperatur fällt dabei mit steigendem Mn-Gehalt zu sehr niedrigen Temperaturen ab.

Mögliche Gründe für die mangelhaften DSC Messergebnisse im unteren Temperaturbereich sind wie folgt:

- Die DSC-Methode und deren Setup (Probenmasse, Heizrate, Tiegelmaterial), wie im **Anhang B** beschrieben, ist nicht für diesen tiefen Temperaturbereich optimiert, bzw. ist für diese Fragestellung überhaupt nicht die Methode der Wahl.
- Auch ist es nicht auszuschließen, dass die Probenqualität der manganlegierten Stähle nicht optimal ist und sich die Probe (z.B. durch eine ausgebildete dendritische, geseigerte Erstarrungsstruktur und/oder ein martensitisches Härtegefüge) nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

Weitere Untersuchungen sind notwendig, um die Alpha-Gamma-Umwandlung und deren experimentelle Bestimmung bei höher manganlegierten Stählen besser zu verstehen!







## ANHANG – G

# Untersuchung von ausgewählten Legierungen und eines pseudobinären Schnittes des Systems Fe-C-Si-Al

### *Inhaltsverzeichnis*

---

- 1.) Versuchsprogramm und Modelllegierungen
- 2.) Thermodynamische Berechnungen und Vergleiche
- 3.) Chemische Analysen der HFU-Proben / Modelllegierungen
- 4.) Zusammenstellung und Vergleich der DSC, TC und FS Ergebnisse
- 5.) Auswertung und Interpretation

Der vorliegende Bericht beschreibt detailliert die durchgeführten Untersuchungen im quaternären System Fe-C-Si-Al. Das Versuchsprogramm, die chemische Analyse der Modelllegierungen, die mittels DSC gemessenen Umwandlungstemperaturen, die mittels ThermoCalc und FactSage berechneten Umwandlungstemperaturen und deren Vergleiche werden, in Tabellenform zusammengestellt, dargestellt. Weiters wird ein ausgewählter pseudobinärer Schnitt rekonstruiert und dabei werden auch die kritischen Punkte  $c_A$  und  $c_B$  neu bestimmt.

Diese Zusammenstellung baut in ihrer Darstellung und Methodik auf den Bericht über das Fe-C-Si System (**Anhang D**) auf.

# 1.) Versuchsprogramm und Modelllegierungen

Das Versuchsprogramm setzt sich ausschließlich aus einer Kohlenstoffvariation (6 Legierungen) bei einem konstanten Siliziumgehalt von 0,52% und einem Aluminiumgehalt von 0,8% zusammen, dargestellt in **Tabelle G-1**. Aufgrund der Komplexität von Multikomponentensystemen wird für die erste Untersuchung dieses quaternären Fe-C-Si-Al Systems ausschließlich ein pseudobinäres Fe-C Diagramme betrachtet.

Modelllegierungen des 4-Stoffsystems Fe-C-Si-Al			
Kohlenstoffvariationen			
Bezeichnung	Kohlenstoff Gew.-%	Silizium Gew.-% SOLL	Aluminium Gew.-% SOLL
A_0(C)	0,04	0,52	0,80
A_Ix(C)	0,11		
A_I(A)	0,12		
A_III(A)	0,16		
A_IV(C)	0,23		
A_V(A)	0,26		

bereits untersuchte ternäre Systeme		
Fe-C-Si	Kohlenstoff Gew.-%	Silizium Gew.-%
A-I	0,09	0,51
A-II	0,14	
A-III	0,25	
Fe-C-Al	C Gew.-%	Al Gew.-%
B-I (E)	0,22	0,8

**Tabelle G-1:** Versuchsprogramm im 4-Stoffsystem Fe-C-Si-Al.

Um das Versuchsprogramm möglichst nahe an realen Legierungen zu planen, wird das zur Untersuchung ausgewählte quaternäre Fe-C-Si-Al System an die Legierung „TRIP 3“ von **Tabelle C-2 (Anhang C)** angelehnt.

reale Legierungen	chemische Analyse, Gew.-%					ppm	
	C	Si	Al	Mn	Cu	B	N
TRIP 1	0,2	0,14	1,5	1,5	0,02	3,6	22,3
TRIP 2	0,2	0,34	1,0	1,8	0,05	3,9	25,2
TRIP 3	0,2	0,53	0,8	2,2	0,05	4,0	32,4

**Tabelle C-2:** Auszug von realen TRIP Legierungen.

Das ausgewählte quaternäre Fe - C - 0,52%Si - 0,8%Al System basiert dabei auf bereits untersuchten Teilsystemen der ternären Systeme Fe-C-Si und Fe-C-Al. In **Anhang D** ist das ternäre Teilsystem Fe - C - 0,5%Si und - 1%Si untersucht, wobei wie in **Tabelle D-3** und **-5** zusammengefasst, TC [TCFE6] die Messungen tendenziell etwas besser beschreiben als FS [SGTE2007]. In **Anhang E** ist das ternäre Teilsystem Fe - hoch Al - 0,22%C untersucht. Wie in **Tabelle E-3** und **-5** zusammengefasst, ermöglicht ausschließlich TC [TCFE6] vergleichbare Berechnungen, wenn auch mit erhöhten Abweichungen. Bei der Fe - 0,22%C - 0,8%Al Legierung B-I(E) sind die Temperaturabweichungen der ermittelten Phasenumwandlungen zwischen der DSC Messung und der TC Berechnung noch unter 15°C, zusammengestellt in **Tabelle E-5**. Es ist daher davon auszugehen, dass TC [TCFE6] Aluminiumgehalte bis 0,8% annähernd gut beschreiben kann.

## 2.) Thermodynamische Berechnungen und Vergleiche

---

Zur Planung und Ausweitung des Versuchsprogramms wurden, wie in **Anhang C** beschrieben, thermodynamische Berechnungen und Vergleiche durchgeführt. Folgende Primärquellen sind angegeben, wobei ebenfalls die jeweiligen ternären Untersysteme angeführt werden:

- **ThermoCalc 5.0 [Datenbank: TCFE6] (TC)**

- Ternäres System Fe-C-Al: Connetable, D. et al.: Calphad 32 (2008), 2, 361-370. (**Anhang D**)
- Ternäres System Fe-C-Si: Miettinen, J. and B. Hallstedt, Calphad, 22 (1998), 231-256. (**Anhang E**)  
Lacaze, J. and B. Sundman, Met. Trans. 22A (1991), 10, 2211-2223.  
(nicht offiziell) Sundman, B., revision of the liquid Fe-Si-C description, 1999.
- Ternäres System Al-Si-C: Grobner, J., H.L. Lukas and F. Aldinger: *Thermodynamic calculation of the ternary system Al-Si-C*. Calphad 20 (1996), 2, 247-254.
- Keine Beschreibung des ternären Systems Fe-Si-Al
- Keine Beschreibung des quaternären Systems Fe-C-Si-Al

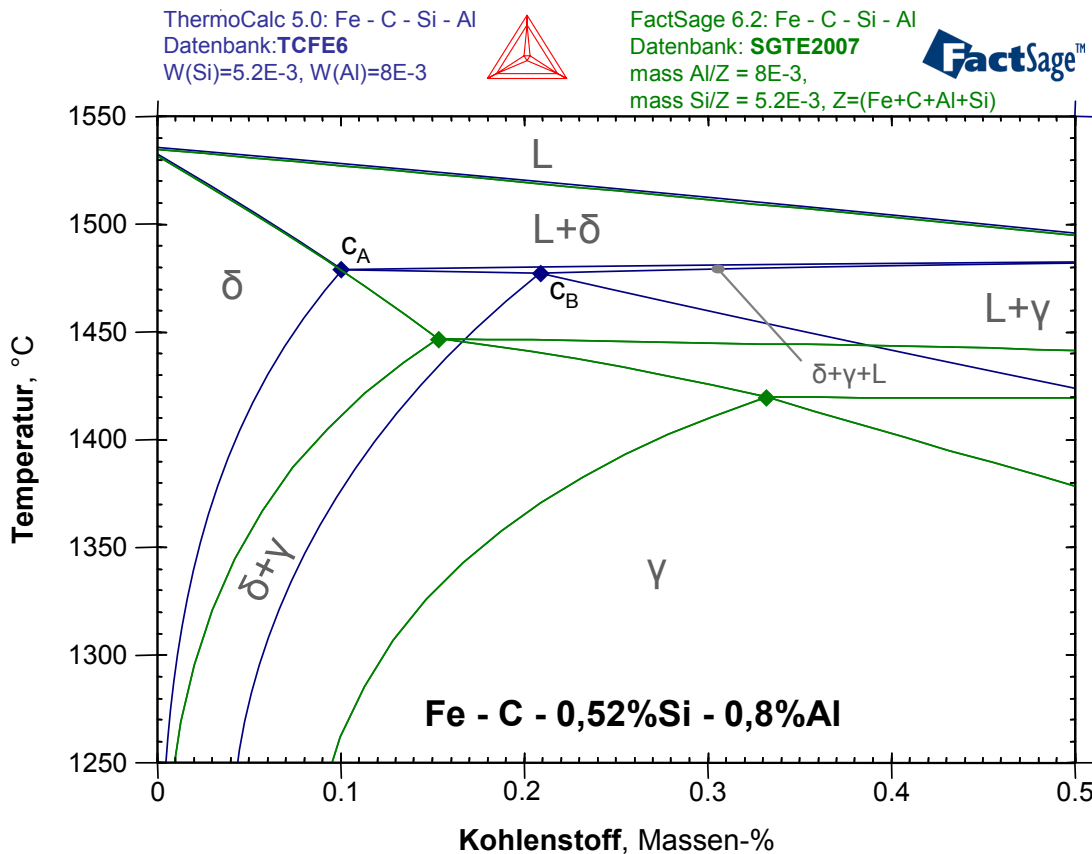
- **FactSage 6.2 [Datenbank: SGTE2007] (FS)**

- Ternäres System Fe-C-Si: Miettinen, J. and B. Hallstedt, Calphad, 22 (1998), 231-256. (**Anhang E**)  
Lacaze, J. and B. Sundman, Met. Trans. 22A (1991), 10, 2211-2223.
- Ternäres System Al-Si-C: Grobner, J., H.L. Lukas and F. Aldinger: *Thermodynamic calculation of the ternary system Al-Si-C*. Calphad 20 (1996), 2, 247-254.
- Ternäres System Fe-Si-Al: „Data for the Al-Fe-Si system are from an *unpublished assessment* of P Kolby published in the COST507 final report (COST507 Thermochemical database for light metal alloys, Volume 2 eds I Ansara, A T Dinsdale and M H Rand, July 1998, EUR18499).“
- Keine Beschreibung des ternären Systems Fe-C-Al
- Keine Beschreibung des quaternären Systems Fe-C-Si-Al

Keine der beiden Datenbanken (TCFE6/SGTE2007) verwendet eine Calphad Beschreibung des quaternären Systems Fe-C-Si-Al. Literaturrecherchen zeigen derzeit weder thermodynamische Beschreibungen des Systems Fe-C-Si-Al, noch experimentelle Untersuchungen der Phasenumwandlungen. Eine neue Publikation, die das ternären Systems Fe-Si-Al beschreibt, ist von:

- Du, Y. et al: *A thermodynamic description of the Al-Fe-Si system over the whole composition and temperature ranges via a hybrid approach of CALPHAD and key experiments*. Intermetallics 16 (2008), 4, 554-570.

Dabei ist zu beachten, dass die Publikationen der ternären Systeme Al-Si-C (Grobner, 1996) und Al-Fe-C (Du, 2008) primär immer nur die aluminiumreiche Ecke behandeln. In der Aluminiumindustrie werden Si und Fe als Verunreinigungen behandelt oder auch gezielte als Legierungselemente für Ausscheidungen verwendet (System Al-Fe-Si). Die Beschreibung der karbothemen Reduktion von Aluminium hingegen war die Motivation für die Charakterisierung des ternären Systems Al-Si-C. Die thermodynamischen Daten sind somit für Aluminiumlegierungen (Al-Basis) optimiert und deren Gültigkeit für Stähle (Fe-Basis) ist experimentell zu überprüfen.



**Abb. G-1:** Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - C - 0,52%Si - 0,8%Al, Vergleich TC/FS.

Interpretation: Die mittels TC und FS berechneten pseudobinären Fe - C - 0,52%Si - 0,8%Al Phasendiagramme zeigen deutliche Unterschiede auf, dargestellt in **Abb. G-1**. Abgesehen von der praktisch identen Liquidustemperatur und der bis 0,1%C gleich verlaufenden Solidustemperatur (links von  $c_A$ ) unterscheiden sich alle anderen Phasenumwandlungen. Bei TC liegt der charakteristische Punkt  $c_A$  bei 0,1%C und 1480°C und  $c_B$  bei 0,208%C und 1478°C. Bei FS hingegen liegt der charakteristische Punkt  $c_A$  bei 0,151%C und mehr als 30°C tiefer und  $c_B$  bei 0,331%C und mehr als 58°C tiefer. Große Unterschiede gibt es im Bereich der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung, so beträgt z.B. bei 0,16%C der Unterschied zwischen FS und TC bei  $T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$  um mehr als 105°C. Die Soliduslinie rechts von  $c_B$  verläuft bei beiden Berechnungen parallel, jedoch ist die FS Berechnung um 40°C tiefer. Auffällig bei der FS Berechnung ist der große  $\delta + \gamma + L$ -Phasenraum, der im Bereich von  $c_B$  25°C breit ist. Diesbezüglich stellt sich die Frage, ob so ein großer peritektischer 3-Phasenraum überhaupt realistisch ist.

Beide Produkte, TC und FS, welche über keine Beschreibung des quaternären Fe-C-Si-Al Systems verfügen, zeigen aufgrund der verwendeten Primärquellen der ternären Teilsysteme deutliche Unterschiede bei deren Berechnungen. So verwendet im Vergleich zu FS [SGTE2007] ausschließlich TC [TCFE6] eine Calphad Beschreibung des ternären Systems Fe-C-Al, jedoch nicht eine des ternären Systems Fe-Si-Al.

### 3.) Chemische Analysen der HFU-Proben / Modelllegierungen

In den folgenden Tabellen sind die chemischen Analysen der HFU-Proben (= der Modelllegierungen) zusammengestellt. Von primärer Bedeutung sind dabei die links angeführten Hauptelemente C und Si und Al. Einziges Spurenelement von Relevanz ist Mn, welches typischerweise in Spuren von 0,024% auftritt.

#### Chemische Analyse der HFU-Proben des Systems: Fe - C - Si - Al

Analyse: Funkenemissionsspektrometrie (OES) von Dr. Pissenberger (voestalpine Stahl Linz, Prozessanalytik Metallurgie)

Herstellung: HFU, Ar-Schutzgasatmosphäre, hochreine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DKV2-Tiegel (je Schmelze ein neuer Tiegel), Abguss per Schleudern in Cu-Kokille (Prallplatte mit BN-Beschichtung)

Einsatzstoffe: technisches Reineisen (Böhler, Ferro35)

Fe-4,4%C Tammannofen Vorschmelze aus Ferro35 und hochreinem Graphit (Sigma-Aldrich, ProduktNr: 282863-1KG, Lot Nr: BCBB5882)  
hochreines Aluminium (Alfa Aesar - Aluminum powder, 99,8% metals basis, +325 mesg, LOT: A02U002)

Die Proben **A-I(A)**, **A-III(A)** und **A-V(A)**

wurden aus hochreinem Siliziumpulver (Sigma-Aldrich, ProduktNr: 21,561-9, Pulver 99% metallisch, Lot Nr: MKAA3150G9) erschmolzen.

Die Proben **A\_0(C)**, **A\_Ix(C)** und **A\_IV(C)**

wurden aus hochreinem metallischen Silizium (Alfa Aesar, Silicon lump, 99,9999%, LOT: 61000304) erschmolzen.

System Fe-C-Si-Al				Spuren												
Probe:	C	Si	Al	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Ti	Sn	Zr	N
A_0(C)	0,037	0,516	0,812	0,024	0,003	0,002	0,011	0,004	0,002	0,008	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
A_Ix(C)	0,108	0,520	0,802	0,024	0,003	0,002	0,011	0,004	0,002	0,007	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002
A_I(A)	0,123	0,517	0,803	0,024	0,003	0,002	0,011	0,004	0,002	0,009	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	0,003
A_III(A)	0,155	0,512	0,788	0,024	0,003	0,002	0,012	0,004	0,002	0,007	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
A_IV(C)	0,225	0,509	0,779	0,024	0,002	0,002	0,011	0,004	0,002	0,007	0,001	0,000	0,001	0,003	0,001	0,002
A_V(A)	0,255	0,517	0,796	0,024	0,003	0,002	0,011	0,004	0,002	0,007	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
Mittelwert:	0,52	0,80	0,024	0,003	0,002	0,011	0,004	0,002	0,008	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
Stabw:	0,004	0,012	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000

## 4.) Zusammenstellung und Vergleich der DSC, TC und FS Ergebnisse

kurz Bezeichnung	C Gew.-%	Si Gew.-%	AI Gew.-%	Daten	Typ	T <sub>α→γ</sub>	T <sub>α→γ</sub>	T <sub>γ→δ</sub>	T <sub>γ→δ</sub>	T <sub>δ→L+δ</sub>	T <sub>γ→L+γ</sub>	T <sub>Perit</sub>	T <sub>Perit</sub>	T <sub>Perit</sub>	T <sub>Liquid</sub>
						Start	Ende	Start	Ende	Start	Ende	Start	Ende	Start	Ende
<b>+ HT-LSCM Untersuchung</b>															
<b>A<sub>0</sub>(C)</b>				links / rechts von c <sub>A</sub> / c <sub>B</sub>											
	LfM			✓ <b>DSC</b> <small>korrigiert (high. Temp)</small>	links von c <sub>A</sub>	nicht erkennbar	nicht erkennbar	nicht erkennbar	1508,6	nicht erkennbar	-	-	-	-	1528,8
					WIEDERHOLUNG	links von c <sub>A</sub>	nicht erkennbar	nicht erkennbar	1510,3	nicht erkennbar	-	-	-	-	1531,1
					Messung A FEST-FEST	links von c <sub>A</sub>	nicht erkennbar	nicht erkennbar	1376,2	-	-	-	-	-	-
					Messung A FEST-FEST	links von c <sub>A</sub>	nicht erkennbar	nicht erkennbar	1376,5	-	-	-	-	-	-
		0,037	0,52	0,81	<b>Mittelwert</b>	links von c <sub>A</sub>	nicht erkennbar	nicht erkennbar	1376,4	1509,5	-	-	-	-	1530,0
	LfM				ThermoCalc [TCFE6] + 0,024%/Mh	links von c <sub>A</sub>	766,5	-	1388,5	1513,6	-	-	-	-	1532,8
	vals				FactSage [SGTE2007] + 0,024%/Mh	links von c <sub>A</sub>	758,4	-	1340,6	1510,9	-	-	-	-	1531,3
	Abweichung				ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	x	-	-12,2	-4,2	-	-	-	-	-2,9
					ΔT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	x	-	-35,7	-1,4	-	-	-	-	-1,4
				ΔT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	8,1	-	47,9	2,7	-	-	-	-	1,5	
<b>+ HT-LSCM Untersuchung</b>															
<b>A<sub>1x</sub>(C)</b>				links / rechts von c <sub>A</sub> / c <sub>B</sub>											
	LfM				✓ <b>DSC</b> <small>korrigiert (high. Temp)</small>	nicht erkennbar	nicht erkennbar	nicht erkennbar	1364,8	1457,5	1475,7	-	-	-	1524,0
					WIEDERHOLUNG	links von c <sub>A</sub>	nicht erkennbar	nicht erkennbar	1369,8	1470,1	1475,7	-	-	-	1525,6
					Messung FEST-FEST	links von c <sub>A</sub>	nicht erkennbar	nicht erkennbar	1366,7	-	-	-	-	-	-
		0,108	0,52	0,80	<b>Mittelwert</b>	links von c <sub>A</sub>	nicht erkennbar	nicht erkennbar	1367,1	1463,8	1475,7	-	-	-	1524,8
	LfM				ThermoCalc [TCFE6] + 0,024%/Mh	zwischen c <sub>A</sub> & c <sub>B</sub>	766,4	1050,7	1387,5	-	1478,7	-	-	-	1527,4
	vals				FactSage [SGTE2007] + 0,024%/Mh	links von c <sub>A</sub>	758,5	1103,5	1284,9	1420,0	1472,3	-	-	-	1530,0
	Abweichung				ΔT DSC - TC [TCFE6]	unterschiedlich	-7,9	x	-20,4	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	-2,6
					ΔT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	0,0	x	82,2	43,8	3,4	-	-	-	-5,2
					ΔT ThermoCalc - FactSage	unterschiedlich	7,9	-52,8	102,6	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	-2,6
<b>+ HT-LSCM Untersuchung</b>															
<b>A<sub>1</sub>(A)</b>				links / rechts von c <sub>A</sub> / c <sub>B</sub>											
	LfM				✓ <b>DSC</b> <small>korrigiert (high. Temp)</small>	nicht erkennbar	nicht erkennbar	nicht erkennbar	1383,1	-	-	-	-	-	1471,8
					peritektisch zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	peritektisch zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	757,3	-	1383,1	1470,2	-	-	-	-	1521,3
	LfM				ThermoCalc [TCFE6] + 0,024%/Mh	zwischen c <sub>A</sub> & c <sub>B</sub>	766,4	1035,3	1405,0	-	-	-	-	-	1526,3
	vals				FactSage [SGTE2007] + 0,024%/Mh	links von c <sub>A</sub>	758,6	1089,0	1299,1	1427,2	1466,5	-	-	-	1525,2
		0,123	0,52	0,80	<b>Mittelwert</b>	links von c <sub>A</sub>	758,6	1089,0	1299,1	1427,2	1466,5	-	-	-	1525,2
	Abweichung				ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-9,1	-	-21,9	-	-	-	-	-	-5,0
					ΔT DSC - FS [SGTE2007]	unterschiedlich	-1,3	-	84,0	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	-3,9
					ΔT ThermoCalc - FactSage	unterschiedlich	7,8	-53,7	105,9	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	1,1

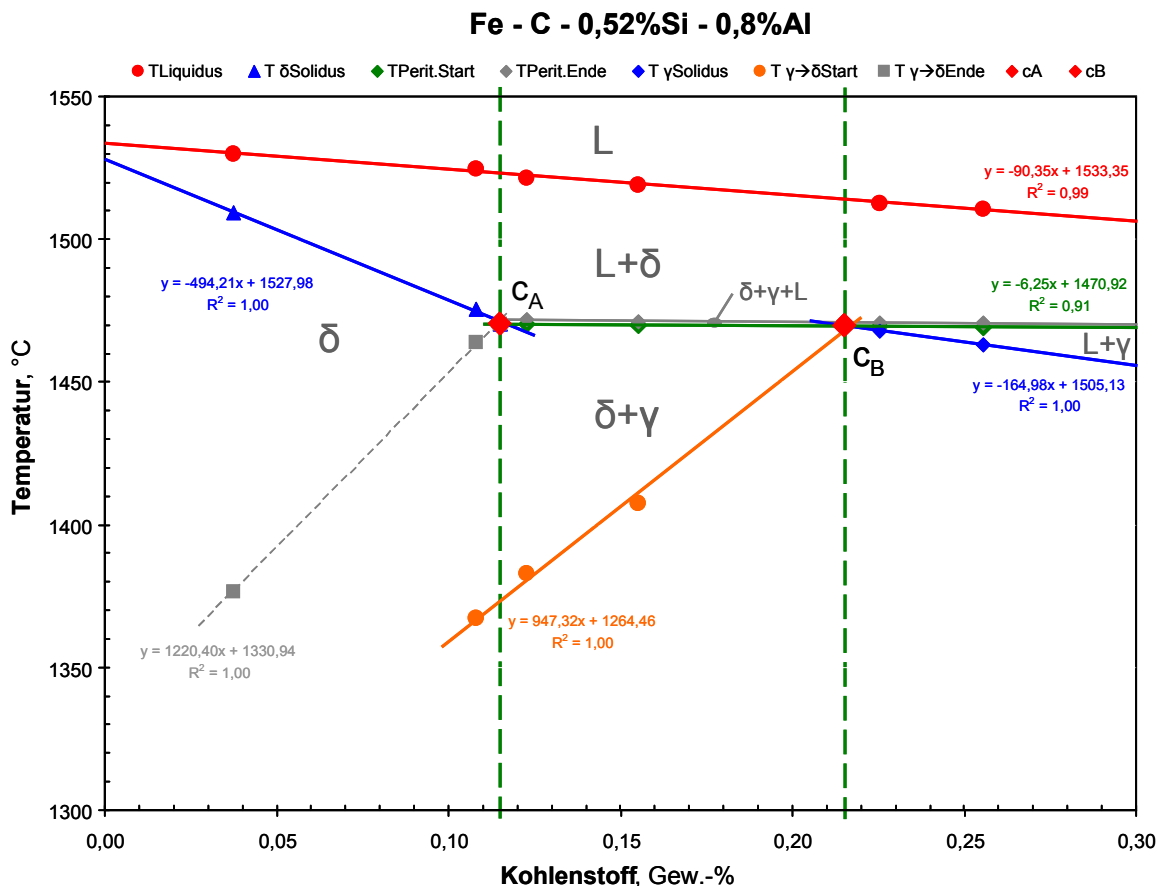
kurz Bezeichnung	C Gew.-%	Si Gew.-%	AI Gew.-%	Daten	Typ	T <sub>α→γ</sub> Start α → α+γ	T <sub>γ→δ</sub> Start γ → γ+δ	T <sub>γ→δ</sub> Ende γ+δ → δ	T <sub>solid</sub> δ → L+δ	T <sub>solid</sub> γ → L+γ	T <sub>Perit</sub> Start L+γ → L+δ+γ	T <sub>Perit</sub> Ende L+δ+γ → L+δ	T <sub>Liquid</sub> L+δ → L				
A-III(A)	0,155	0,51	0,79	✓	DSC	korr (high Temp)	peritektisch zwischen C <sub>A</sub> und C <sub>B</sub>	756,8	nicht erkennbar	1407,3	-	-	1471,2	1519,0			
				LfM	ThermoCalc	[TCFE6] + 0,024%/Min	zwischen C <sub>A</sub> & C <sub>B</sub>	765,9	1004,6	1437,8	-	-	1478,4	-	1479,8	1523,8	
				vals	FactSage	[SGTE2007] + 0,024%/Min	zwischen C <sub>A</sub> & C <sub>B</sub>	758,2	1040,5	1344,4	-	-	1446,8	-	1447,7	1522,2	
				Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-9,1	-	-30,5	-	-	-	-	-8,6	-	-8,6	-4,8
					ΔT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	-1,4	-	62,9	-	-	-	-	23,0	-	23,5	-3,2
				ΔT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	7,7	-35,9	93,4	-	-	-	32,1	1,6				
A-IV(C)	0,225	0,51	0,78	✓	DSC	korr (high Temp)	rechts von C <sub>B</sub>	757,4	nicht erkennbar	-	-	-	1470,5	1512,7			
				LfM	ThermoCalc	[TCFE6] + 0,024%/Min	gerade rechts von C <sub>B</sub>	765,6	957,2	-	-	1474,1	-	1478,1	1480,6	1518,3	
				vals	FactSage	[SGTE2007] + 0,024%/Min	zwischen C <sub>A</sub> & C <sub>B</sub>	758,3	989,3	1389,6	-	-	1438,4	-	1447,4	1516,7	
				Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-8,2	-	-	-	-	-	-6,2	-	-8,5	-10,1	-5,6
					ΔT DSC - FS [SGTE2007]	unterschiedlich!	-0,9	-	xxx	-	-	-	xxx	xxx	xxx	23,1	-4,0
				ΔT ThermoCalc - FactSage	unterschiedlich!	7,3	-32,1	xxx	-	xxx	xxx	33,2	1,6				
A-V(A)	0,255	0,52	0,80	✓	DSC	korr (high Temp)	rechts von C <sub>B</sub>	757,3	nicht erkennbar	-	-	-	1470,7	1510,7			
				LfM	ThermoCalc	[TCFE6] + 0,024%/Min	rechts von C <sub>B</sub>	766,2	943,6	-	-	1468,2	-	1478,3	1480,6	1515,9	
				vals	FactSage	[SGTE2007] + 0,024%/Min	zwischen C <sub>A</sub> & C <sub>B</sub>	759,6	980,5	1396,4	-	-	1432,5	-	1445,6	1514,3	
				Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-8,9	-	-	-	-	-	-5,2	-	-9,1	-9,9	-5,2
					ΔT DSC - FS [SGTE2007]	unterschiedlich!	-2,3	-	xxx	-	-	-	xxx	xxx	xxx	25,1	-3,6
				ΔT ThermoCalc - FactSage	unterschiedlich!	6,6	-36,9	xxx	-	xxx	xxx	35,0	1,6				

## 5.) Auswertung und Interpretation

**Tabelle G-3** ist eine umfassende Zusammenstellung der Messergebnisse von 6 Modelllegierungen des pseudobinären Systems Fe - C - 0,52%Si - 0,8%Al. Diese Zusammenstellung der Modellegierungen erlaubt es, das pseudobinäre Phasendiagramm neu zu konstruieren, dargestellt in **Abb. G-2**, und die charakteristischen Punkte  $c_A$  und  $c_B$  zu bestimmen.

DSC - Messdaten	Legierung	A_0(C)	A_Ix(C)	cA	A_II(A)	A_III(A)	cB	A_IV(C)	A_V(A)
	Kohlenstoff	0,037	0,108	0,115	0,123	0,155	0,215	0,225	0,255
	Silizium	0,52	0,52	0,52	0,52	0,51	0,52	0,51	0,52
	Aluminium	0,81	0,80	0,80	0,80	0,79	0,80	0,78	0,80
	Lage	links von cA	links von cA	cA ermittelt	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB	cB ermittelt	rechts von cB	rechts von cB
	$T_{\gamma \rightarrow \delta}$ Start	-	1367,1		1383,1	1407,3	1469,7	-	-
	$T_{\gamma \rightarrow \delta}$ Ende	1376,4	1463,8	1470,2	-	-		-	-
	$T_{\delta}^{\delta}$ Solidus	1509,5	1475,7	1470,2	-	-		-	-
	$T_{\gamma}^{\gamma}$ Solidus	-	-		-	-	1469,7	1467,9	1463,0
	$T_{\text{Perit.}}$ Start	-	-	1470,2	1470,2	1469,8	1469,7	1469,6	1469,2
$T_{\text{Perit.}}$ Ende	-	-		1471,8	1471,2		1470,5	1470,7	
$T_{\text{Liquidus}}$	1530,0	1524,8		1521,3	1519,0		1512,7	1510,7	

**Tabelle G-3:** DSC-Messdaten des pseudobinären Systems Fe - C - 0,52%Si - 0,8%Al.



**Abb. G-2:** Neu konstruiertes pseudobinäres Phasendiagramm Fe - C - 0,52%Si - 0,8%Al.



Das in **Abb. G-2** neu konstruierte pseudobinäre Phasendiagramm zeigt deutlich, dass eine Anzahl von 6 Modelllegierungen zu gering ist, um verlässlich ein Phasendiagramm dieser Art neu zu bestimmen. (Idealbeispiel diesbezüglich ist das in **Anhang D** untersuchte pseudo-binäre Phasendiagramm Fe - C - 1%Si von **Abb. D-4**, welches aus 8 Legierungen konstruiert ist.) Zwar ist es möglich, durch Verlängern und Einschneiden der Regressionslinien die kritischen Punkte  $c_A$  und  $c_B$  zu bestimmen, jedoch ist es nicht ideal, eine Regressionsgerade, wie z.B. die Solidustemperatur links von  $c_A$  und rechts von  $c_B$ , nur mit zwei Legierungspunkten zu konstruieren/bestimmen. Daher ist eine erhöhte Ungenauigkeit für den in **Abb. G-2** bestimmten Werte von  $c_B$  ( $= 0,215\%C_{-0,25/+0}$ ) anzusetzen.

**Tabelle G-4** ist eine Zusammenstellung der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen den DSC Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass TC [TCFE6] und FS [SGTE2007] die fest-fest Umwandlungen  $T_{Y \rightarrow \delta}^{Start}$  und  $T_{Y \rightarrow \delta}^{Ende}$  mit großen Abweichungen berechnen. Bei der FS Berechnung ist die Abweichung im Vergleich zur TC Berechnung 2-3x so groß. Alle Solidustemperaturen (links von  $c_A$  und rechts von  $c_B$ ) sowie die peritektischen Temperaturen werden von TC [TCFE6] mit einer Abweichung geringer als  $10^\circ C$  berechnet, wobei  $T_{Perit}$  im Durchschnitt um  $+8,6^\circ C$  zu hoch berechnet wird. Einzig die Legierung A\_Ix(C), welche sehr nahe bei  $c_A$  liegt, wird hinsichtlich der Phasenzugehörigkeit von TC [TCFE6] falsch berechnet.

FS [SGTE2007] zeigt hingegen ab einem Kohlenstoffgehalt von  $0,11\%C$  bei  $T_{Solidus}$  und  $T_{Perit}$  deutlich erhöhte Abweichungen, bzw. ist das Umwandlungsverhalten (Phasenzugehörigkeit) falsch berechnet (xxx). Die Liquidustemperatur wird von FS gut beschrieben und ist um ca.  $1^\circ C$  besser als jene der TC Berechnung. Bei beiden Berechnungen gibt es jedoch teilweise Abweichungen von über  $5^\circ C$  zu hoch berechneten Liquidustemperaturen.

	Legierung	A_0(C)	A_Ix(C)	A_I(A)	A_III(A)	A_IV(C)	A_V(A)		
		Kohlenstoff	Silizium	Aluminium	Lage	links von $c_A$	links von $c_A$	peritektisch zwischen $c_A$ und $c_B$	peritektisch zwischen $c_A$ und $c_B$
<b>Abweichungen</b>	<b>Legierung</b>	Kohlenstoff	0,04	0,11	0,12	0,16	0,23	0,26	
		Silizium	0,52	0,52	0,52	0,51	0,51	0,52	
		Aluminium	0,81	0,80	0,80	0,79	0,78	0,80	
		Lage	links von $c_A$	links von $c_A$	peritektisch zwischen $c_A$ und $c_B$	peritektisch zwischen $c_A$ und $c_B$	rechts von $c_B$	rechts von $c_B$	
	$T_{Y \rightarrow \delta}^{Start}$	$\Delta T$ DSC / TCFE6:	-	-20,4	-21,9	-30,5	-	-	
		$\Delta T$ DSC / SGTE2007:	-	82,2	84,0	62,9	xxx	xxx	
	$T_{Y \rightarrow \delta}^{Ende}$	$\Delta T$ DSC / TCFE6:	-12,2	xxx	-	-	-	-	
		$\Delta T$ DSC / SGTE2007:	35,7	43,8	-	-	-	-	
	$T_{Solidus}$	$\Delta T$ DSC / TCFE6:	-4,2	xxx	-	-	-6,2	-5,2	
		$\Delta T$ DSC / SGTE2007:	-1,4	3,4	xxx	-	xxx	xxx	
	$T_{Perit.}^{Start}$	$\Delta T$ DSC / TCFE6:	-	xxx	-8,4	-8,6	-8,5	-9,1	
		$\Delta T$ DSC / SGTE2007:	-	-	xxx	23,0	xxx	xxx	
$T_{Liquidus}$	$\Delta T$ DSC / TCFE6:	-2,9	-2,6	-5,0	-4,8	-5,6	-5,2		
	$\Delta T$ DSC / SGTE2007:	-1,4	-5,2	-3,9	-3,2	-4,0	-3,6		

**Tabelle G-4:** Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  zwischen den DSC-Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007].

In **Abb. G-3** ist zur besseren Visualisierung das neu konstruierte pseudobinäre Phasendiagramm Fe - C - 0,52%Si - 0,8%Al von **Abb. G-2** mit dem in **Abb. G-1** berechneten Phasendiagramm überlappt. **Abb. G-3** bezieht sich auf den vereinfachten Vergleich mit der TC Berechnung und **Abb. G-4** auf die FS Berechnung.

**Abb. G-3** zeigt, dass sich TC [TCFE6] prinzipiell gut eignet, die fest-flüssig Umwandlungen des Systems Fe - C - 0,52%Si - 0,8%Al darzustellen. So werden die charakteristischen Punkte  $c_A$  auf 0,015%C und  $c_B$  auf 0,005% genau, sowie die Umwandlungstemperaturen  $T_{\text{Solidus}}$  und  $T_{\text{Perit}}$  auf 10°C genau berechnet. Die erhöhten Abweichungen bei den fest-fest Umwandlungen  $T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$  und  $T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Ende}}$  sind im Detail in **Tabelle G-4** zusammengestellt.

**Abb. G-4** zeigt hingegen deutlich die großen Abweichungen der FS [SGTE2007] Berechnung bei Kohlenstoffgehalten größer als 0,1%. Die eingetragenen Phasen beziehen sich ausschließlich auf das FS Diagramm und gelten nicht für die experimentell ermittelten Umwandlungen aus **Abb. G-2**. Weiters visualisiert **Abb. G-4** eindeutig, dass der von FS berechnete große  $\delta + \gamma + L$ -Phasenraum falsch ist, da es laut **Diagramm G-2** praktisch zu keiner Ausbildung eines 3-Phasenraumes kommt.

Die zusammengestellten Ergebnisse von **Tabelle G-4**, **Abb. G-3** und **Abb. G-4** zeigen, dass Stähle mit 0,52%Si und 0,8%Al sich im Bereich der fest-flüssig und peritektischen Umwandlung deutlich besser mit TC [TCFE6] als wie mit FS [SGTE2007] beschreiben lassen. Obwohl FS im Vergleich zu TC eine primäre Quelle für das ternäre System Fe-Si-Al anführt, sind die FS Berechnungen, dargestellt in **Abb. G-4**, deutlich schlechter als jene von TC, dargestellt in **Abb. G-3**. Grund dafür dürfte sein, dass TC im Vergleich zu FS eine primäre Quelle (Connetable, 2008) für das ternäre System Fe-C-Al hat. In **Anhang E** wird das ternäre System Fe-C-Al behandelt, wobei eines der Ergebnisse ist, dass FS [SGTE2007] nicht geeignet ist, höher aluminiumlegierte Stähle zu beschreiben, dargestellt in **Abb. E-6**. TC [TCFE6], welches über eine thermodynamische Beschreibung des ternären Systems Fe-C-Al verfügt, weist grundsätzlich Potential auf, das ternäre System Fe-C-Al zu beschreiben, wenn auch mit deutlichen Abweichungen.

Die durchgeführten Messungen zeigen großes Potential für weitere Untersuchungen, vor allem im Bereich der fest-fest Umwandlungen, auf. Wobei sich gerade die fest-fest Umwandlungen bei niedrigen Kohlenstoffgehalten, wie in **Kapitel 4** bei Legierung A\_0(C) und A-Ix(C) beschreiben, mittels der verwendeten Methodik nur schwer messen lassen.

Vorerst sollten aber keine weiteren Untersuchungen des quaternären Fe-C-Si-Al Systems durchgeführt werden, solange das ternäre System Fe-C-Al (**Anhang E**) nicht ausreichend experimentell erforscht und in den thermodynamischen Datenbanken beschrieben ist. Nur wenn die ternären Teilsysteme Fe-C-Si (**Anhang D**) und Fe-C-Al (**Anhang E**) in ihrer thermodynamischen Beschreibung abgesichert sind, sollten weitere Untersuchungen des quaternären Fe-C-Si-Al Systems erfolgen. Die vorliegende Untersuchung anhand von 6 Modelllegierungen zeigt aber deutlich das zukünftige Potential für weitere Messungen in diesem quaternären System.

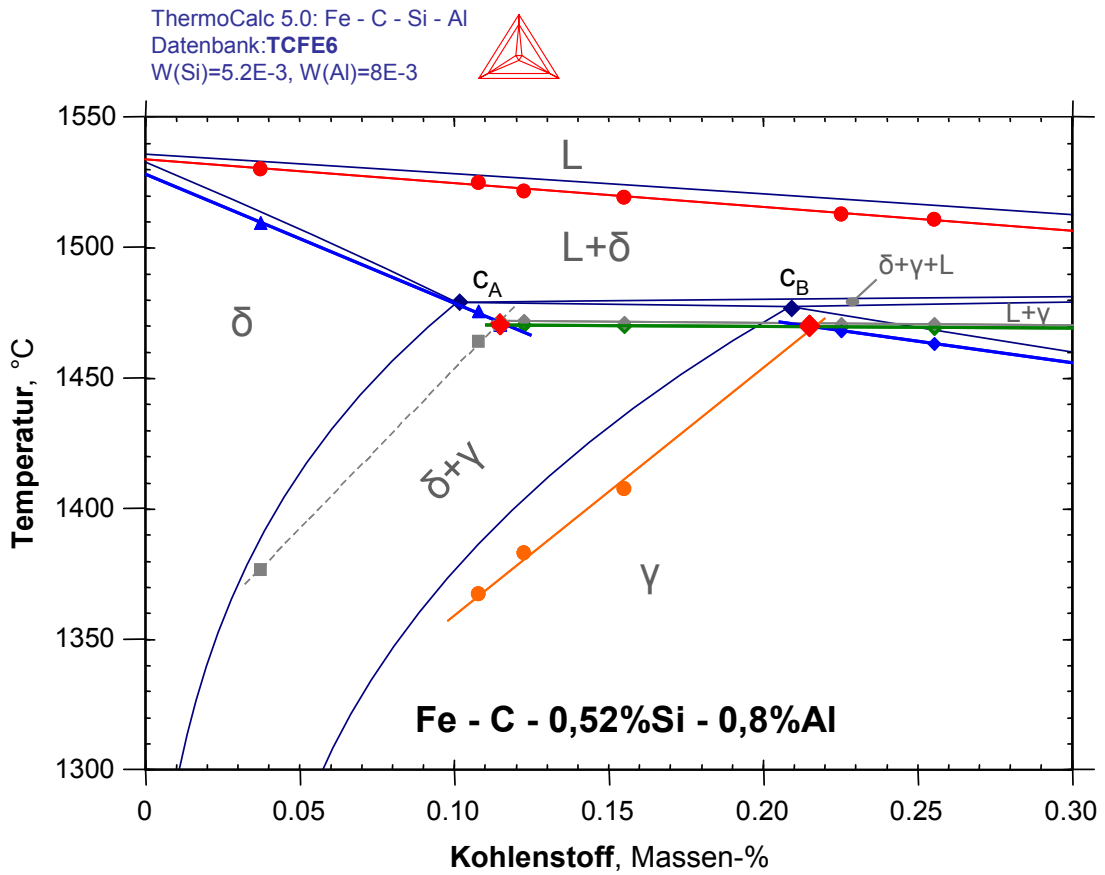


Abb. G-3: Pseudobinäres Phasendiagramm Fe-C-0,52%Si-0,8%Al, Vergleich DSC / TC.

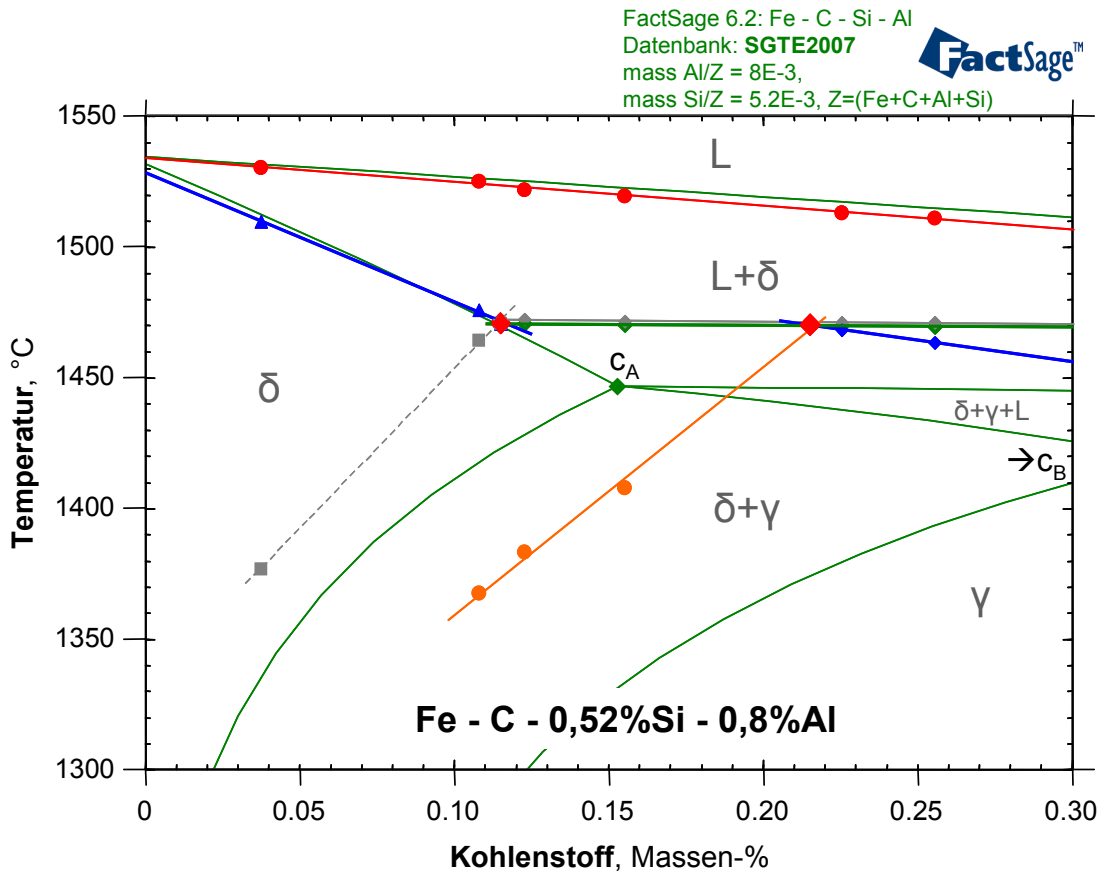


Abb. G-4: Pseudobinäres Phasendiagramm Fe-C-0,52%Si-0,8%Al, Vergleich DSC / FS.





## ANHANG – H

# Untersuchung von ausgewählten Legierungen der Systeme

## Fe - C

## Fe - C - Si - Mn und Fe - C - Cr - Ni

### *Inhaltsverzeichnis*

---

- 1.) Versuchsprogramm und Modelllegierungen
- 2.) System Fe - C (links / rechts von  $c_A$ )
- 3.) System Fe - C - 2%Mn - 2%Si
- 4.) System Fe - C - 2%Cr - 2%Ni

Der vorliegende Bericht beschreibt in vereinfachter Form die Wirkung von weiteren Legierungselementen auf Stählen mit 0,1%C. Der Fokus dieser Untersuchung liegt auf:

- Wie gut sich reine Fe - C Legierungen unmittelbar links und rechts von  $c_A$  mittels DSC-Messungen unterscheiden lassen und wie genau das Fe-C System beschrieben ist.

Sowie auf Schnelluntersuchung (= „Screening“) von jeweils 3 Legierungen aus den Systemen

- Fe - C - 2%Si - 2%Mn und aus dem System Fe - C - 2%Cr - 2%Ni, um Potentiale für zukünftige Versuchsprogramme aufzuzeigen.

Motivation dieser vereinfachten Untersuchungen ist es, den Einfluss von Legierungselementen und deren Kombinationen auf den charakteristischen Punkt  $c_A$  darzustellen, sowie auch im eigentlichen DSC-Signal zu visualisieren. Der Bericht behandelt für die drei Untergruppen (Fe-C / Fe-C-Si-Mn / Fe-C-Cr-Ni) jeweils alle Ergebnisse (thermodynamische Berechnungen und Vergleiche, Messergebnisse und deren Auswertung und Interpretation) in separat zusammengestellten Unterkapiteln, wobei alle Legierungen auf dem Fe - 0,1%C System basieren.

# 1.) Versuchsprogramm und Modelllegierungen

Das Versuchsprogramm, zusammengestellt in **Tabelle H-1**, gliedert sich in drei Untergruppen, (Fe-C / Fe-C-Si-Mn / Fe-C-Cr-Ni) wobei alle Legierungen auf dem Fe - 0,1%C System basieren. Die Unterschiede im Kohlenstoffgehalt ergaben sich herstellungsbedingt und mangels der Möglichkeit den Kohlenstoffgehalt hochgenau unmittelbar nach der Probenherstellung im LfM-Schmelzlabor zu bestimmen. Besonders bei der Legierung Fe - 0,11er mussten drei HFU-Schmelzversuche durchgeführt werden, um die gewünschte Legierung annähernd zu erreichen.

Modelllegierungen Fe - 0,1%C - X - Y						
Bezeichnung	Kohlenstoff w.t.-% SOLL	Kohlenstoff w.t.-% IST	Si	Mn	Cr	Ni
Fe - 0,09er (A)	links von $c_A$	0,087	-	-	-	-
Fe - 0,11er (C)	rechts von $c_A$	0,108	-	-	-	-
Fe-C-2Si (B)	0,1 IST-Mittelwert = 0,113%	0,116	2,04	-	-	-
Fe-C-2Mn [A-II (A)]		0,107	-	2,00	-	-
Fe-C-2Si/Mn (B)		0,114	2,00	1,94	-	-
Fe-C-2Cr (A)	0,1 IST-Mittelwert = 0,094%	0,093	-	-	2,04	-
Fe-C-2Ni (A)		0,094	-	-	-	2,04
Fe-C-2Ni/Cr (A)		0,097	-	-	2,05	2,02

Tabelle H-1: Versuchsprogramm der Fe - 0,1%C - X - Y Legierungen.

## Chemische Analyse der HFU-Proben des Systems: Fe - 0,10%C - X - Y

Analyse: Funkenemissionsspektrometrie (OES) von Dr. Pissenberger (voestalpine Stahl Linz, Prozessanalytik Metallurgie)

Herstellung: HFU, Ar-Schutzgasatmosphäre, hochreine  $Al_2O_3$  DKV2-Tiegel (je Schmelze ein neuer Tiegel), Abguss per Schleudern in Cu-Kokille (Prallplatte mit BN-Beschichtung)

Einsatzstoffe: technisches Reineisen (Böhler, Ferro35) Zylinder+Loch  
Fe-C-Vorschmelze (Tammannofen + HFU-Umgeschmolzen) mit hochreinem Graphit (Sigma-Aldrich, ProduktNr: 282863-1KG, Lot Nr: BCBB5882)  
hochreines metallisches Silizium (Alfa Aesar, Silicon lump, 99,9999%, LOT: 61000304)  
hochreines metallisches Chrom (Alfa Aesar, LOT: A05U035)  
metallisches Nickel (100% - ohne ausgewiesene Spuren) von der LfM-Ofenhalle  
metallisches Mangan (100% - ohne ausgewiesene Spuren) von der LfM-Ofenhalle

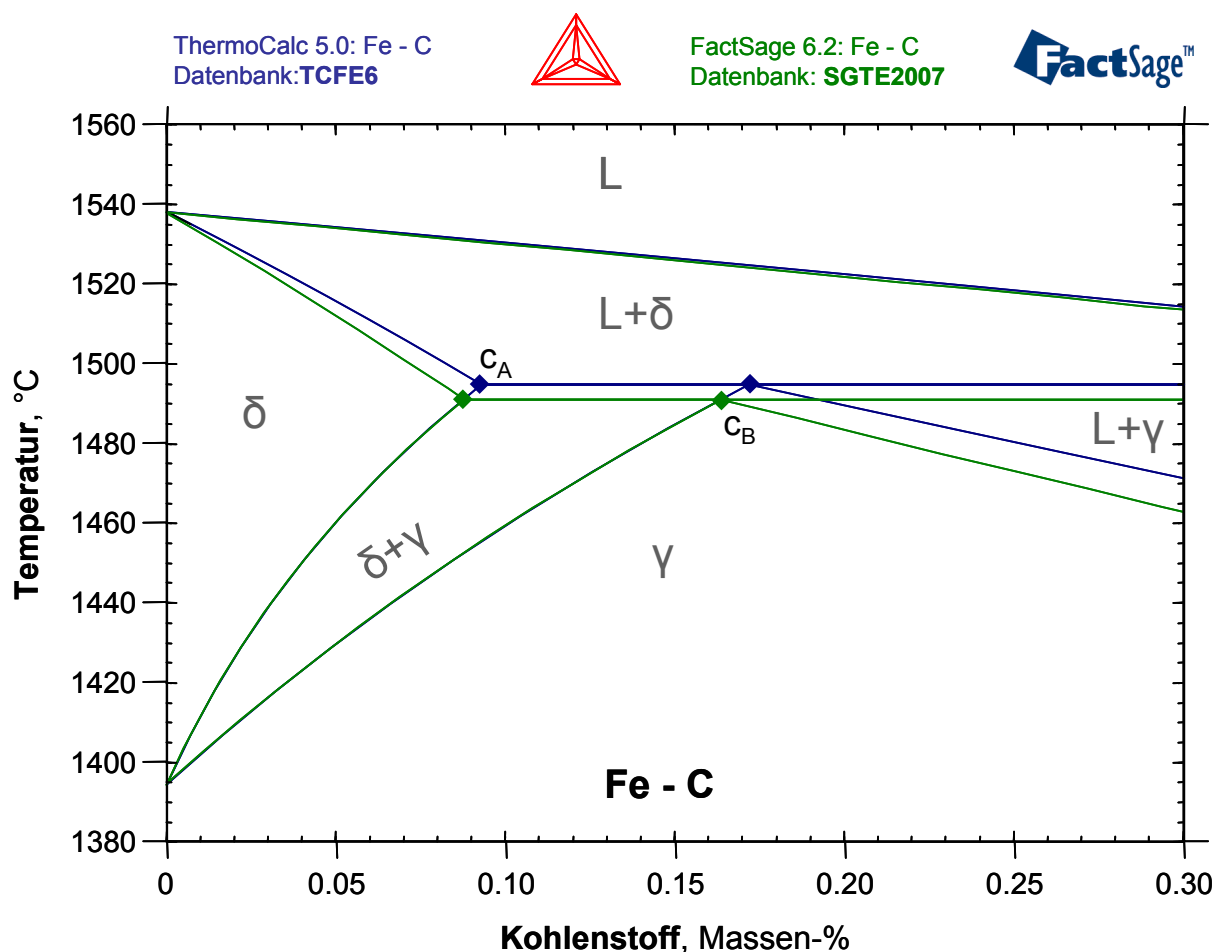
System Fe-C-X-Y						Spuren										
Probe:	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Al	Mo	Cu	V	Nb	Ti	Sn	Zr	N
Fe - 0,09er (A)	0,087	0,00	0,03	0,01	0,00	0,002	0,002	0,001	0,000	0,007	0,000	0,000	0,001	0,002	0,001	0,002
Fe - 0,11er (C)	0,108	0,00	0,05	0,00	0,00	0,02	0,009	0,013	0,000	0,006	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001
Fe-C-2Si (B)	0,116	2,04	0,04	0,00	0,00	0,019	0,009	0,012	-0,001	0,006	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,002
Fe-C-2Mn [A-II(A)]	0,116	0,00	2,00	0,01	0,00	0,002	0,002	0,003	0,002	0,008	0,001	0,001	0,000	0,002	0,001	0,0024
Fe-C-2Si/Mn (B)	0,114	2,00	1,94	0,01	0,00	0,003	0,002	0,004	0,002	0,007	0,001	0,001	0,000	0,003	0,001	0,003
Fe-C-2Cr (A)	0,093	0,00	0,03	2,04	0,00	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,003
Fe-C-2Ni (A)	0,094	0,00	0,02	0,01	2,04	0,002	0,002	0,002	0,000	0,007	0,001	0,000	0,001	0,003	0,001	0,002
Fe-C-2Ni/Cr (A)	0,097	0,00	0,02	2,05	2,02	0,003	0,002	0,003	0,002	0,007	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,002
Mittelwert der Spurenelemente:						0,007	0,004	0,005	0,001	0,007	0,001	0,000	0,001	0,002	0,001	0,002

## 2.) System Fe - C (links / rechts von $c_A$ )

### 2.1) Thermodynamische Berechnungen und Vergleiche

Zur Planung des Versuchsprogramms wurden, wie bereits in **Anhang C** beschrieben, thermodynamische Berechnungen und Vergleiche durchgeführt. Sowohl ThermoCalc 5.0 [Datenbank: TCFE6] (TC), wie auch FactSage 6.2 [Datenbank: SGTE2007] (FS) geben als Primärquellen für die thermodynamischen Daten des Fe-C Systems folgende Publikationen an:

- Gustafson, P.: *A Thermodynamic Evaluation of the Iron-Carbon system*. Scandinavian Journal of Metallurgy 14 (1985), 259-267.



**Abb. H-1:** Phasendiagramm Fe – C, inkl. Modelllegierungen, Vergleich TC / FS.

Interpretation: Die mittels TC und FS berechneten Fe - C Phasendiagramme in **Abb. H-1** zeigen kleine, jedoch deutlich erkennbare Unterschiede auf. Die Liquidustemperatur ist komplett ident, sowie der Verlauf der  $\delta+\gamma$  Umwandlung. Die sonstigen Temperaturdifferenzen zwischen TC u. FS betragen bis zum Punkt  $c_B$  maximal um die 4°C, wobei der Unterschiede bei der Solidustemperatur rechts von  $c_B$  ( $=T_{\gamma \rightarrow \gamma+L}$ ) ab 0,3%C über 9°C ansteigt. Die Unterschiede bei den charakteristischen Punkten  $c_A$ ,  $c_B$  und  $c_C$  sind in **Tabelle H-2** zusammengestellt.

**Tabelle H-2:** Vergleich TC/FS – Lage der charakteristischen Punkte im Fe-C System.

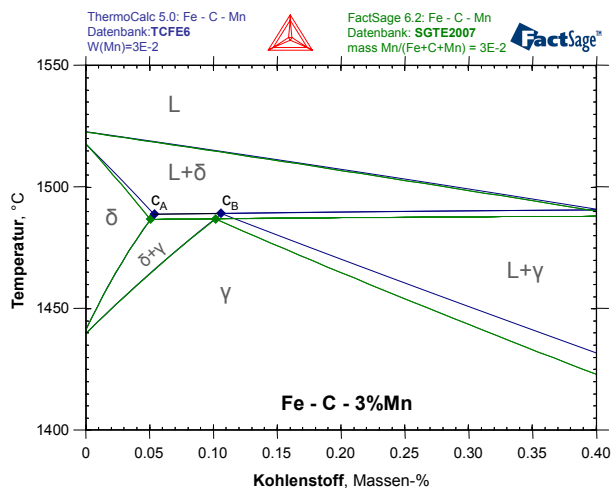
Datenbank	$c_A$ [%C]	$c_B$ [%C]	$c_C$ [%C]	$T_{\text{Perit.}}$ [°C]
TC [TCFE6]	0,0927	0,1716	0,5272	1494,60
FS [SGTE 2007]	0,0878	0,1644	0,5544	1490,76
$\Delta T$ (TC – FS):	0,0049	0,0072	-0,0272	3,84

Das vertiefende Betrachten der Datenbankbeschreibung zeigte, dass neben der primären Publikation (Gustafson, P., 1985) auch weitere Quellen herangezogen werden, wie aus der Beschreibung des Fe-C Systems in der FactSage SGTE2007 Datenbank hervorgeht:

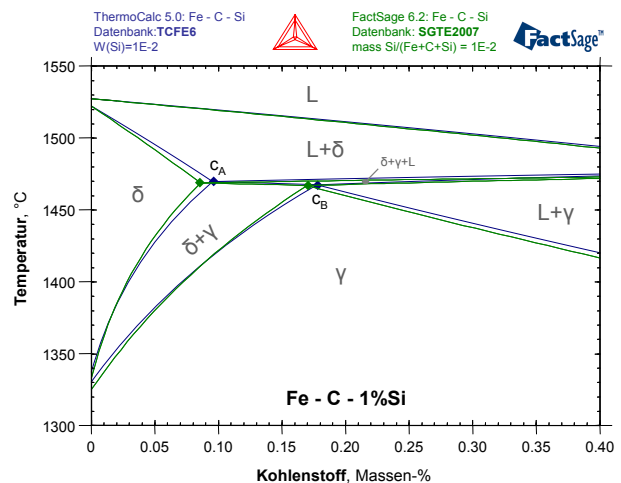
Data for the C-Fe system are taken from the assessment of Gustafson (P Gustafson, Report TRITA-MAC-0237, October 1984, Scand. J. Metall.; 1985, 14, 259-267 "A Thermodynamic Evaluation of the Iron-Carbon system").  
 Data for other phases not stable in the binary system are taken from assessments by Huang (W. Huang, Report TRITA-MAC 411 (Rev 1989); Metall. Trans. A; 1990, 21A, 2115-2123 "A Thermodynamic Assessment of the Fe-Mn-C system"), Huang (W. Huang, TRITA-MAC 441 (1990), Metall. Trans. A, 1991, 22A(9), 1911-1920 "Thermodynamic Properties of the Fe-Mn-V-C System"), Lee (B-J Lee, unpublished revision of data for the C-Cr-Fe-Ni system (1991)), and Du and Hillert (H. Du, M. Hillert, Z. Metallkde., 1991, 82(4), 310-316 "An Assessment of the Fe-C-N System", H. Du, J. Phase Equilibria, 1993, 14(6), 682-693 "A Reevaluation of the Fe-N and Fe-C-N systems". The data for the V3C2 phase were modified to be 10 J/mol more positive than those for the M3C2 phase.  
 The data for the liquid data were modified by Tatjana Buhler to prevent bcc phase from becoming stable at high temperatures.

Bei ThermoCalc zeigt sich das gleiche Bild. Beim Laden des reinen Fe-C Systems erscheint eine Unzahl von weiteren Publikationen, die als Quellen dienen (und anscheinend Parameter von ternären Systeme, wie z.B. Fe-C-Mn, Fe-C-Cr, Fe-C-N, Fe-Ti ...entnehmen), wobei es nicht genau ersichtlich ist, welche davon von Relevanz sind. Teilweise werden auch nicht veröffentlichte, bzw. nicht zugängliche Quellen zitiert, wie z.B: Franke, P., estimated parameter within SGTE, 2007...

Beim Betrachten der TC / FS Vergleichsrechnungen der ternären Systeme Fe-C-Mn (**Anhang F**) und Fe-C-Si (**Anhang D**), dargestellt in **Abb. F-1** und **D-2**, fällt auf, dass die TC / FS Unterschiede vergleichbar mit jenen des Fe-C Systems sind. Besonders der Vergleich von **Abb. F-1** (Fe-C-Mn) u. **Abb. H-1** (Fe-C) zeigt deutlich, dass die Unterschiede zwischen TC / FS bezogen auf die Lage von  $c_A$  und  $c_B$ , sowie der tieferen Solidustemperatur rechts von  $c_B$  ( $=T_{\gamma \rightarrow \gamma+L}$ ) der beiden Systemen Fe-C und Fe-C-Mn vergleichbar sind (bei identischer Liquidustemp. u. gleichen Verlauf der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung). So gesehen projizieren sich die TC / FS Unterschiede vom binären Fe-C System auch auf das pseudobinäre Fe - C - 3%Mn System.



**Abb. F-1:** Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - C - 3%Mn, Vergleich TC / FS.



**Abb. D-2:** Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - C - 1%Si, Vergleich TC / FS.

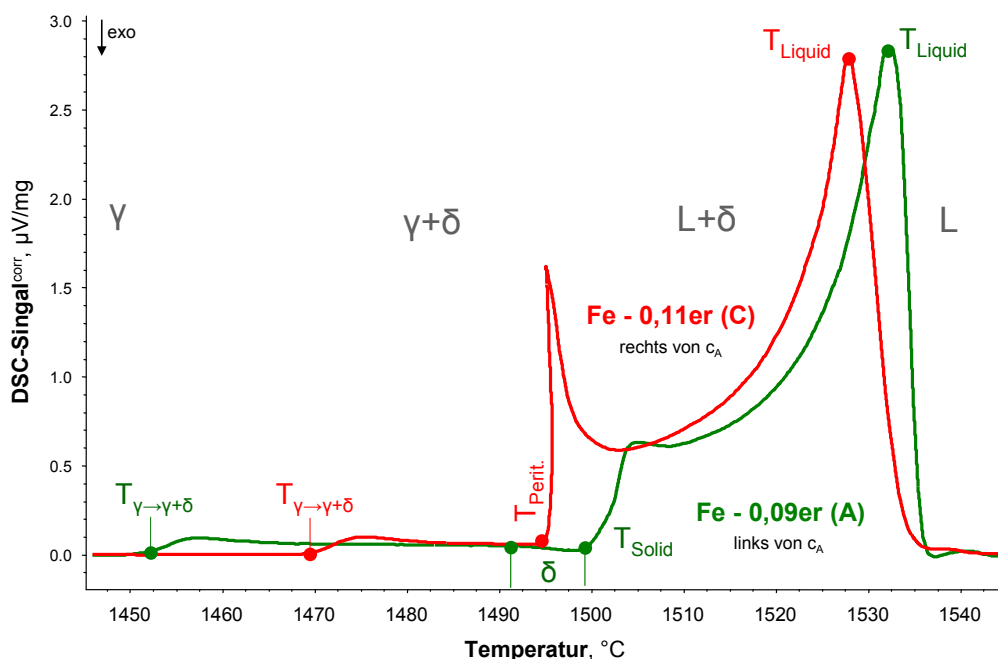


Beim Fe-C-Si System kommen zusätzlich zu den TC / FS Unterschieden, die sich vom binären Fe-C System auch auf das pseudobinäre Fe - C - 1%Si System projizieren, auch kleine TC / FS Abweichungen bei der Beschreibung der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung hinzu, dargestellt in **Abb. D-2** und **D-3**. Trotzdem lässt sich eindeutig der zuvor in **Abb. H-1** (Fe-C) visualisierte Unterschied zwischen TC / FS auch im ternären Fe-C-Si System deutlich erkennen.

D.h. diese aufgezeigten TC / FS Unterschiede von **Abb. H-1** (Fe-C) finden sich in allen höheren Multikomponentensystemen wieder und zeigen die gleiche Charakteristik. In erster Linie ist es aber nicht das Ziel, die Beschreibung des binären Fe-C Systems zu hinterfragen, zumal die aufgezeigten Unterschiede zu gering sind (siehe **Kapitel 2.2.1, Tabelle 2-3**) und es definitiv andere Schwerpunkte / Prioritäten gibt, z.B. das Fe-C-Al System (**Kapitel E**).

## 2.2) Zusammenstellung und Vergleich der DSC, TC und FS Ergebnisse

kurz Bezeichnung	C Gew.-%	Daten		Typ		T <sub>α→γ</sub> Start	T <sub>α→γ</sub> Ende	T <sub>γ→δ</sub> Start	T <sub>γ→δ</sub> Ende	T <sub>Solid</sub>	T <sub>Solid</sub>	T <sub>Perit.</sub> Start	T <sub>Perit.</sub> Start	T <sub>Perit.</sub> Ende	T <sub>Liquid</sub>	
		links / rechts von c <sub>A</sub> / c <sub>B</sub>				α → γ	α <sub>1</sub> → γ	γ → δ	γ <sub>1</sub> → δ	δ → L+δ	γ → L+γ	δ <sub>1</sub> γ → L+δ <sub>1</sub> γ	L <sub>1</sub> γ → L+δ <sub>1</sub> γ	L+δ <sub>1</sub> γ → L+δ	L+δ → L	
Fe - 0,09er (A)	0,087	LFM	✓	DSC <sup>kor</sup> (high.Temp)	links von c <sub>A</sub>	729,5	875,0	1449,4	1490,7	1498,4	-	-	-	-	1532,0	
		LFM		ThermoCalc [TCFE6] Fe-C +0,03%Mn	links von c <sub>A</sub>	736,7	872,7	1452,5	1490,9	1497,2	-	-	-	-	1531,0	
		vals		FactSage [SGTE2007] Fe-C +0,03%Mn	links von c <sub>A</sub>	726,1	872,9	1452,2	1490,5	1491,3	-	-	-	-	1530,8	
		Abweichung		ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-7,2	2,3	-3,1	-0,2	1,2	-	-	-	-	-	1,0
				ΔT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	3,4	2,1	-2,8	0,2	7,1	-	-	-	-	-	1,2
				ΔT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	10,6	-0,1	0,3	0,4	5,9	-	-	-	-	-	0,2
Fe - 0,11er (C)	0,108	LFM	✓	DSC <sup>kor</sup> (high.Temp)	peritektisch zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	731,7	860,3	1467,6	-	-	-	1493,4	-	1495,3	1528,6	
		WIEDERHOLUNG				peritektisch zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	733,9	865,1	1467,9	-	-	-	1494,5	-	1495,1	1528,0
		Mittelwert				peritektisch zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	732,8	862,7	1467,8	-	-	-	1494,0	-	1495,2	1528,3
		LFM		ThermoCalc [TCFE6] Fe-C +0,05%Mn	zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	735,7	864,3	1464,2	-	-	-	1494,5	-	-	1529,2	
		vals		FactSage [SGTE2007] Fe-C +0,05%Mn	zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	725,3	864,4	1464,4	-	-	-	1490,9	-	-	1529,0	
		Abweichung		ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-2,9	-1,6	3,5	-	-	-	-	-0,5	-	-	-0,9
	ΔT DSC - FS [SGTE2007]		Lage gleich ✓	7,5	-1,7	3,4	-	-	-	-	3,1	-	-	-0,7		
	ΔT ThermoCalc - FactSage		Lage gleich ✓	10,4	-0,1	-0,2	-	-	-	-	3,6	-	-	0,2		



**Abb. H-2:** DSC-Messsignale (korrigiert) der Legierungen Fe - 0,09er(A) und Fe - 0,11er(C).

**Abb. H-2** zeigt sehr deutlich, dass sich beide Fe-C Legierungen mittels einer DSC Messung (**Anhang B**) aufgrund der unterschiedlichen Signale (links/rechts von  $c_A$ ) sehr gut voneinander unterscheiden lassen. Sogar die  $\delta+\gamma$  Umwandlung lässt sich eindeutig darstellen. Folglich können Legierungsunterschiede von nur 0,02%C (möglich sogar deutlich kleiner, bis 0,005%C) eindeutig dargestellt werden. Weiters erscheint der peritektische Peak für 0,108%C schon stark ausgebildet, was bedeutet, dass sich die Legierung signifikant rechts von  $c_A$  befindet. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass  $c_A$  bei 0,09%C und nicht, wie ältere Literaturquellen (siehe **Kapitel 2.2.1, Tabelle 2-3**) oder cp-Formeln angeben, bei 0,10%C liegt.

### 2.3) Auswertung und Interpretation

In **Tabelle H-3** sind die DSC-Messdaten, sowie deren Temperaturdifferenzen zu den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007] zusammengefasst. Alle Abweichungen sind deutlich unter  $\pm 10^\circ\text{C}$ , was die gute thermodynamische Beschreibung des Fe-C Systems zeigt. Beim genauen Betrachten der Legierung Fe - 0,09er(A) zeigt sich, dass die TC [TCFE6] Berechnung sowohl die Solidustemperatur, als auch die peritektische Temperatur der Legierung Fe - 0,11er(C) deutlich besser beschreibt, dargestellt in **Abb. H-3**. (Hinweis, **Abb. H-3** bezieht sich auf ein reines Fe-C System, hingegen die Berechnungen von **Kapitel 2.2** und **Tabelle H-3** auch die Mn-Spuren in den Legierungen berücksichtigen.) Die Abweichungen der TC [TCFE6] Berechnung der beiden Legierungen liegen deutlich unterhalb der typischen Messgenauigkeiten (spezifiziert in **Anhang B, Kapitel 3.4, Tabelle B-3**), die bei fest-fest Umwandlungen  $\pm 3-6^\circ\text{C}$  und von fest-flüssig Umwandlungen  $\pm 2^\circ\text{C}$  beträgt.

Legierung		Fe - 0,09er (A)		Fe - 0,11er (C)	
Analyse	Kohlenstoff	0,087		0,108	
	Lage	links von $c_A$		peritektisch zwischen $c_A$ und $c_B$	
Umwandlungen	Abweichungen	Messwert	$\Delta T$	Messwert	$\Delta T$
$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	1449,4	-3,1	1467,8	3,5
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:		-2,8		3,4
$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Ende}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	1490,7	-0,2	-	-
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:		0,2		-
$T_{\text{Solidus}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	1498,4	1,2	-	-
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:		7,1		-
$T_{\text{Perit.}}^{\text{Start}}$	$\Delta T$ DSC / TCFE6:	-	-	1494,0	-0,5
	$\Delta T$ DSC / SGTE2007:		-		3,1
$T_{\text{Liquidus}}$	$\Delta T$ DSC / TCFE6:	1532,0	1,0	1528,3	-0,9
	$\Delta T$ DSC / SGTE2007:		1,2		-0,7

**Tabelle H-3:** Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  zwischen den DSC-Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007].

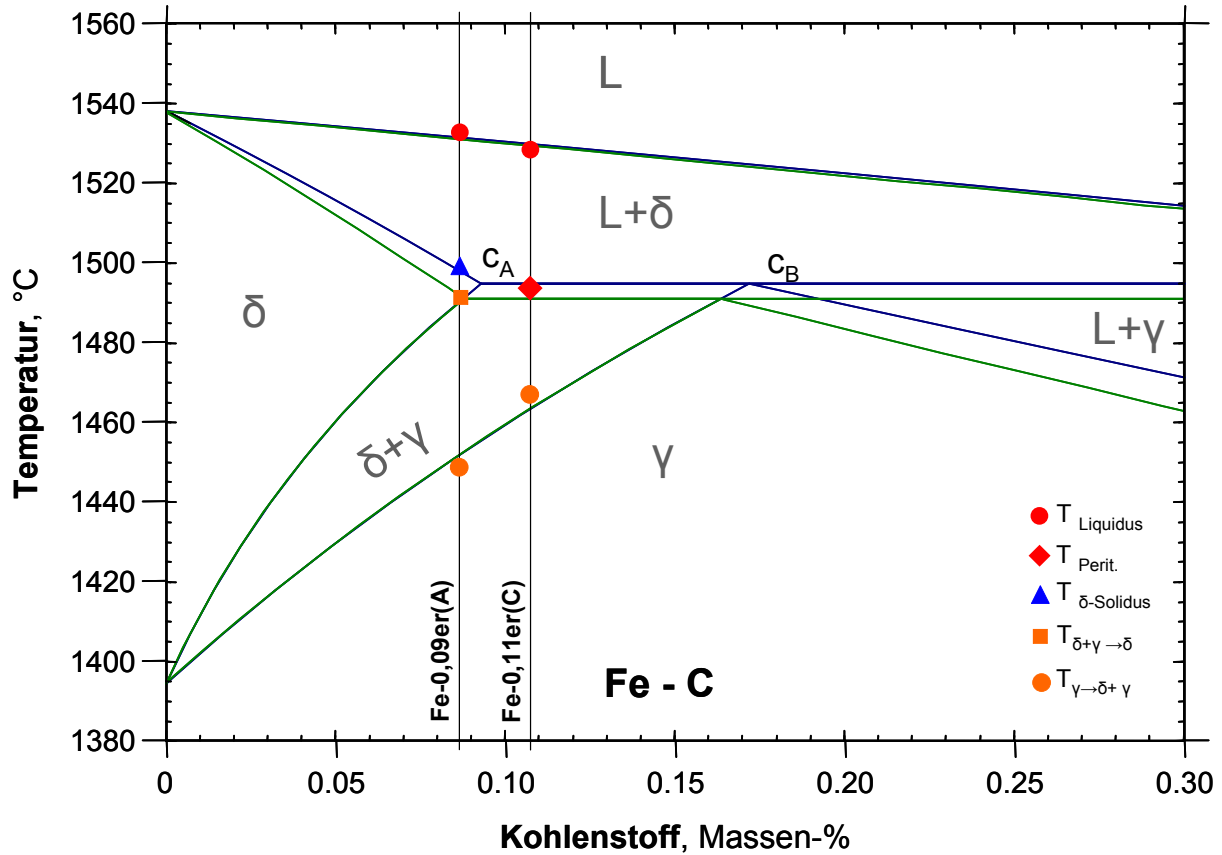


Abb. H-3: Fe - C Phasendiagramm, Vergleich DSC / TC / FS

Aufgrund dieser Ergebnisse ist TC [TCFE6] der Vorzug bei der Beschreibung des Fe-C Systems zu geben. Der charakteristische Punkt  $c_A$  ist entsprechend dieser Untersuchung (siehe auch **Abb. H-3**), wie von TC [TCFE6] berechnet, bei 0,09 %C. Bezüglich des weiteren Aufbaus des Fe-C Systems ist anzumerken, dass sich aus der Analyse von nur zwei Legierungen keine weiteren Erkenntnisse ableiten lassen.

Die zwei durchgeführten Messungen zeigen auf, dass es empfehlenswert ist, die FS [SGTE2007] Parameter des Fe-C Systems an die TC [TCFE6] Berechnung anzupassen. Um den Bereich der Solidustemperatur rechts von  $c_B$  experimentell abzusichern, wären zwei Legierungen mit z.B. 0,25 und 0,35%C sinnvoll.

### 3.) System Fe - C - 2%Mn - 2%Si

---

#### 3.1) Thermodynamische Berechnungen und Vergleiche

Zur Planung und Ausweitung des Versuchsprogramms wurden, wie in **Anhang C** beschrieben, thermodynamische Berechnungen und Vergleiche durchgeführt. Folgende Primärquellen sind angegeben, wobei ebenfalls auch die jeweiligen ternären Untersysteme angeführt werden:

- **ThermoCalc 5.0 [Datenbank: TCFE6] (TC)**

- Ternäres System Fe-C-Si: Miettinen, J. and B. Hallstedt, Calphad, 22 (1998), 231-256. (**Anhang E**)  
Lacaze, J. and B. Sundman, Met. Trans. 22A (1991), 10, 2211-2223.  
(nicht offiziell) Sundman, B., revision of the liquid Fe-Si-C description, 1999.
- Ternäres System Fe-C-Mn: Huang, W., Met. Trans. A 21 (1990), 8, 2115-2123. (**Anhang F**)  
(nicht offiziell) Franke P., Estimated parameter within SGTE, 2008, Fe-Mn-C.
- Ternäres System Fe-Mn-Si: Forsberg, A. and J. Agren: *Thermodynamic Evaluation of the Fe-Mn-Si System and the gamma / epsilon Martensitic Transformation*. Journal of Phase Equilibria (USA) 14 (1993), 3, 354-363.
- Ternäres System C-Mn-Si: NPL, *unpublished work* (1989).
- **Keine Beschreibung des quaternären Systems Fe-C-Si-Mn**

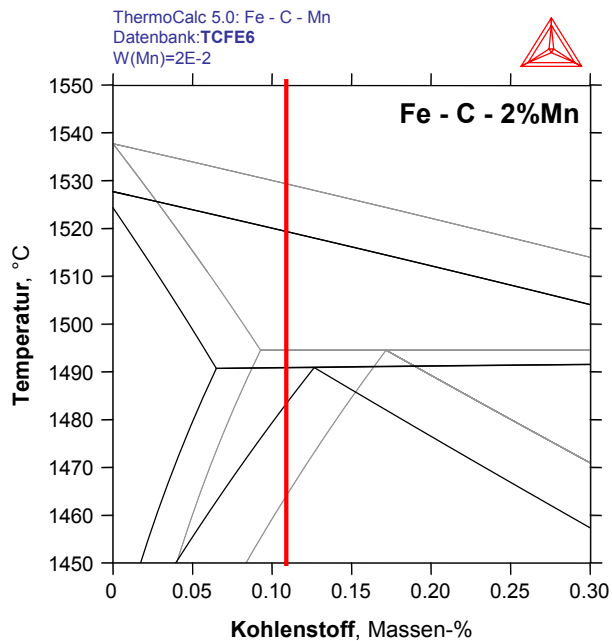
- **FactSage 6.2 [Datenbank: SGTE2007] (FS)**

- Ternäres System Fe-C-Si: Miettinen, J. and B. Hallstedt, Calphad, 22 (1998), 231-256. (**Anhang E**)  
Lacaze, J. and B. Sundman, Met. Trans. 22A (1991), 10, 2211-2223.
- Ternäres System Fe-C-Mn: Huang, W., Met. Trans. A 21 (1990), 8, 2115-2123. (**Anhang F**)
- Ternäres System Fe-Mn-Si: Forsberg, A. and J. Agren: *Thermodynamic Evaluation of the Fe-Mn-Si System and the gamma / epsilon Martensitic Transformation*. Journal of Phase Equilibria (USA) 14 (1993), 3, 354-363.
- Ternäres System C-Mn-Si: The data for the C-Mn-Si system are from an *unpublished* NPL assessment (1989). Data for the hcp\_a3 phase were added by A T Dinsdale (October 2006).
- **Keine Beschreibung des quaternären Systems Fe-C-Si-Mn**

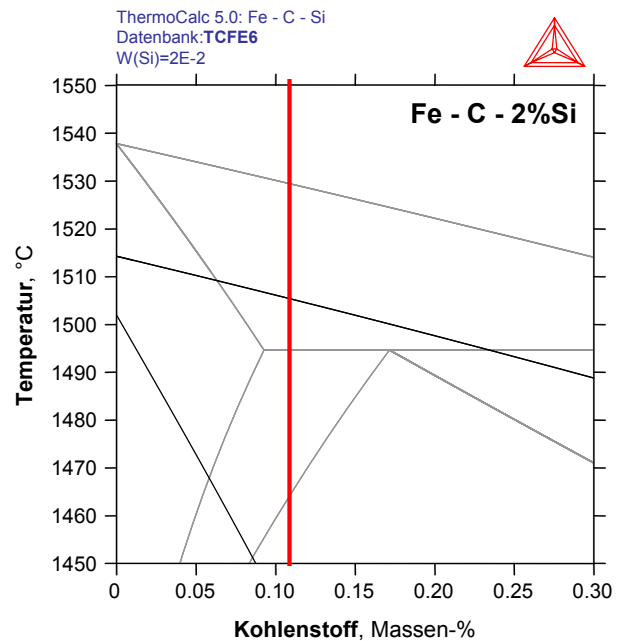
Keine der beiden Datenbanken [TCFE6/SGTE2007] verwendet eine Calphad Beschreibung des quaternären Fe-C-Si-Mn Systems. Literaturrecherchen zeigen derzeit weder thermodynamische Beschreibungen des Fe-C-Si-Mn Systems, noch experimentelle Untersuchungen der Phasenumwandlungen im Hochtemperaturbereich (wohl aber im Tieftemperaturbereich für die Bainett und Martensit Umwandlung).

Die folgenden ThermoCalc [TCFE6] Berechnungen in **Abb. H-4**, sowie **H-5** und **H-6** zeigen den Einfluss von jeweils 2%Mn, bzw. 2%Si auf das pseudobinäre Fe-C Systeme. Im Hintergrund (grau) ist zum Vergleich jeweils das reine Fe-C dargestellt und die Lage der Modelllegierung ist mittels roter Linie visualisiert.

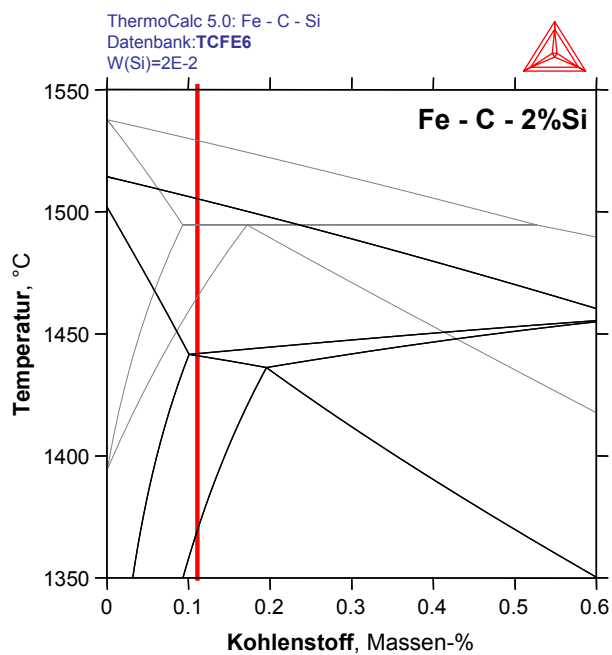
Ziel dieser **Abbildungen** ist es, den Einfluss von Legierungselementen auf den charakteristischen Punkt  $c_A$  darzustellen, wobei das ternären Fe-C-Si System im **Anhang D** und das Fe-C-Mn System im **Anhang F** im Detail beschrieben ist. **Abb. H-7** zeigt das mit TC berechnete pseudobinäres Fe - C - 2%Si - 2%Mn Phasendiagramm, welches sehr deutlich darstellt, wie sich  $c_A$  und  $c_B$  im Vergleich zum reinem Fe-C System zu sehr niedrigen Kohlenstoffgehalten von  $c_A = 0,018$  und  $c_B = 0,055\%C$  verschieben.



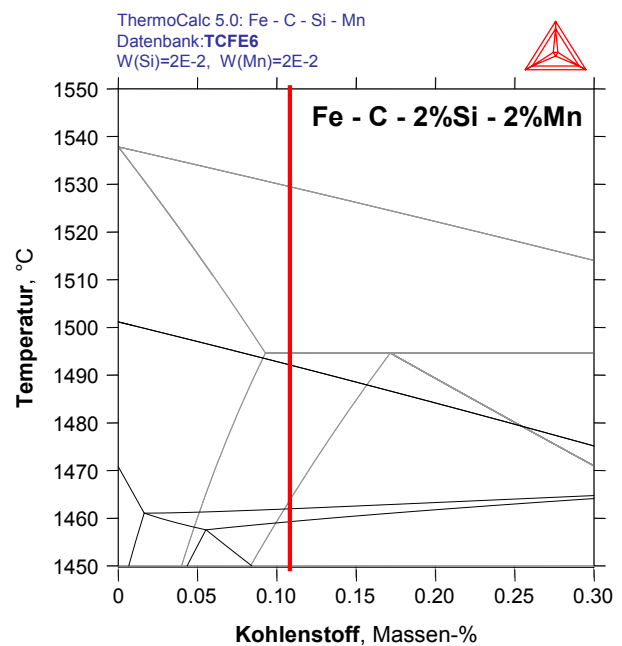
**Abb. H-4:** Vergleich pseudobinäres Fe - C - 2%Mn System zu reinem Fe-C (TC).



**Abb. H-5:** Vergleich pseudobinäres Fe - C - 2%Si System zu reinem Fe-C (TC).



**Abb. H-6:** Vergleich pseudobinäres Fe-C-2%Si System zu reinem Fe-C (Überblick).



**Abb. H-7:** Vergleich pseudobinäres Fe-C-2%Si-2%Mn System zu reinem Fe-C.

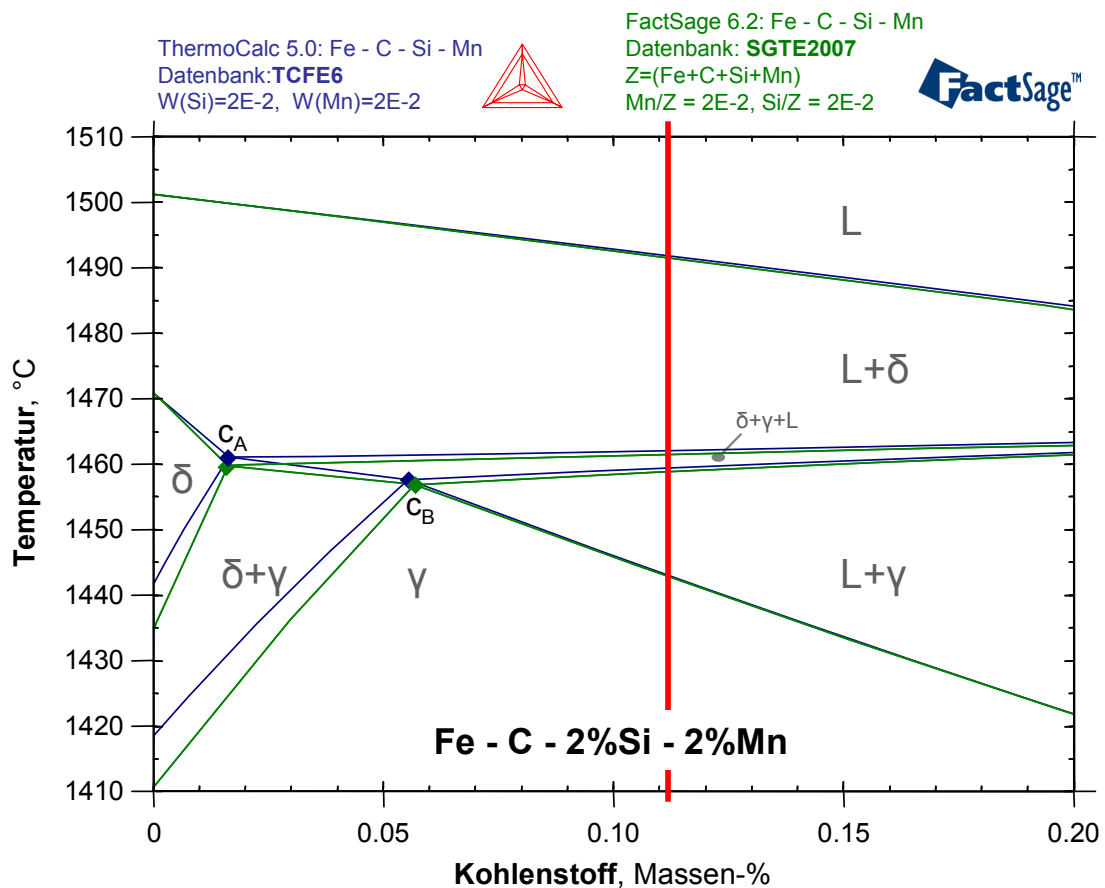


Abb. H-8: Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - C - 2%Si - 2%Mn, Vergleich TC/FS.

Interpretation: Die mittels TC und FS berechneten pseudobinären Fe - C - 2%Si - 2%Mn Phasendiagramme zeigen untereinander nur minimale Unterschiede auf, dargestellt in **Abb. H-8**. Sowohl die Liquidustemperatur, als auch die beiden Solidustemperaturen links von  $c_A$  und rechts von  $c_B$  und die gesamte Lage des  $\delta+\gamma+L$ -Gebietes sind praktisch ident. Unterschiede zwischen der TC und FS Berechnung zeigen sich im Bereich der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung, wobei deren Unterschied mit abnehmenden Kohlenstoffgehalt größer wird. So ist die größte Differenz zwischen den beiden berechneten pseudobinären Phasendiagrammen bei 0%C mit 18°C beim Beginn der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung. Auffällig an beiden Berechnungen sind die beiden charakteristischen Punkte  $c_A$  und  $c_B$ , die wie bereits beschrieben, zu sehr niedrigen Kohlenstoffgehalten verschoben werden. Weiters verkleinert sich laut TC und FS Berechnungen bei diesem pseudobinären Fe - C - 2%Si - 2%Mn System der peritektische Bereich (= Abstand zwischen  $c_A$  und  $c_B$ ) auf nur 0,037%C, welcher hingegen beim reinen Fe-C System mit 0,078%C mehr als doppelt so groß ist. Deutlich erkennbar ist auch die Aufweitung des peritektischen 3-Phasenraumes, der im Bereich von  $c_B$  von 8°C breit ist.

Beide Produkte, TC und FS, welche über keine Beschreibung des quaternären Fe-C-Si-Mn Systems verfügen, zeigen aufgrund der sonst gleichen verwendeten Primärquellen der ternären Teilsysteme nur minimale Unterschiede bei deren Berechnungen.

### 3.2) Zusammenstellung und Vergleich der DSC, TC und FS Ergebnisse

kurz Bezeichnung	C Gew.-%	Si Gew.-%	Mn Gew.-%	Daten		Typ	T <sub>Start</sub>	T <sub>Ende</sub>	T <sub>Start</sub>	T <sub>Ende</sub>	T <sub>Solid</sub>	T <sub>Solid</sub>	T <sub>Start</sub>	T <sub>Start</sub>	T <sub>Ende</sub>	T <sub>Liquid</sub>					
				links / rechts von c <sub>4</sub> / c <sub>8</sub>													α → β	β → γ	γ → δ	δ → ε	ε → ζ
Fe-0,11er (C)	0,108	-	0,05	LfM	✓	DSC korr (high.Temp)	peritektisch zwischen c <sub>4</sub> und c <sub>8</sub>	731,7	860,3	1467,6	-	-	-	1493,4	-	1495,3	1528,6				
				WIEDERHOLUNG		peritektisch zwischen c <sub>4</sub> und c <sub>8</sub>	733,9	865,1	1467,9	-	-	-	1494,5	-	1495,1	1528,0					
				Mittelwert		peritektisch zwischen c <sub>4</sub> und c <sub>8</sub>	732,8	862,7	1467,8	-	-	-	1494,0	-	1495,2	1528,3					
				LfM		ThermoCalc [TCFE6] Fe-C	zwischen c <sub>4</sub> und c <sub>8</sub>	735,7	864,3	1464,2	-	-	-	1494,5	-	-	1529,2				
				vals		FactSage [SGTE2007] Fe-C	zwischen c <sub>4</sub> und c <sub>8</sub>	725,3	864,4	1464,4	-	-	-	1490,9	-	-	1529,0				
				Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]		Lage gleich ✓	-2,9	-1,6	3,5	-	-	-	-0,5	-	-	-0,9				
					ΔT DSC - FS [SGTE2007]		Lage gleich ✓	7,5	-1,7	3,4	-	-	-	3,1	-	-	-0,7				
					ΔT ThermoCalc - FactSage		Lage gleich ✓	10,4	-0,1	-0,2	-	-	-	3,6	-	-	0,2				
				Fe-C-2Mn [A-II(A)]	0,107	-	2,00	LfM	✓	DSC korr (high.Temp)	peritektisch zwischen c <sub>4</sub> und c <sub>8</sub>	694,9	815,2	1476,1	-	-	-	1494,4	-	1495,3	1522,1
								WIEDERHOLUNG		peritektisch zwischen c <sub>4</sub> und c <sub>8</sub>	692,7	813,0	1477,5	-	-	-	1493,7	-	1494,1	1520,6	
Mittelwert		peritektisch zwischen c <sub>4</sub> und c <sub>8</sub>	693,8					814,1	1476,8	-	-	-	1494,1	-	1494,7	1521,4					
LfM		ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-Mn	zwischen c <sub>4</sub> & c <sub>8</sub>					654,3	802,8	1482,4	-	-	-	1490,8	-	1490,9	1519,4				
vals		FactSage [SGTE2007] Fe-C-Mn	zwischen c <sub>4</sub> & c <sub>8</sub>					x	802,8	1482,4	-	-	-	1488,3	-	1488,3	1519,3				
Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]		Lage gleich ✓					39,5	11,3	-5,6	-	-	-	3,3	-	3,8	1,9				
	ΔT DSC - FS [SGTE2007]		Lage gleich ✓					x	11,3	-5,6	-	-	-	5,8	-	6,4	2,1				
	ΔT ThermoCalc - FactSage		Lage gleich ✓					-	0,0	0,0	-	-	-	2,5	-	2,6	0,1				
Fe-C-2Si (B)	0,116	2,04	0,04					LfM	✓	DSC korr (high.Temp)	peritektisch zwischen c <sub>4</sub> und c <sub>8</sub>	776,4	nicht erkennbar	1361,4	-	-	-	1449,6	-	1454,2	1507,6
								WIEDERHOLUNG		peritektisch zwischen c <sub>4</sub> und c <sub>8</sub>	776,4	nicht erkennbar	1355,2	-	-	-	1449,0	-	1454,5	1505,6	
				Mittelwert		peritektisch zwischen c <sub>4</sub> und c <sub>8</sub>	776,4	nicht erkennbar	1358,3	-	-	-	1449,3	-	1454,4	1506,6					
				LfM		ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-X-Y	zwischen c <sub>4</sub> und c <sub>8</sub>	779,3	1007,1	1374,7	-	-	-	1439,8	-	1441,2	1504,0				
				vals		FactSage [SGTE2007] Fe-C-X-Y	zwischen c <sub>4</sub> und c <sub>8</sub>	759,6	1010,9	1377,2	-	-	-	1441,1	-	1443,4	1503,5				
				Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]		Lage gleich ✓	-2,9	x	-16,4	-	-	-	9,5	-	13,1	2,6				
					ΔT DSC - FS [SGTE2007]		Lage gleich ✓	16,3	x	-16,9	-	-	-	8,2	-	10,9	3,1				
					ΔT ThermoCalc - FactSage		Lage gleich ✓	19,7	-3,8	-2,5	-	-	-	-1,3	-	-2,2	0,5				
				Fe-C-2Si/Mn (B)	0,114	2,00	1,94	LfM	✓	DSC korr (high.Temp)	peritektisch zwischen c <sub>4</sub> und c <sub>8</sub>	742,6	nicht erkennbar	1392,5	-	-	-	1448,5	-	1451,6	1497,6
								WIEDERHOLUNG		peritektisch zwischen c <sub>4</sub> und c <sub>8</sub>	741,7	nicht erkennbar	1388,2	-	-	-	1447,9	-	1450,4	1496,8	
Mittelwert		peritektisch zwischen c <sub>4</sub> und c <sub>8</sub>	742,2					nicht erkennbar	1390,4	-	-	-	1448,2	-	1451,0	1497,2					
LfM		ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-X-Y	rechts von c <sub>8</sub>					685,8	883,2	-	-	-	1442,8	-	1458,8	1461,5	1492,0				
vals		FactSage [SGTE2007] Fe-C-X-Y	rechts von c <sub>8</sub>					692,6	885,7	-	-	-	1442,3	-	1457,9	1460,7	1491,5				
Abweichung	ΔT DSC - TC [TCFE6]		Lage gleich ✓					56,4	x	-	-	-	xxx	xxx	xxx	-10,5	5,2				
	ΔT DSC - FS [SGTE2007]		Lage gleich ✓					49,6	x	-	-	-	xxx	xxx	xxx	-9,7	5,7				
	ΔT ThermoCalc - FactSage		Lage gleich ✓					-6,8	-2,5	-	-	-	-	0,5	-	0,9	0,8	0,5			

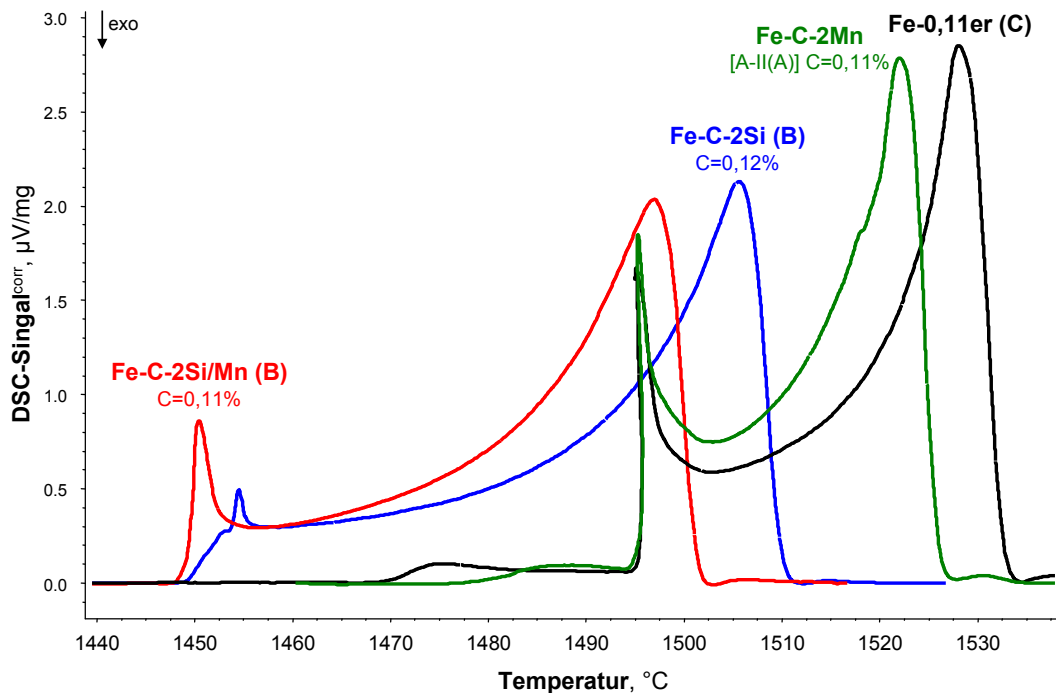


Abb. H-9: DSC-Messsignale (korrigiert) aller in Kap. 3.2 angeführten Legierungen.

**Abb. H-9** zeigt sehr deutlich die Auswirkung von jeweils 2% Legierungselemente (Si, Mn und Si+Mn) auf die Fe-0,11%C Legierung (wobei es leider bei den Legierungen dieser Serie herstellungsbedingt zu Schwankungen des Kohlenstoffgehaltes von bis zu 0,009%C gekommen ist). Sofern die Legierung Fe-0,11er (C) als Referenzpunkt angesehen wird, erlaubt diese sehr klare Visualisierung der Ergebnisse folgende Rückschlüsse:

- **2%Mn bewirken:** Eine Erniedrigung von  $T_{\text{Liquid}}$  um  $-7^{\circ}\text{C}$ , eine idente  $T_{\text{Perit.}}$ , sowie eine um  $+9^{\circ}\text{C}$  höhere  $T_{\gamma \rightarrow \delta + \gamma}$  (im Vergleich zur Fe-0,11er(C) Legierung). All dies sind Zeichen, dass die Legierung Fe-C-2Mn im Vergleich zu Referenz weiter rechts (= bei einem höheren äquivalenten Kohlenstoffgehalt, bzw. näher bei  $c_B$ ) liegt. Diese Beobachtung wird unterstützt durch den etwas größeren peritektischen Peak, der ebenfalls anzeigt, dass die Legierung näher bei  $c_B$  liegt.
- **2% Si bewirken:** Eine Erniedrigung von  $T_{\text{Liquid}}$  um  $-21,7^{\circ}\text{C}$ , von  $T_{\text{Perit.}}$  um  $-44,7^{\circ}\text{C}$  und von  $T_{\gamma \rightarrow \delta + \gamma}$  um  $-109,5^{\circ}\text{C}$  (im Vergleich zur Fe-0,11er(C) Legierung). Wobei sich die  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung durch das sehr weite  $\gamma + \delta$  Zweiphasengebiet von  $91^{\circ}\text{C}$  mit der verwendeten DSC Methode nur sehr schwer messen lässt. Die Messergebnisse zeigen, dass die Legierung Fe-C-2Si im Vergleich zu Referenz weiter links (= bei einem niedriger äquivalenten Kohlenstoffgehalt, bzw. näher bei  $c_A$ ) liegt. Das DSC Messsignal zeigt nur mehr einen sehr kleinen peritektischer Peak, was für eine Legierung unmittelbar bei  $c_A$  zutrifft. Da Silizium jedoch, wie in **Abb. H-6** dargestellt, die Lage der Phasenumwandlungen stark beeinflusst, ist es nicht zulässig, mit nur einer Messung genaue Aussagen über die Lage hinsichtlich des Punkte  $c_A$  zu treffen, zumal eine starke Aufweitung des fest-flüssig Zweiphasengebietes auch zu einem im Verhältnis kleiner ausgebildeten peritektischen Peak führt.
- **2%Mn + 2%Si bewirken:** Eine Erniedrigung von  $T_{\text{Liquid}}$  um  $-31,1^{\circ}\text{C}$ , von  $T_{\text{Perit.}}$  um  $-45,8^{\circ}\text{C}$  und von  $T_{\gamma \rightarrow \delta + \gamma}$  um  $77,4^{\circ}\text{C}$  im Vergleich zur Referenz (= Fe-0,11er). Die Liquidustemperatur ist von allen drei untersuchten Legierungen am tiefsten, was auch zu erwarten war, da Mn und Si beide  $T_{\text{Liquid}}$  senken. Die Absenkung von  $T_{\text{Liquid}}$  von 2%Mn + 2%Si mit  $-31,1^{\circ}\text{C}$  entspricht dabei fast der Addition der Absenkung von 2%Mn ( $-7^{\circ}\text{C}$ ) und 2%Si ( $-21,7^{\circ}\text{C}$ ), mit lediglich einer Abweichung von  $2,5^{\circ}\text{C}$ . Deutlich zu erkennen ist in **Abb. H-9** auch, dass 2%Mn sowohl bei der Fe-C-2Mn Legierung, wie auch bei der Fe-C-2Si/Mn(B) Legierung keine Auswirkung auf die peritektische Temperatur hat. Diese hängt in diesem Fall ausschließlich von Fe-C System und dem Siliziumgehalt ab. Die Messergebnisse zeigen auch, dass die Legierung Fe-C-2Si/Mn im Vergleich zur Referenz (Fe-0,11er) weiter links (= näher bei  $c_A$ ) liegt, jedoch im Vergleich zur Fe-C-2Si(B) Legierung wiederum etwas weiter rechts davon liegt, aufgrund des höheren peritektischen Peaks. Diese kleine Erhöhung (= näher zu  $c_B$ ) durch die 2%Mn zeigt sich auch bei der Fe-C-2Mn [A-II(A)] Legierung. Die Verschiebung näher zu  $c_B$  im Vergleich zur Fe-C-2Si(B) Legierung erfolgt ebenfalls durch das kleiner werdende  $\gamma + \delta$  Zweiphasengebiet, welches von  $91^{\circ}\text{C}$  bei der Fe-C-2Si(B) Legierung auf  $57,9^{\circ}\text{C}$  bei der Fe-C-2Si/Mn(B) Legierung schrumpft.



### 3.3) Auswertung und Interpretation

In **Tabelle H-4** sind die DSC-Messdaten, sowie deren Temperaturdifferenzen zu den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007] zusammengefasst. Die Abweichungen der vier Legierungen sind höchst unterschiedlich; so treten bei der Legierung Fe-0,11er(C) praktisch keine Abweichungen der TC und FS Berechnungen zu Messung auf (= alle Abweichungen innerhalb der typischen Messungengenauigkeit der DSC-Messungen). Bei der Legierung Fe-C-2Mn sind leicht erhöhte Abweichungen bei  $T_{\gamma \rightarrow \delta + \gamma}$  erkennbar. Die Legierung Fe-C-2Si(B) zeigt bereits Abweichungen bei  $T_{\text{Perit.}}$  und deutlich erhöhte Abweichungen bei  $T_{\gamma \rightarrow \delta + \gamma}$ . Die Abweichungen bei der Legierung Fe-C-2Si/Mn(B) sind so groß, dass die Lage der definitiv peritektischen Legierung komplett falsch ist (**xxx**) und zusätzlich  $T_{\text{Liquid}}$  um mehr als 5°C zu tief berechnet ist. **Abb. H-10** visualisiert den Vergleich der DSC / TC / FS Ergebnisse im pseudobinären Fe-C-2%Si-2%Mn Phasendiagramm und zeigt auch eine angedachte Optimierung auf. Während TC und FS die Legierung deutlich rechts von  $c_B$  berechnet, zeigt die Messung eindeutig das Umwandlungsverhalten einer peritektischen Legierung, die zwischen  $c_A$  und  $c_B$  liegt. Wie **Abb. H-9** auch zeigt, liegt die Legierung Fe-C-2Si/Mn(B) aufgrund des kleinen peritektischen Peaks in der Nähe von  $c_A$  und ist somit weit von  $c_B$  entfernt. Um dieses neue Ergebnis der Fe-C-2Si/Mn(B) Legierung abzusichern, wurde eine DSC Wiederholungsmessung durchgeführt, sowie die chemische Analyse der Probe wiederholt gemessen.

Die in **Abb. H-10** zusammengestellten Ergebnisse sind auch ein Beweis dafür, dass selbst wenn zwei unterschiedliche thermodynamische Datenbanken praktisch keine Berechnungsunterschiede aufzeigen, deren Berechnung trotzdem komplett falsch sein kann!

Dies ist aber beim Betrachten der Datenbankbeschreibung und deren Primärquellen, siehe **Kapitel 3.1**, auch nicht verwunderlich, da keine thermodynamische Beschreibung des quaternären Fe-C-Si-Mn Systems vorhanden ist. Die Visualisierung der DSC Messergebnisse in **Abb. H-9** lässt die Berechnungsergebnisse um so mehr zu hinterfragen, da alle untersuchten Legierungen eindeutig zwischen  $c_A$  und  $c_B$  liegen und es keine ersichtlichen Grund gibt, warum dies bei der Kombination von 2%Si mit 2%Mn nicht so sein sollte.

Legierung		Fe - 0,11er (C)		Fe-C-2Mn [A-II(A)]		Fe-C-2Si (B)		Fe-C-2Si/Mn (B)	
Legierung	Kohlenstoff	0,11		0,11		0,12		0,11	
	Silizium	-		-		2,04		2,00	
	Mangan	0,05		2,00		0,04		1,94	
	Lage	peritektisch zwischen $c_A$ und $c_B$		peritektisch zwischen $c_A$ und $c_B$		peritektisch zwischen $c_A$ und $c_B$		peritektisch zwischen $c_A$ und $c_B$	
Umwandlungen	Abweichungen	Messwert	$\Delta T$	Messwert	$\Delta T$	Messwert	$\Delta T$	Messwert	$\Delta T$
$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	1467,8	3,5	1476,8	-5,6	1358,3	-16,4	1390,4	xxx
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:		3,4		-5,6		-18,9		xxx
$T_{\text{Solidus}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-	-	-	-	-	-	-	xxx
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:		-		-		-		xxx
$T_{\text{Perit.}}^{\text{Start}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	1494,0	-0,5	1494,1	3,3	1449,3	9,5	1448,2	xxx
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:		3,1		5,8		8,2		xxx
$T_{\text{Liquidus}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	1528,3	-0,9	1521,4	1,9	1506,6	2,6	1497,2	5,2
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:		-0,7		2,1		3,1		5,7

**Tabelle H-4:** Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  zwischen den DSC-Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007].

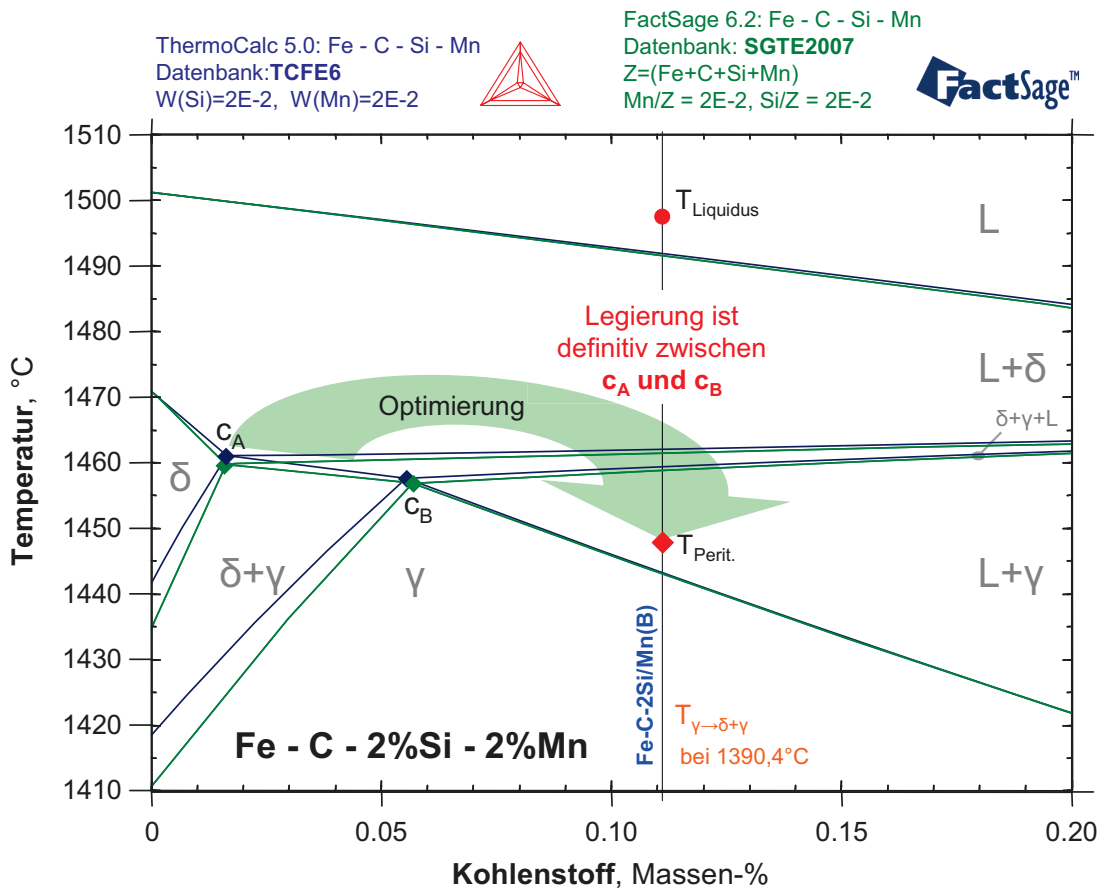


Abb. H-10: Pseudobinäres Phasendiagramm Fe-C-2%Si-2%Mn, Vergleich DSC / TC / FS.

Die durchgeführten Messungen zeigen großes Potential für weitere Untersuchungen auf, da anscheinend weder die TC [TCFE6] noch FS [SGTE2007] Berechnungen das Fe-C-2%Si-2%Mn richtig beschreibt. Komplette neue Phasendiagramme mit mehreren Legierungsvariationen sind aufzubauen und die thermodynamischen Parameter für das bis jetzt noch nicht beschriebene quaternäre Fe-C-Si-Mn System sind zu ermitteln. Zuvor sollte aber die thermodynamische Beschreibung des Fe-C-Si Systems (**Anhang D**) im Detail noch optimiert werden.

Ein Fe-C-Si-Mn Versuchsprogramm ist an die tatsächlich vorkommenden Si- und Mn-Gehalte in realen Stählen abzustimmen (die Kombination 2%Si + 2%Mn wurde nur gewählt, um mittels „Schnelluntersuchung“ Potentiale für zukünftige Versuchsprogramme aufzuzeigen).

Beim Betrachten der Kombination von höheren Si+Mn Gehalten ist auch die Anreicherung dieser Elemente bei der Mirkoseigerungsrechnung zu beachten. So berechnet das Programm **IDS16** für die in **Tabelle H-5** beschriebene Legierung folgende Anreicherungen (konstante Kühlrate von 1°C/s) im interdendritischen Raum.

Solange es keine abgesicherte thermodynamische Beschreibung des Fe-C-Si-Mn Systems gibt, sind auch diese Berechnungsergebnisse mit Vorsicht zu betrachten.

Element [Ausgang]	Restschmelze	Festkörper bei 1000°C
Mn [1,5%]	4,26%	2,03%
Si [0,5%]	1,29%	0,57%
C [0,12%]	0,41%	0,12%

Tabelle H-5: IDS16 Berechnung

## 4.) System Fe - C - 2%Cr - 2%Ni

---

### 4.1) Thermodynamische Berechnungen und Vergleiche

Zur Planung und Ausweitung des Versuchsprogramms wurden, wie in **Anhang C** beschrieben, thermodynamische Berechnungen und Vergleiche durchgeführt. Die Recherche der Datenbanken [TCFE6 und SGTE2007] zeigte, dass es eine große Anzahl von Publikationen gibt, die neben den klassischen ternären Systemen (Fe-C-Cr, Fe-C-Ni, Fe-Cr-Ni) auch die Wirkung von weiteren Elementen wie z.B. W, V, Ti, Co, Mo und N beschreiben. So gibt es für ausgewählte quaternäre Systeme vollständige thermodynamische Beschreibungen, z.B. für die Systeme: Fe-C-Cr-Mn, Fe-C-Cr-Mo, Fe-C-Co-Ni, Fe-C-Cr-W, Fe-N-Cr-Ni, Fe-C-Cr-V, usw. Im Vergleich zu den sehr spärlich untersuchten und thermodynamisch beschriebenen höher legierten Fe-C-Si-Mn-Al Systeme (TRIP/TWIP) gibt es bei den Legierungslagen der typischen Rostfrei-, Werkzeug- und Sonderstählen eine Vielzahl von gut untersuchten Multikomponentensystemen.

Bezüglich des zu untersuchenden Fe-C-Cr-Ni Systems sind folgende Primärquellen angegeben, wobei ebenfalls auch die jeweiligen ternären Untersysteme angeführt werden:

#### • ThermoCalc 5.0 [Datenbank: TCFE6] (TC)

- Ternäres System Fe-C-Cr: Andersson, J. O.: *A Thermodynamic Evaluation of the Fe-Cr-C System*. Metallurgical and Materials Transactions A 19A (1988), 3, 627-636.
- Ternäres System Fe-C-Ni: Gabriel, A., P. Gustafson and I. Ansara: *A Thermodynamic Evaluation of the C-Fe-Ni System*. Calphad 11 (1987), 3, 203-218.
- Ternäres System Fe-Cr-Ni: Bratberg, J.: *Thermo-Calc Software AB*, Sweden, 2009; Fe-Cr-Ni
- Ternäres System C-Cr-Ni: NPL, *unpublished work* (1989); C-Cr-Ni
- Quaternäres System Fe-C-Cr-Ni: Lee, B.-J.: *unpublished revision* (1991); C-Cr-Fe-Ni

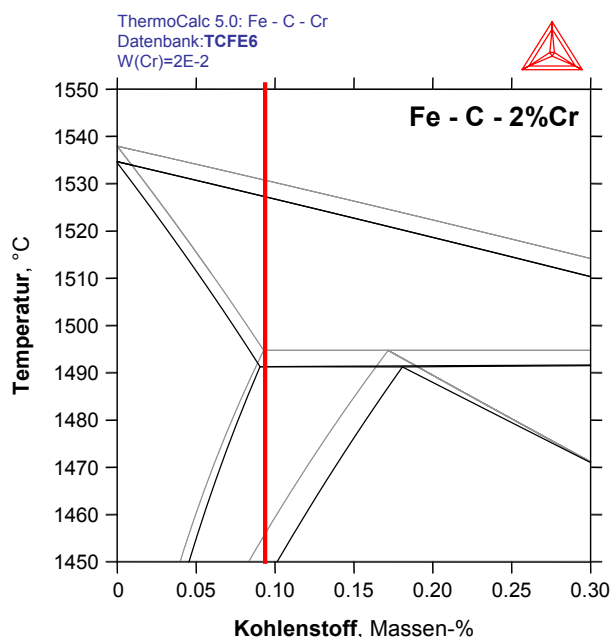
#### • FactSage 6.2 [Datenbank: SGTE2007] (FS)

- Ternäres System Fe-C-Cr: Andersson, J. O.: *A Thermodynamic Evaluation of the Fe-Cr-C System*. Metallurgical and Materials Transactions A 19A (1988), 3, 627-636. Modified data for the Liquid phase were taken from the work of B J Lee (B J Lee CALPHAD 1993, 17, 251 "Revision of thermodynamic descriptions of the Fe-Cr and Fe-Ni liquid phases").
- Ternäres System Fe-C-Ni: Gabriel, A., P. Gustafson and I. Ansara: *A Thermodynamic Evaluation of the C-Fe-Ni System*. Calphad 11 (1987), 3, 203-218.
- Ternäres System Fe-Cr-Ni: Data for the Cr-Fe-Ni system are from an unpublished assessment of NPL and KTH. The liquid data have been modified by: Lee, B.-J.: *Revision of thermodynamic descriptions of the Fe-Cr and Fe-Ni liquid phases*. Calphad 17 (1993), 3, 251-268.
- Ternäres System C-Cr-Ni: Data for the C-Cr-Ni system are from the assessments of: Hillert, M. and C. Qiu: *A Thermodynamic Assessment of the Fe-Cr-Ni-C System*. Metallurgical Transactions A 22A (1991), 10, 2187-2198. Additional data are from the assessments: Kajihara, M. and M. Hillert: *Thermodynamic Evaluation of the Cr-Ni-C System*. Metallurgical Transactions A 21A (1990), 10, 2777-2787. and Lee, B.-J.: *On the stability of Cr carbides*. Calphad 16 (1992), 2, 121-149.
- Quaternäres System Fe-C-Cr-Ni: Data for the C-Cr-Fe-Ni system are from an assessment of Lee, B.-J.: *unpublished revision* (1991), from SSOL 1992.

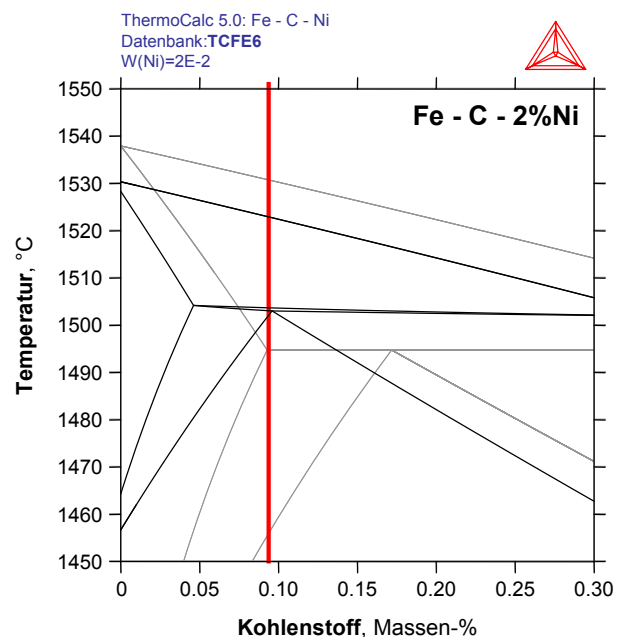
Beide Datenbanken (TCFE6/SGTE2007) verwenden eine Calphad Beschreibung des quaternären Fe-C-Cr-Ni Systems, wobei beide diesbezüglich eine nicht publizierte Arbeit von Lee, B.-J. aus dem Jahre 1991 verwenden. Die zugrunde liegende Publikation dürfte dabei von Hillert, M. and C. Qiu: *A Thermodynamic Assessment of the Fe-Cr-Ni-C System*. Metallurgical Transactions A 22A (1991), 10, 2187-2198 sein. D.h. die folgende experimentelle Untersuchung findet in einem quaternären System statt, von dem es eine Calphad Beschreibung gibt.

Die ThermoCalc [TCFE6] Berechnungen in **Abb. H-11** und **H-12** zeigen den Einfluss von jeweils 2%Cr, bzw. 2%Ni auf das pseudobinäre Fe-C System, wobei im Hintergrund (grau) zum Vergleich jeweils das reine Fe-C dargestellt ist und die Lage der Modelllegierung mittels roter Linie visualisiert ist. Deutlich ist dabei zu erkennen, dass 2%Cr nur einen minimalen Einfluss auf den peritektischen Bereich hat und somit die Legierung Fe-C-2Cr(A) laut TC Berechnung unmittelbar bei  $c_A$  liegt. Nickel hingegen hat einen starken Einfluss, sodass die Legierung Fe-C-2Ni(A) unmittelbar bei  $c_B$  liegt.

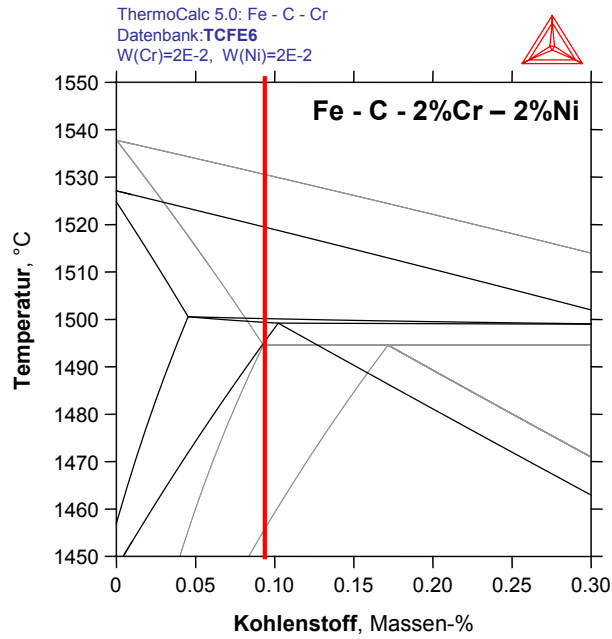
**Abb. H-13** zeigt das mit TC berechnete pseudobinäre Fe - C - 2%Cr - 2%Ni Phasendiagramme. Es veranschaulicht sehr deutlich, wie sich  $c_A$  und  $c_B$  im Vergleich zum reinem Fe-C System zu niedrigen Kohlenstoffgehalten von  $c_A = 0,045$  und  $c_B = 0,102\%$ C verschiebt.



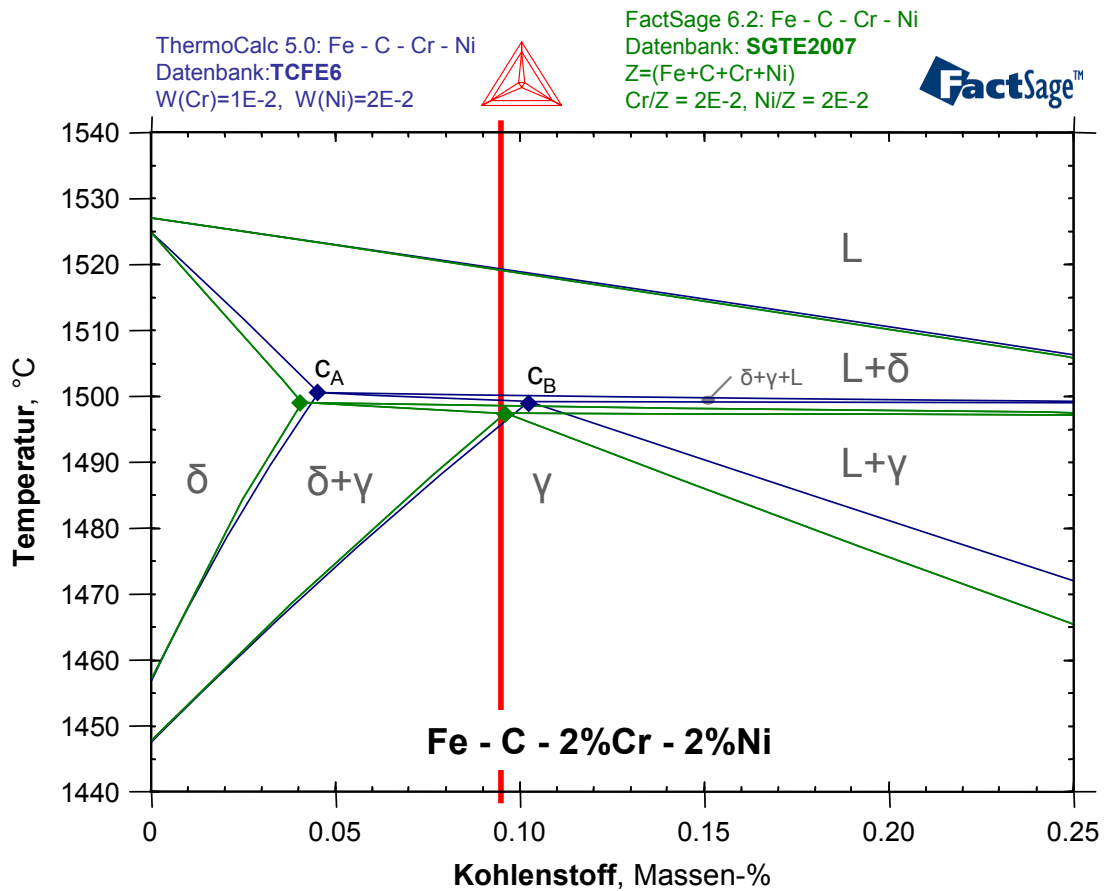
**Abb. H-11:** Vergleich pseudobinäres Fe - C - 2%Mn System zu reinem Fe-C (TC).



**Abb. H-12:** Vergleich pseudobinäres Fe - C - 2%Si System zu reinem Fe-C (TC).



**Abb. H-13:** Vergleich pseudobinäres Fe - C - 2%Si System zu reinem Fe-C (TC).



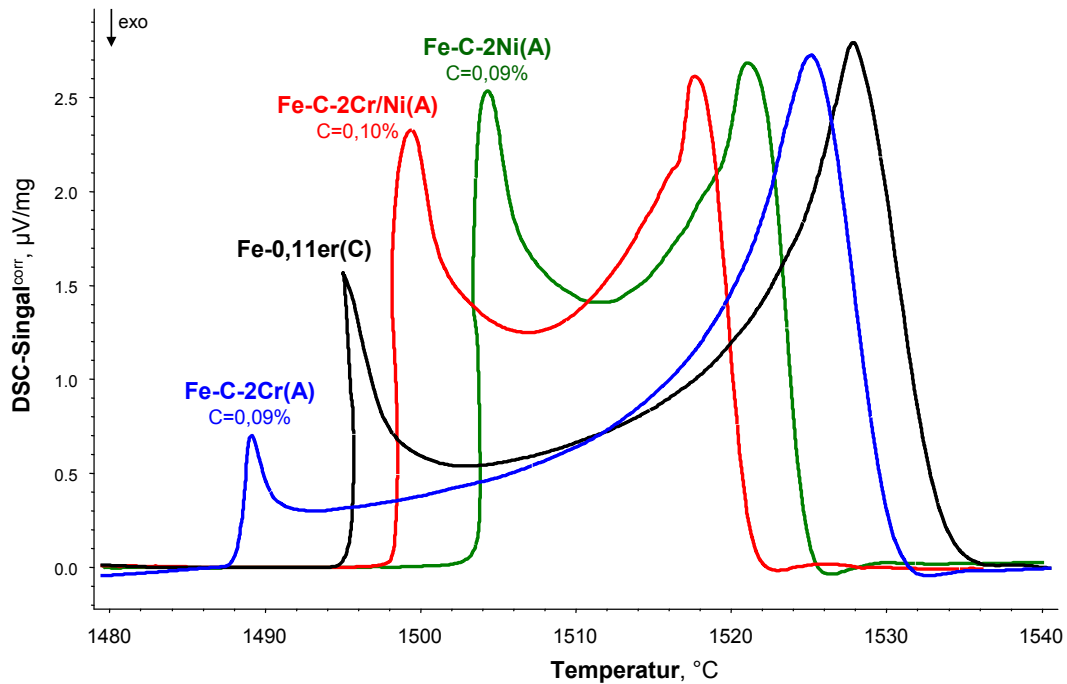
**Abb. H-14:** Pseudobinäres Phasendiagramm Fe - C - 2%Cr - 2%Ni, Vergleich TC/FS.

Interpretation: Die mittels TC und FS berechneten pseudobinären Fe - C - 2%Cr - 2%Ni Phasendiagramme zeigen untereinander nur minimale Unterschiede auf, dargestellt in **Abb. H-14**. Die Liquidustemperatur sowie der Verlauf der  $\delta+\gamma$  Umwandlung sind praktisch ident. Die sonstigen Temperaturdifferenzen zwischen TC und FS betragen bis zum Punkt  $c_B$  maximal um die 5°C, wobei der Unterschied bei der Solidustemperatur rechts von  $c_B$  ( $=T_{\gamma \rightarrow \gamma+L}$ ) ab 0,25%C über 7°C ansteigt. Ob sich diese kleinen Unterschiede herleiten von den in **Kapitel 2.1** beschriebenen TC / FS Unterschieden des binären Fe-C Systems (= sieht vergleichbar aus), oder aufgrund von TC / FS Datenbankunterschieden beim Fe-C-Cr-Ni System (bzw. deren unterschiedlichen Referenzen bei den ternären Untersystemen), kann nicht gesagt werden.

Abschließend ist zu sagen, dass beide Produkte, TC und FS, welche über eine thermodynamische Beschreibung des quaternären Fe-C-Cr-Ni Systems verfügen, nur minimale Unterschiede bei deren Berechnungen zeigen und somit als vergleichbar angesehen werden können.

#### 4.2) Zusammenstellung und Vergleich der DSC, TC und FS Ergebnisse

kurz Bezeichnung	C Gew.-%	Cr Gew.-%	Ni Gew.-%	Daten		Typ		T <sub>α→γ</sub> Start	T <sub>α→γ</sub> Ende	T <sub>γ→δ</sub> Start	T <sub>γ→δ</sub> Ende	T <sub>δ→L+δ</sub>	T <sub>γ→L+γ</sub>	T <sub>Perit</sub> Start	T <sub>Perit</sub> Start	T <sub>Perit</sub> Ende	T <sub>Liquid</sub>					
				links / rechts von c <sub>A</sub> / c <sub>B</sub>				α→α+γ	α+γ→γ	γ→γ+δ	γ+δ→δ	δ→L+δ	γ→L+γ	δ+γ→L+δ+γ	L+γ→L+δ+γ	L+δ+γ→L+δ	L+δ→L					
Fe-0,11er (C)	0,108	-	-	LIM	✓	DSC <sub>kor</sub> (high.Temp)	peritektisch zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	731,7	860,3	1467,6	-	-	-	1493,4	-	1495,3	1528,6					
						WIEDERHOLUNG	peritektisch zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	733,9	865,1	1467,9	-	-	-	1494,5	-	1495,1	1528,0					
						Mittelwert	peritektisch zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	732,8	862,7	1467,8	-	-	-	1494,0	-	1495,2	1528,3					
				Abweichung	LIM	ThermoCalc [TCFE6] Fe-C+0,05%M	zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	735,7	864,3	1464,2	-	-	-	1494,5	-	-	1529,2					
					vals	FactSage [SGTE2007] Fe-C+0,05%M	zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	725,3	864,4	1464,4	-	-	-	1490,9	-	-	1529,0					
						ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	-2,9	-1,6	3,5	-	-	-	-0,5	-	-	-0,9					
						ΔT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	7,5	-1,7	3,4	-	-	-	3,1	-	-	-0,7					
						ΔT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	10,4	-0,1	-0,2	-	-	-	3,6	-	-	0,2					
Fe-C-2Cr (A)	0,093	2,04	-	LIM	✓	DSC <sub>kor</sub> (high.Temp)	peritektisch zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	788,5	843,1	1444,0	-	-	-	1488,0	-	1489,1	1525,1					
						ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-X-Y	zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	785,1	847,7	1445,2	-	-	-	1491,2	-	1491,2	1527,1					
						FactSage [SGTE2007] Fe-C-X-Y	zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	778,8	848,0	1445,3	-	-	-	1487,5	-	1487,6	1526,9					
				Abweichung		ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	3,4	-4,6	-1,2	-	-	-	-3,2	-	-2,1	-2,0					
						ΔT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	9,7	-4,9	-1,3	-	-	-	0,5	-	1,5	-1,8					
						ΔT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	6,3	-0,3	-0,1	-	-	-	3,6	-	3,6	0,2					
					Fe-C-2Ni (A)	0,094	-	2,04	LIM	✓	DSC <sub>kor</sub> (high.Temp)	rechts von c <sub>B</sub>	700,0	809,0	-	-	-	1501,2	-	1503,8	1504,3	1521,0
											ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-X-Y	rechts von c <sub>B</sub>	689,6	809,0	-	-	-	1503,2	-	1503,2	1503,9	1522,6
	FactSage [SGTE2007] Fe-C-X-Y	rechts von c <sub>B</sub>	672,8	808,8						-	-	-	1500,0	-	1501,5	1502,3	1522,4					
Abweichung		ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	10,4					0,0	-	-	-	-2,0	-	0,6	0,4	-1,6					
		ΔT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	27,2					0,2	-	-	-	1,2	-	2,3	2,0	-1,4					
		ΔT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	16,8					0,2	-	-	-	3,2	-	1,8	1,6	0,2					
	Fe-C-2Ni/Cr (A)	0,097	2,05	2,02					LIM	✓	DSC <sub>kor</sub> (high.Temp)	peritektisch zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	746,2	794,1	1497,3	-	-	-	1498,2	-	1499,4	1517,6
											ThermoCalc [TCFE6] Fe-C-X-Y	zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	720,8	790,4	1497,1	-	-	-	1499,2	-	1500,0	1518,9
					FactSage [SGTE2007] Fe-C-X-Y	zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	718,4	790,7		1497,1	-	-	-	1496,9	-	1498,2	1518,6					
Abweichung						ΔT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	25,4	3,7	0,2	-	-	-	-1,0	-	-0,6	-1,3					
						ΔT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	27,8	3,4	0,3	-	-	-	1,3	-	1,2	-1,0					
						ΔT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	2,4	-0,3	0,0	-	-	-	2,3	-	1,8	0,3					



**Abb. H-15:** DSC-Messsignale (korr.) aller in Kap. 4.2 angeführten Legierungen.

**Abb. H-9** zeigt sehr deutlich die Auswirkung von jeweils 2% Legierungselemente (Cr, Ni und Cr+Ni) auf die Fe-0,11%C Legierung (wobei es leider bei den Legierungen dieser Serie herstellungsbedingt zu Schwankungen des Kohlenstoffgehaltes von bis zu 0,015%C gekommen ist, was sich auf die  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung auswirken kann). Sofern die Legierung Fe-0,11er(C) als Referenzpunkt angesehen wird, erlaubt diese sehr klare Visualisierung der Ergebnisse folgende Rückschlüsse:

- **2%Cr bewirken:** Eine Erniedrigung von  $T_{\text{Liquid}}$  um  $-3,2^{\circ}\text{C}$ , eine Erniedrigung von  $T_{\text{Perit.}}$  um  $6^{\circ}\text{C}$ , sowie eine um  $-23,8^{\circ}\text{C}$  tiefer  $T_{\gamma \rightarrow \delta + \gamma}$  (im Vergleich zur Fe-0,11er(C) Legierung). Die Messergebnisse zeigen, dass die Legierung Fe-C-2Cr(A) im Vergleich zu Referenz weiter links (= bei einem niedriger äquivalenten Kohlenstoffgehalt, bzw. näher bei  $c_A$ ) liegt. Das DSC Messsignal zeigt nur mehr einen sehr kleinen peritektischen Peak, was für eine Legierung unmittelbar bei  $c_A$  zutrifft. Die  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung lässt sich mit der verwendeten Methode sehr deutlich messen, zumal sich das  $\gamma + \delta$  Zweiphasengebiet über  $44^{\circ}\text{C}$  erstreckt.
- **2%Ni bewirken:** Eine Erniedrigung von  $T_{\text{Liquid}}$  um  $-7,3^{\circ}\text{C}$  und eine Verschiebung der Legierung zum charakteristischen Punkt  $c_B$ , wobei die Legierung ganz leicht rechts davon liegt.  $T_{\text{Perit.}}$  wird um  $+9,8^{\circ}\text{C}$  erhöht (im Vergleich zur Fe-0,11er(C) Legierung) und eine  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung ist aufgrund der neuen Lage rechts von  $c_B$  nicht mehr vorhanden. Die Lage unmittelbar bei  $c_B$  zeigt sich auch durch den sehr hohen peritektischen Peak, der praktisch auf gleichem Niveau ist wie der Liquiduspeak.
- **2%Cr + 2%Ni bewirken:** Eine Erniedrigung von  $T_{\text{Liquid}}$  um  $-10,7^{\circ}\text{C}$  und einer Erhöhung von  $T_{\text{Perit.}}$  um  $+4,3^{\circ}\text{C}$  und von  $T_{\gamma \rightarrow \delta + \gamma}$  um  $+29,6^{\circ}\text{C}$  im Vergleich zur Referenz (= Fe-0,11er). Die Liquidustemperatur ist von allen drei untersuchten Legierungen am tiefsten, was auch zu

erwarten war, da Cr und Ni beide  $T_{\text{Liquid}}$  senken. Die Absenkung von  $T_{\text{Liquid}}$  von 2%Cr + 2%Ni mit  $-10,7^{\circ}\text{C}$  entspricht dabei genau der Addition der Absenkung von 2%Cr ( $3,2^{\circ}\text{C}$ ) und 2%Ni ( $-7,3^{\circ}\text{C}$ ). Deutlich zu erkennen in **Abb. H-15** ist auch die Wirkung von 2%Ni, welches die Legierung Fe-C-2Cr/Ni(A) sehr nahe an  $c_B$  verschiebt und das  $\gamma+\delta$  Gebiet auf nur mehr  $0,9^{\circ}\text{C}$  schrumpft.

### 4.3) Auswertung und Interpretation

In **Tabelle H-6** sind die DSC-Messdaten sowie deren Temperaturdifferenzen zu den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007] zusammengefasst. Alle Abweichungen sind deutlich unter  $\pm 3,5^{\circ}\text{C}$ , was zeigt, wie ausgezeichnet gut die thermodynamische Beschreibung des Fe-C-Cr-Ni Systems beider Datenbanken ist.

Legierung		Fe - 0,11er (C)		Fe-C-2Cr (A)		Fe-C-2Ni (A)		Fe-C-2Ni/Cr (A)	
Analyse	Kohlenstoff	0,11		0,09		0,09		0,10	
	Chrom	-		2,04		-		2,05	
	Nickel	-		-		2,04		2,02	
	Lage	peritektisch zwischen cA und cB		peritektisch zwischen cA und cB		rechts von cB		peritektisch zwischen cA und cB	
Umwandlungen	Abweichungen	Messwert	$\Delta T$	Messwert	$\Delta T$	Messwert	$\Delta T$	Messwert	$\Delta T$
$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	1467,8	3,5	1444,0	-1,2	-	-	1497,3	0,2
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:		3,4		-1,3		-		0,3
$T_{\text{Solidus}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-	-	-	-	1501,2	-2,0	-	-
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:		-		-		1,2		-
$T_{\text{Perit.}}^{\text{Start}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	1494,0	-0,5	1488,0	-3,2	1503,8	0,6	1498,2	-1,0
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:		3,1		0,5		2,3		1,3
$T_{\text{Liquidus}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	1528,3	-0,9	1525,1	-2,0	1521,0	-1,6	1517,6	-1,3
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:		-0,7		-1,8		-1,4		-1,0

**Tabelle H-6:** Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  zwischen den DSC-Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007].

Die in **Tabelle H-6** zusammengestellten Ergebnisse sind auch ein Beweis dafür, dass die Berechnungsergebnisse auch eindeutig stimmen, wenn eine thermodynamische Beschreibung eines quaternären Systems vorliegt.

Die durchgeführten Messungen bestätigen die sehr guten TC und FS Berechnungsergebnisse im untersuchten Fe-C-Cr-Ni Legierungsbereich. Aufgrund der vielen verfügbaren Arbeiten / Publikationen über den Bereich der höher Cr- und Ni-legierten Rostfrei-, Werkzeug- und Sonderstählen, zeigt sich derzeit kein Potential für weitere Untersuchungen.





## ANHANG – I

# Untersuchung von ausgewählten kommerziellen Stählen

### *Inhaltsverzeichnis*

---

- 1.) Versuchsprogramm und chemische Analysen
- 2.) Zusammenstellung und Vergleich der DSC, TC und FS Ergebnisse
- 3.) Auswertung und Interpretation
  - 3.1) Fe-C-Si-Mn Stähle mit Mikrolegierungselementen
  - 3.2) Mittel- und höher legierte Stähle mit erhöhten Cr, sowie Al Gehalten

Abschließend werden nach den Untersuchungen von ternären und quaternären Modellsystemen ausgewählte kommerzielle Stähle beschrieben. Dabei gliedern sich die untersuchten Stähle in niedrig bis mittel legierte Fe-C-Si-Mn Stähle, sowie in mittel- und höher legierte Stähle mit erhöhten Cr, oder Al Gehalten. Die Motivation dieser Untersuchungen ist es, die entwickelte Methodik zur Charakterisierung von peritektischen Stählen an kommerziellen Stählen anzuwenden.

# 1.) Versuchsprogramm und chemische Analysen

Das Versuchsprogramm sowie die chemischen Analysen der ausgewählten kommerziellen Stähle sind in **Tabelle I-1** zusammengestellt. Von primärer Bedeutung sind dabei die fett unterlegten Legierungselemente. Die weiteren Elemente werden als Spurenelemente betrachtet und daher auch nicht für die thermodynamischen Berechnungen verwendet.

ausgewählte kommerzielle Stähle															
Probe:	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Ti	Sn	N
Fe-C-Si-Mn_1	0,109	0,11	1,24	0,004	0,008	0,009	0,012	0,009	0,002	0,014	0,001	0,001	0,001	0,000	0,0086
Fe-C-Si-Mn_2	0,050	0,15	0,31	0,003	0,004	0,028	0,002	0,014	0,005	0,014	0,001	0,014	0,001	0,001	-
Fe-C-Si-Mn_3	0,085	0,34	1,63	0,004	0,004	0,025	0,016	0,015	0,001	0,014	0,001	0,024	0,013	0,001	-
Fe-C-Si-Mn_4	0,169	0,44	1,60	0,016	0,005	0,033	0,040	0,022	0,003	0,078	0,005	0,018	0,002	0,008	0,0042
Fe-C-Si-Mn_5	0,172	0,44	1,57	0,013	0,003	0,040	0,040	0,020	0,005	0,045	0,005	0,018	0,015	0,007	0,0033
Fe-C-Si-Mn_6	0,100	1,11	2,75	0,006	0,005	0,097	0,002	0,020	0,003	0,015	0,002	0,020	0,014	0,001	-
Leg.+Cr_1	0,135	0,20	0,47	0,006	0,000	0,024	2,44	0,040	1,030	0,025	0,006	0,003	0,001	0,003	0,0071
Leg.+Cr_2	0,080	0,30	0,70	-	-	0,30	11,80	1,45	-	-	-	-	-	-	0,035
Leg.+Al_1	0,21	0,54	2,12	0,008	0,001	0,77	0,016	0,010	0,004	0,019	0,002	0,002	0,005	0,004	0,005
Leg.+Al_2	0,216	0,33	1,76	0,009	0,002	0,95	0,036	0,022	0,006	0,054	0,004	0,020	0,004	0,006	0,003

**Tabelle I-1:** Versuchsprogramm von ausgewählten kommerziellen Stählen.

Im Gegensatz zu den bisherigen Untersuchungen (HFU-Proben die von Dr. Pissenberger / vasl untersucht wurden) sind bei diesen Stählen keine genauen Informationen im Detail über die Einsatzstoffe, die Herstellung und Weiterverarbeitung sowie die Methodik der chemischen Analysen vorhanden. Folgende Informationen stehen jedoch zur Verfügung:

Fe-C-Si-Mn\_1, 2, 3 und 6: Hergestellt am offenen kleinen Induktionsofen am ESM auf Reineisenbasis, wobei Nr. 1 das Ausgangsmaterial für die Dilatometerversuche (Legierung M2) war und Nr. 2, 3 und 6 Probensegmente aus vorhandenen SSCC-Versuchen waren. Die Analyse erfolgte mittels LfM-Spektrometer.

Fe-C-Si-Mn\_4, 5 und Leg.+Cr\_2: Herstellung unbekannt, geschmiedeter Stabstahl (Halbzeug), Analyse zur Verfügung gestellt.

Leg.+Cr\_1 und Leg.+Al\_1, 2: Herstellung im LD-Stahlwerk der voestalpine Stahl Linz, Lollipop-Proben aus dem Tundish (Strangguss), Analyse ebenfalls von der vasl zur Verfügung gestellt.

## 2.) Zusammenstellung und Vergleich der DSC, TC und FS Ergebnisse

kurz Bezeichnung	C Gew.-%	Legierungselemente Gew.-%		Daten <i>links / rechts von c<sub>A</sub> / c<sub>B</sub></i>	Typ	T <sub>Start</sub> α → α+γ	T <sub>Ende</sub> α+γ → γ	T <sub>Start</sub> γ → δ	T <sub>Ende</sub> γ → δ	T <sub>Solid</sub> δ → L+δ	T <sub>Solid</sub> γ → L+γ	T <sub>Perit</sub> δ+γ → L+δ+γ	T <sub>Start</sub> L+γ → L+δ+γ	T <sub>Perit</sub> L+δ+γ → L+δ	T <sub>Liquid</sub> L+δ → L
		C	Mn												
Fe-C-Si-Mn <sub>1</sub>	0,109	Si 0,11	Mn 1,24	-	✓ LFM	DSC korr (high Temp) perfektmäßig zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	717,7	837,5	1465,9	-	-	1491,8	-	1493,8	1525,5
					ThermoCalc [TCFE6]	686,4	829,1	1476,2	-	1490,1	1521,9				
					FactSage [SGTE2007]	686,5	829,2	1476,3	-	1487,5	1521,7				
					ΔT DSC - TC [TCFE6]	31,3	8,4	-10,3	-	1,7	3,5				
					ΔT DSC - FS [SGTE2007]	31,2	8,3	-10,4	-	4,3	6,2				
					ΔT ThermoCalc - FactSage	-0,1	-0,1	-0,1	-	2,6	2,7				
Fe-C-Si-Mn <sub>2</sub>	0,050	Si 0,15	Mn 0,31	-	✓ LFM	DSC korr (high Temp) links von c <sub>A</sub>	736,2	896,2	1416,2	1452,5	1507,1	-	-	-	1528,1
					ThermoCalc [TCFE6]	726,0	885,1	1429,7	1460,2	1509,8	-	1530,9			
					FactSage [SGTE2007]	726,0	885,3	1429,5	1460,6	1506,3	-	1530,8			
					ΔT DSC - TC [TCFE6]	10,2	11,1	-13,5	-7,7	-2,7	-	-2,8			
					ΔT DSC - FS [SGTE2007]	10,2	10,9	-13,3	-8,1	0,8	-	-2,7			
					ΔT ThermoCalc - FactSage	0,0	-0,2	0,2	-0,4	3,5	-	0,1			
Fe-C-Si-Mn <sub>3</sub>	0,085	Si 0,34	Mn 1,63	Nb 0,024 Ti 0,014	✓ LFM	DSC korr (high Temp) perfektmäßig zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	733,8	849,4	1440,5	-	-	1480,1	-	1482,7	1518,0
					ThermoCalc [TCFE6]	672,3	834,0	1460,3	-	1483,1	1518,7				
					FactSage [SGTE2007]	672,3	834,4	1466,1	-	1481,7	1518,5				
					ΔT DSC - TC [TCFE6]	61,5	15,4	-25,8	-	-3,0	-1,4				
					ΔT DSC - FS [SGTE2007]	61,5	15,0	-25,6	-	-1,6	0,3				
					ΔT ThermoCalc - FactSage	0,0	-0,4	0,3	-	1,4	1,6				

kurz Bezeichnung	C Gew.-%	Legierungselemente Gew.-%				Daten <i>links / rechts von c<sub>A</sub> / c<sub>B</sub></i>	Typ	T <sub>Start</sub> T <sub>Ende</sub>	T <sub>Start</sub> T <sub>Ende</sub>	T <sub>Start</sub> T <sub>Ende</sub>	T <sub>Start</sub> T <sub>Ende</sub>	T <sub>Start</sub> T <sub>Ende</sub>	T <sub>Start</sub> T <sub>Ende</sub>
		Si	Mn	Nb	Ti								
Fe-C-Si-Mn <sub>4</sub>	0,169	0,44	1,60	0,018	links / rechts von c <sub>B</sub>	rechts von c <sub>B</sub>	734,2	832,2	-	-	1466,1	1484,8	1485,0
						rechts von c <sub>B</sub>	681,6	814,5	-	-	1470,9	1483,8	1484,7
						rechts von c <sub>B</sub>	681,6	815,0	-	-	1468,0	1482,1	1482,7
						Lage gleich ✓	52,6	17,7	-	-	-4,8	1,0	0,3
						Lage gleich ✓	52,6	17,2	-	-	-1,9	2,8	2,3
Abweichung					Lage gleich ✓	0,0	-0,5	-	-	2,9	1,8	2,0	0,5
Fe-C-Si-Mn <sub>5</sub>	0,172	0,44	1,57	0,017	links / rechts von c <sub>B</sub>	rechts von c <sub>B</sub>	735,1	819,9	-	-	1467,2	1480,4	1483,2
						rechts von c <sub>B</sub>	682,9	814,7	-	-	1470,4	1483,9	1484,7
						rechts von c <sub>B</sub>	682,7	815,9	-	-	1466,5	1481,4	1482,2
						Lage gleich ✓	52,2	5,2	-	-	-3,2	-3,5	-1,5
						Lage gleich ✓	52,4	4,0	-	-	0,7	-1,0	1,0
Abweichung					Lage gleich ✓	0,2	-1,2	-	-	3,9	2,5	2,5	0,6
Fe-C-Si-Mn <sub>6</sub>	0,10	1,11	2,75	0,02	links / rechts von c <sub>B</sub>	peritektisch zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	1440,4	nicht untersucht	-	-	1462,9	-	1468,0
						peritektisch zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	1438,3	-	-	1463,0	-	1468,3	
						peritektisch zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	1439,3	-	-	1462,4	-	1467,6	
						Mittelwert	1439,3	-	-	1462,8	-	1468,0	
						STABW	1,1	-	-	0,3	-	0,4	
Abweichung					rechts von c <sub>B</sub>	636,8	818,4	-	-	1459,1	1475,6	1476,7	
					rechts von c <sub>B</sub>	637,0	819,5	-	-	1459,1	1474,7	1475,8	
					unterschiedlich!	x	x	-	-	xxx	-	-8,7	
					unterschiedlich!	x	x	-	-	xxx	-	-7,9	
					Lage gleich ✓	-0,2	-1,1	-	-	0,0	0,9	0,9	

kurz Bezeichnung	C Gew.-%	Legierungselemente Gew.-%					Daten links / rechts von c <sub>A</sub> / c <sub>B</sub>	Typ	T <sub>g</sub> → $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$	T <sub>g</sub> → $\beta$	T <sub>g</sub> → $\gamma$	T <sub>g</sub> → $\delta$	T <sub>g</sub> → $\delta$	T <sub>g</sub> → $\delta$	T <sub>g</sub> → $\delta$	T <sub>g</sub> → $\delta$	T <sub>g</sub> → $\delta$	T <sub>g</sub> → $\delta$	T <sub>g</sub> → $\delta$		
		Mo	Cr	Mn	Si	C															
Leg+Cr <sub>1</sub>	0,14	Si 0,20	Mn 0,47	Cr 2,44	Mo 1,03	LFM	✓	DSC korr (high. Temp)	perfektsch zwischen c <sub>A</sub> und c <sub>B</sub>	800,3	853,6	1428,0	1467,4	1472,2	1514,4						
						LFM		ThermoCalc [TCFE6]	zwischen c <sub>A</sub> & c <sub>B</sub>	796,1	849,7	1434,8	1473,0	1474,8	1516,5						
						vasl		FactSage [SGTE2007]	zwischen c <sub>A</sub> & c <sub>B</sub>	800,3	863,0	1415,5	1462,4	1465,8	1514,9						
						Abweichung		AT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	4,2	3,9	-6,8	-5,6	-2,6	-2,1						
								AT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	0,0	-9,4	12,5	5,0	6,4	-0,5						
								AT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	-4,2	-13,3	19,3	10,6	9,0	1,6						
						Leg+Cr <sub>2</sub>	0,080	Si 0,30	Mn 0,70	Cr 11,8	Ni 1,45	Al 0,35	LFM	✓	DSC korr (high. Temp)	links von c <sub>A</sub>	773,4	981,5	1315,2	1454,7	1504,3
LFM		ThermoCalc [TCFE6]	links von c <sub>A</sub>	729,8	838,3								1212,9	1414,1	1453,6	1504,5					
vasl		FactSage [SGTE2007]	links von c <sub>A</sub>	744,1	-								-	1357,0	1428,3	1496,1					
Abweichung		AT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	43,6	143,2								102,3	1,6	1,1	-0,2					
		AT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	29,3	xxx								xxx	58,7	26,5	8,2					
		AT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	-14,3	xxx								xxx	57,1	25,3	8,4					
Leg+Al <sub>1</sub>	0,210	Si 0,54	Mn 2,12	Al 0,77	LFM								✓	DSC korr (high. Temp)	rechts von c <sub>B</sub>	nicht untersucht	-	-	-	1460,1	1468,3
					LFM		WIEDERHOLUNG	rechts von c <sub>B</sub>	-	-	-	1460,8	1469,5	1469,0	1505,6						
					LFM	✓	DSC korr (high. Temp)	rechts von c <sub>B</sub>	-	-	-	1460,5	1468,9	1469,1	1505,5						
					LFM		ThermoCalc [TCFE6]	rechts von c <sub>B</sub>	685,4	883,1	-	1460,8	1476,8	1478,0	1508,1						
					vasl		FactSage [SGTE2007]	rechts von c <sub>B</sub>	691,4	882,7	-	1440,3	1440,3	1461,0	1507,0						
					Abweichung		AT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	x	x	-	-0,3	-	-7,9	-8,9	-2,6					
							AT DSC - FS [SGTE2007]	Lage gleich ✓	x	x	-	20,2	-	28,6	8,1	-1,5					
		AT ThermoCalc - FactSage	Lage gleich ✓	-6,0	0,4	-	20,5	-	36,5	17,0	1,1										
Leg+Al <sub>2</sub>	0,216	Si 0,33	Mn 1,76	Al 0,95	Nb 0,02	LFM	✓	DSC korr (high. Temp)	rechts von c <sub>B</sub>	nicht untersucht	-	-	1462,1	1469,2	1469,8	1508,3					
						LFM		WIEDERHOLUNG	rechts von c <sub>B</sub>	-	-	-	1463,7	1469,1	1470,5	1509,7					
						LFM	✓	DSC korr (high. Temp)	rechts von c <sub>B</sub>	-	-	-	1462,9	1469,2	1470,2	1509,0					
						LFM		ThermoCalc [TCFE6]	rechts von c <sub>B</sub>	700,3	908,1	-	1467,2	1478,8	1480,4	1512,8					
						vasl		FactSage [SGTE2007]	zwischen c <sub>A</sub> & c <sub>B</sub>	707,5	922,4	1428,1	1438,9	1453,8	1511,6						
						Abweichung		AT DSC - TC [TCFE6]	Lage gleich ✓	x	x	-	-4,3	-	-9,6	-10,3	-3,8				
								AT DSC - FS [SGTE2007]	unterschiedlich!	x	x	xxx	xxx	xxx	16,3	-2,6					
		AT ThermoCalc - FactSage	unterschiedlich!	-7,2	-14,3	xxx	xxx	xxx	26,6	1,2											

### 3.) Auswertung und Interpretation

#### 3.1) Fe-C-Si-Mn Stähle mit Mikrolegierungselementen

**Tabelle I-2** zeigt eine Zusammenstellung der DSC-Messungen sowie der Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  zu den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007]. Diese Zusammenstellung zeigt deutlich, dass bei allen fest-flüssig Umwandlungen ( $T_{\text{Solid}}$ ,  $T_{\text{Perit}}$ ,  $T_{\text{Liquid}}$ ) der Legierungen Fe-C-Si-Mn 1 bis 5 die Abweichungen der Berechnungen [TCFE6 und SGTE2007] deutlich kleiner als  $\pm 5^\circ\text{C}$  sind. Dies stellt daher ein sehr gutes Ergebnis dar.

Jedoch zeigt **Tabelle I-2** und **I-3** im Detail auch sehr offensichtlich, dass mit steigendem Siliziumgehalt die Unterschiede bei der Berechnung [TCFE6 und SGTE2007] der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung deutlich zunehmen, siehe Fe-C-Si-Mn 1 bis 3. Bei der Legierung Fe-C-Si-Mn 6 mit einem Si-Gehalt von 1,11% wird das Umwandlungsverhalten gänzlich falsch berechnet. Diese Abweichungen bei der Beschreibung der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung haben auch deutliche Auswirkungen auf die Lage von  $c_A$  und  $c_B$ , was sich besonders bei Fe-C-Si-Mn 3 und 6 zeigt. Trotz der in **Tabelle I-3** dargestellten deutlichen Abweichungen bei steigenden Si-Gehalten, sind noch zu wenige Legierungen des System Fe-C-Si-Mn untersucht, um detaillierte Aussagen treffen zu können.

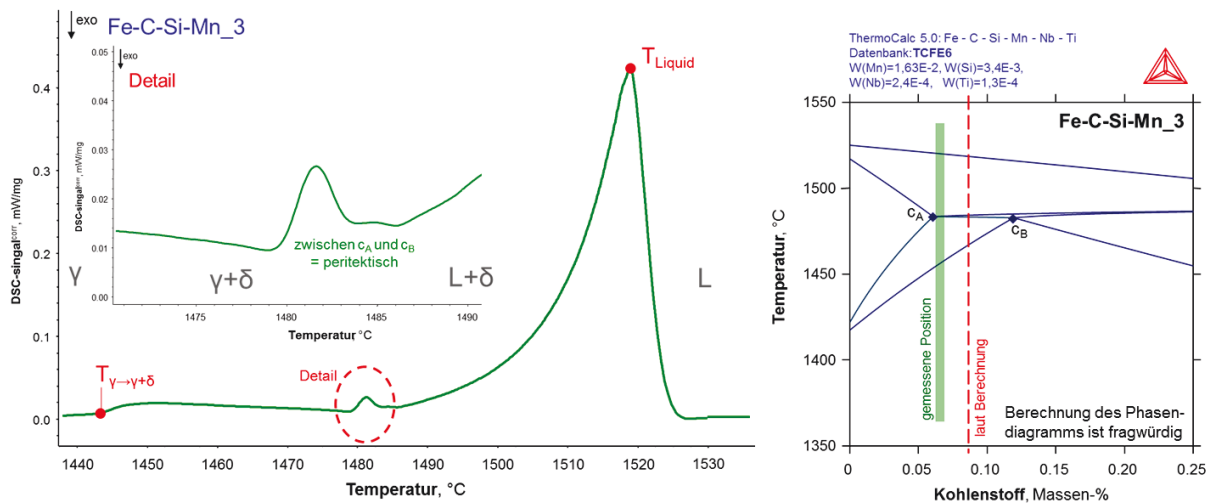
Legierung		Fe-C-Si-Mn_1	Fe-C-Si-Mn_2	Fe-C-Si-Mn_3	Fe-C-Si-Mn_4	Fe-C-Si-Mn_5	Fe-C-Si-Mn_6						
Analyse	Kohlenstoff	0,109	0,050	0,085	0,169	0,172	0,100						
	Silizium	0,11	0,15	0,34	0,44	0,44	1,11						
	Mangan	1,24	0,31	1,63	1,60	1,57	2,75						
	weiter Leg.elemente	-	-	Nb=0,024 / Ti=0,013	Nb=0,018	Nb=0,017 / Ti=0,015	Nb=0,02 / Ti=0,015						
	Lage	peritektisch zwischen cA und cB	links von cA	peritektisch zwischen cA und cB	rechts von cB	rechts von cB	=						
Umwandlungen	Abweichungen	Messwert	$\Delta T$	Messwert	$\Delta T$	Messwert	$\Delta T$	Messwert	$\Delta T$	Messwert	$\Delta T$	Messwert	$\Delta T$
$T_{\gamma \rightarrow \delta}$ Start	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	1465,9	-10,3	1416,2	-13,5	1440,5	-25,8	-	-	-	-	1439,3	xxx
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	-	-10,4	-	-13,3	-	-25,6	-	-	-	-	-	xxx
$T_{\gamma \rightarrow \delta}$ Ende	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-	-	1452,5	-7,7	-	-	-	-	-	-	-	-
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	-	-	-	-8,1	-	-	-	-	-	-	-	-
$T_{\text{Solidus}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-	-	1507,1	-2,7	-	-	1466,1	-4,8	1467,2	-3,2	-	-
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	-	-	-	0,8	-	-	-	-1,9	-	0,7	-	-
$T_{\text{Perit}}$ Start	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	1491,8	1,7	-	-	1480,1	-3,0	1484,8	1,0	1480,4	-3,5	1462,8	xxx
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	-	4,3	-	-	-	-1,6	-	2,8	-	-1,0	-	xxx
$T_{\text{Liquidus}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	1525,5	3,6	1528,1	-2,8	1518,0	-0,7	1510,5	-0,8	1510,2	-1,0	1505,5	4,3
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:	-	3,8	-	-2,7	-	-0,5	-	-0,3	-	-0,4	-	4,6

**Tabelle I-2:** Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  zwischen den DSC-Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007].

Legierung		Fe-C-Si-Mn_1	Fe-C-Si-Mn_2	Fe-C-Si-Mn_3	Fe-C-Si-Mn_6
Analyse	Kohlenstoff	0,109	0,050	0,085	0,100
	Silizium	0,11	0,15	0,34	1,11
	Mangan	1,24	0,31	1,63	2,75
	Lage	peritektisch zwischen cA und cB	links von cA	peritektisch zwischen cA und cB	peritektisch zwischen cA und cB
$T_{\gamma \rightarrow \delta}$ Start	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-10,3	-13,5	-25,8	xxx LAGE xxx falsch berechnet

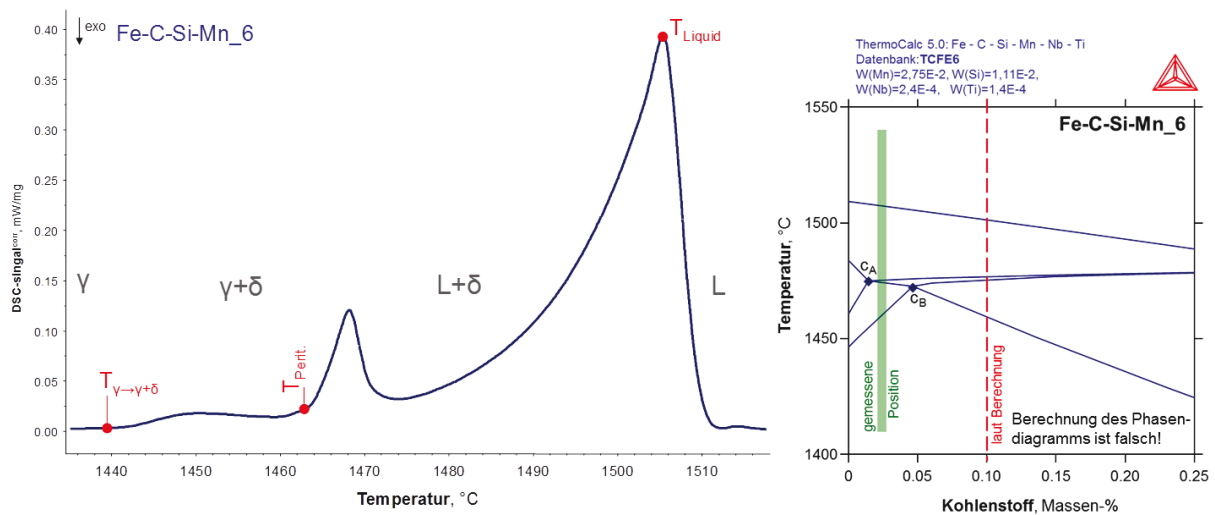
**Tabelle I-3:** Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  der  $\gamma \rightarrow \gamma + \delta$  Umwandlung zwischen den DSC-Messdaten und der thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6].

So zeigt sich bei der Legierung Fe-C-Si-Mn<sub>3</sub> bereits deutlich, dass die  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung mit einer Abweichung  $>25^\circ\text{C}$  berechnet wird, wodurch auch die Position bezüglich der Lage zu  $c_A$  und  $c_B$  signifikante Unterschiede aufweist. **Abb. I-1** visualisiert auf der rechten Seite im pseudobinären Phasendiagramm die berechnete Legierungslage, sowie die Lage, welche der gemessenen Position entspricht. Eine Besonderheit der Legierung Fe-C-Si-Mn<sub>3</sub> ist der sehr kleine peritektische Peak, welcher Legierungen nahe am Punkt  $c_A$  auszeichnet, visualisiert links in **Abb. I-1**.



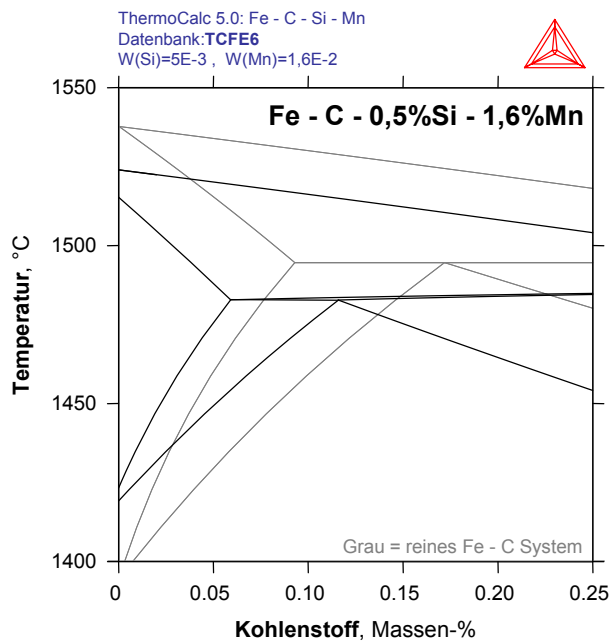
**Abb. I-1:** Legierung Fe-C-Si-Mn<sub>3</sub>

Bei der Legierung Fe-C-Si-Mn<sub>6</sub>, welche über 1%Si enthält, wird hingegen das Umwandlungsverhalten gänzlich falsch berechnet, wie in **Abb. I-2** dargestellt. Die drei Mal gemessene Legierung (siehe **Kap. 2**) zeigt eindeutig eine  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung mit einem peritektischen Peak und liegt somit definitiv zwischen  $c_A$  und  $c_B$ , tendenziell näher an  $c_A$ . Die falsche thermodynamische Berechnung (sowohl TC [TCFE6], wie auch FS [SGTE2007]) zeigt die Legierung deutlich rechts von  $c_B$ . Dieses Ergebnis der kommerziellen Legierung Fe-C-Si-Mn<sub>6</sub> (Dualphasenstahl mit 2,75%Mn und 1,11%Si) ist vergleichbar mit dem Ergebnis der Modelllegierung Fe-C-2Si/Mn(B) (2%Si und 2%Mn) aus **Anhang H, Kapitel 3, Abb. H-10**.

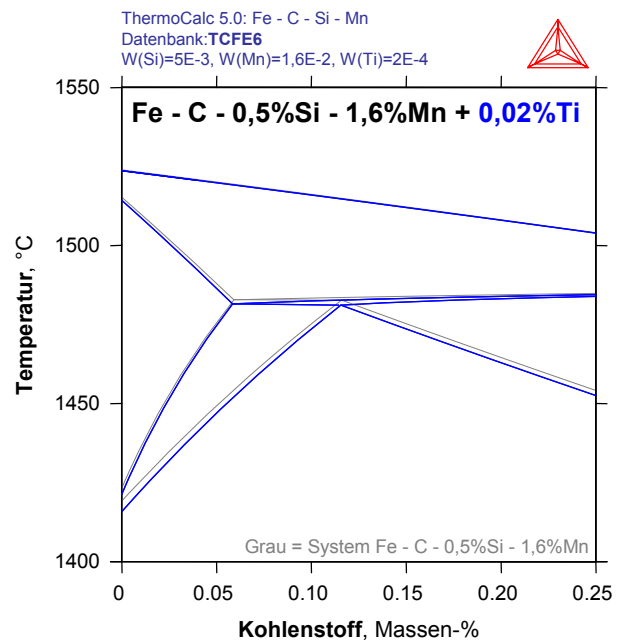


**Abb. I-2:** Legierung Fe-C-Si-Mn<sub>6</sub>

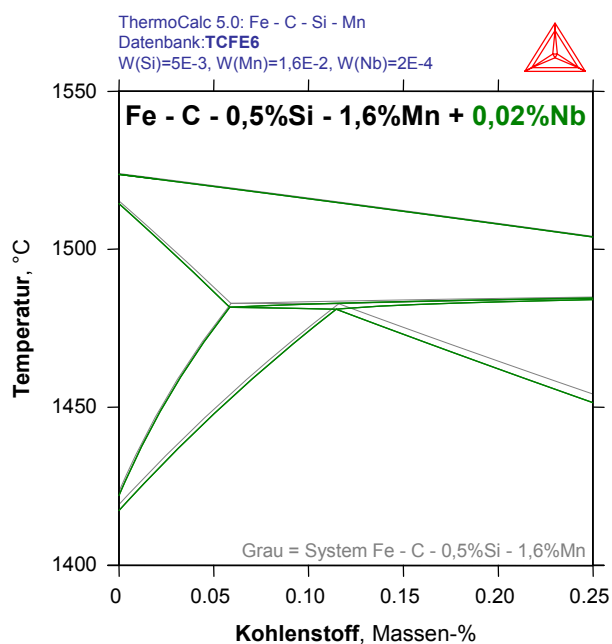
Weiters folgen Betrachtungen zu den Mikrolegierungselementen Nb und Ti, welche bei niedrigen Konzentrationen von 0,02% (jeweils aufgerundet) laut TC [TCFE6] Berechnung praktisch keinen Einfluss auf die Hochtemperaturphasenumwandlungen im Fe-C-0,5%Si-1,6%Mn System haben, dargestellt in **Abb. I-3** bis **I-6**. Die DSC-Messungen von Leg.niedrig 2,3 bestätigen jeweils die Berechnungsergebnisse. **Abb. I-3** zeigt den Einfluss von 0,5%Si und 1,6%Mn auf das reine Fe-C System. Die **Abb. I-4** bis **I-6** zeigen den Einfluss der Mikrolegierungselemente Ti und Nb auf das pseudobinäre Fe-C-0,5%Si-1,6%Mn System, wobei deren Einflüsse jeweils nur minimal sind.



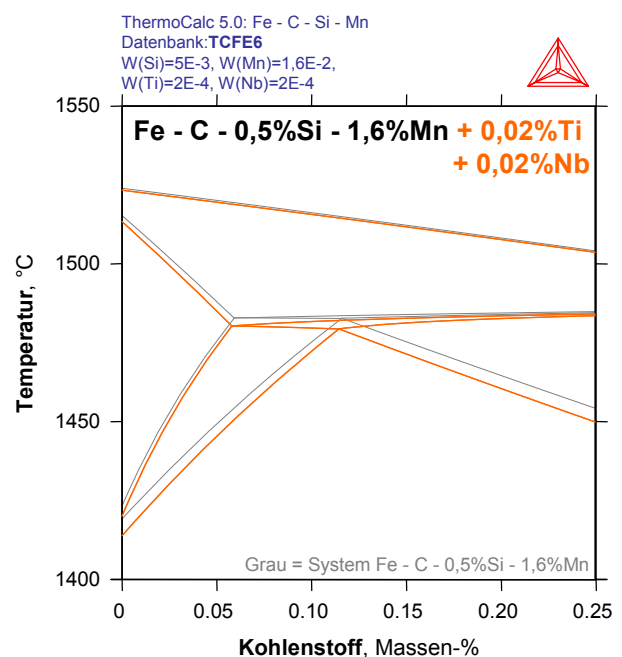
**Abb. I-3:** Vergleich des pseudobinären Systems (0,5%Si u. 1,6%Mn) mit dem reinen Fe-C (TC).



**Abb. I-4:** Vergleich der pseudobinären Systems (0,5%Si u. 1,6%Mn) mit und ohne 0,02%Ti.



**Abb. I-5:** Vergleich der pseudobinären Systems (0,5%Si u. 1,6%Mn) mit und ohne 0,02%Nb.



**Abb. I-6:** Vergleich der pseudobinären Systems (0,5%Si u. 1,6%Mn) mit und ohne 0,02%Ti+0,02%Nb.



Festzuhalten ist, dass bei niedrig legierten Fe-C-Si-Mn Stählen alle fest-flüssig Umwandlungen ( $T_{\text{Solid}}$ ,  $T_{\text{Perit.}}$ ,  $T_{\text{Liquid}}$ ) von beiden thermodynamischen Datenbanken [TCFE6 und SGTE2007] bis zu einem Konzentrationsbereich von  $\sim 1,6\%$ Mn und  $\sim 0,5\%$ Si gut beschrieben sind. Jedoch zeigt sich auch deutlich, dass mit steigendem Siliziumgehalt die Unterschiede bei der Berechnung [TCFE6 und SGTE2007] der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung deutlich zunehmen.

Obwohl die reinen ternären Systeme Fe-C-Si (**Anhang D**) und Fe-C-Mn (**Anhang F**) in diesem Konzentrationsbereich (Si bis 1% und Mn bis über 5%) sehr gut beschrieben sind, gibt es bei quaternären, bzw. Multikomponentenlegierungen mit Mn x Si (wie bereits in **Anhang H, Kapitel 3, Abb. H-10** aufgezeigt) deutlich Abweichungen. Bei höheren Konzentrationen an Si und Mn kommt es zu einer deutlichen Wechselwirkung zwischen Si und Mn. Dies kann keine der beiden Datenbanken [TCFE6 und SGTE2007] beschreiben, da es an einer Calphad Beschreibung des quaternären Fe-C-Si-Mn Systems mangelt.

Den Mikrolegierungselemente Nb und Ti mit Konzentrationen bis 0,02% haben nach dem derzeitigen Wissensstand keine Bedeutung für die Hochtemperaturphasenumwandlungen in niedrig legierten Fe-C-Si-Mn Legierungen.

Die durchgeführten Messungen zeigen großes Potential für systematische Untersuchungen des quaternären Fe-C-Si-Mn Systems auf, mit besonderem Fokus auf der  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung, siehe auch **Anhang H, Kapitel 3**.

### 3.2) Mittel- und höher legierte Stähle mit erhöhten Cr, sowie Al Gehalten

Tabelle I-3 stellt eine Zusammenstellung der DSC-Messungen sowie der Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  zu den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007] dar. Diese Zusammenstellung zeigt deutlich die großen Abweichungen der Berechnungen [TCFE6 und SGTE2007] untereinander und zu den DSC Messergebnissen. Einzig die Liquidustemperaturen werden von TC [TCFE6] jeweils auf  $\pm 4^\circ\text{C}$  genau berechnet.

Legierung		Leg.+Cr_1	Leg.+Cr_2	Leg.+Al_1	Leg.+Al_2				
Analyse	Kohlenstoff	0,14	0,08	0,21	0,22				
	Silizium	0,20	0,30	0,54	0,33				
	Mangan	0,47	0,70	2,12	1,76				
	weiter Leg.elemente	Cr=2,44 / Mo=1,03	Cr= 11,8 / Ni=1,45 Al=0,3 / N=0,035	Al=0,77	Al=0,95 / Nb=0,02				
	Lage	peritektisch zwischen cA und cB	links von cA	rechts von cB	rechts von cB				
Umwandlungen	Abweichungen	Messwert	$\Delta T$	Messwert	$\Delta T$	Messwert	$\Delta T$	Messwert	$\Delta T$
$T_{Y \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	1428,0	-6,8	1315,2	102,3	-	-	-	-
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:		12,5		xxx		-		-
$T_{Y \rightarrow \delta}^{\text{Ende}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-	-	1415,7	1,6	-	-	-	-
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:		-		58,7		-		-
$T_{\text{Solidus}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	-	-	1454,7	1,1	1460,5	-0,3	1462,9	-4,3
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:		-		26,5		20,2		xxx
$T_{\text{Perit.}}^{\text{Start}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	1467,4	-5,6	-	-	1468,9	-7,9	1469,2	-9,6
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:		5,0		-		28,6		xxx
$T_{\text{Liquidus}}$	$\Delta T$ DSC - TCFE6:	1514,4	-2,1	1504,3	-0,2	1505,5	-2,6	1509,0	-3,8
	$\Delta T$ DSC - SGTE2007:		-0,5		8,2		-1,5		-2,6

Tabelle I-4: Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  zwischen den DSC-Messdaten und den thermodynamischen Berechnungen mittels TC [TCFE6] und FS [SGTE2007].

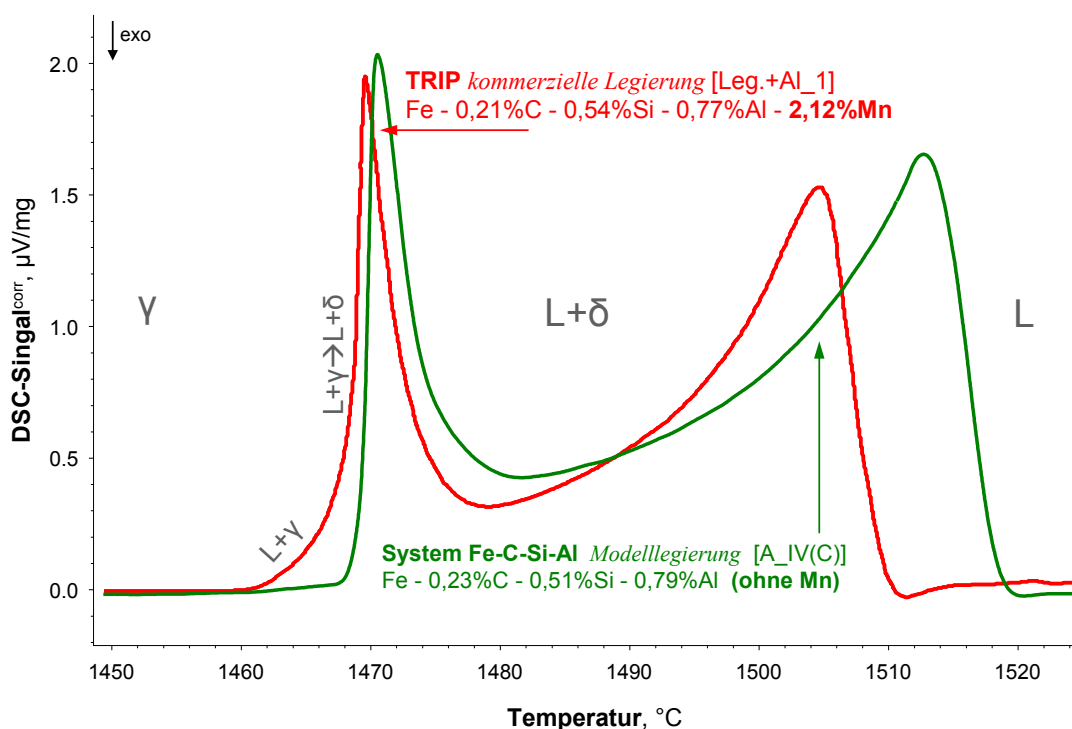
#### Interpretation im Detail:

Leg.+Cr\_1 wird von TC [TCFE6] und FS [SGTE2007] gut beschrieben, so liegt die gemessene Umwandlungstemperatur  $T_{\text{Perit.}}$  genau zwischen der TC und FS Berechnung. Lediglich FS zeigt bei der  $T_{Y \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$  Umwandlung und eine erhöhte Abweichung. Die Untersuchungen von **Anhang H, Kap. 4** zeigen auch deutlich, dass das ternäre Fe-C-2%Cr System in den thermodynamischen Datenbanken TC [TCFE6] und FS [SGTE2007] jeweils gut beschrieben ist.

Leg.+Cr\_2, eine hoch legierte komplexe Legierung, wird von TC [TCFE6] im Bereich der festflüssig Umwandlungen ( $T_{\text{Solidus}}$ ,  $T_{\text{Perit.}}$ ,  $T_{\text{Liquidus}}$ ) sehr gut beschrieben ( $\Delta T \pm 1,1^\circ\text{C}$ ). FS [SGTE2007] zeigt hingegen bei allen Umwandlungen eine stark erhöhte Abweichung ( $T_{\text{Solidus}} > 25^\circ\text{C}$ ). Die Umwandlungstemperatur  $T_{Y \rightarrow \delta}^{\text{Start}}$  konnte mit der verwendeten DSC-Methode nur sehr schlecht gemessen werden und ist somit für die Datenbankevaluierung nicht zu verwenden.

Leg+Al\_1 und Leg.+Al\_2, zwei hoch aluminiumlegierte Stähle, werden von TC [TCFE6] gut, von FS [SGTE2007] jedoch nur eingeschränkt, bzw. falsch beschrieben. Besonders dabei zu erwähnen sind die Untersuchungen des ternären Fe-0,22%C-hochAl Systems in **Anhang E** und des quaternären Fe-C-0,52%Si-0,8%Al Systems in **Anhang G**.

**Abb. I-7** visualisiert sehr deutlich, dass die kommerzielle Legierung Leg+Al\_1 vergleichbar mit der Modelllegierung **A\_IV(C)** des quaternären Fe-C-Si-Al Systems ist, beschrieben in **Anhang G**. Die Legierungen sind bis auf kleine Variationen im C, Si und Al Gehalt vergleichbar, jedoch hat die kommerzielle Legierung Leg+Al\_1 noch extra 2,12%Mn. Beide Legierungen sind leicht rechts vom Punkt  $c_B$ , d.h. sie schmelzen vor der peritektischen Phasenumwandlung leicht im  $\gamma$ -Gebiet auf und zeigen keine  $\gamma \rightarrow \delta$  Umwandlung. Die +2,12%Mn in Leg+Al\_1 bewirken dabei eine Erniedrigung von  $T_{Liquid}$  und  $T_{Solid}$  um jeweils  $-7^\circ\text{C}$  im Vergleich zur Modelllegierung **A\_IV(C)**. Sonst sind die Auswirkungen von +2,12%Mn auf das Fe-C-Si-Al System nur gering. So besteht nur ein minimaler Einfluss von  $-1,8^\circ\text{C}$  auf  $T_{Perit}$ . Diese Beobachtung stimmt mit den Untersuchungen in **Anhang F** überein, wo Mn zwar einen deutlich senkenden Einfluss auf  $T_{Liquid}$  zeigt, aber  $T_{Perit}$  über weite Konzentrationsbereiche (bis 5,5%Mn wurden untersucht) nur minimal beeinflusst wird.



**Abb. I-7:** Vergleich der Fe-C-Si-Al Legierung **A\_IV(C)** mit Leg.+Al\_1

Die Ergebnisse der Modelllegierung **A\_IV(C)** zeigen, dass TC [TCFE6]  $T_{Perit}$  auf  $-8,5^\circ\text{C}$  genau beschreibt, hingegen FS [SGTE2007] das Umwandlungsverhalten falsch beschreibt und den fest-flüssig Übergang mit über  $30^\circ\text{C}$  zu hoch berechnet (**Tabelle G-4** in **Anhang G**). Die kommerzielle Legierung Leg+Al\_1, welche vergleichbar ist mit **A\_IV(C)**, wird von TC [TCFE6] im Bereich der fest-flüssig Umwandlungen ( $T_{Solid}$ ,  $T_{Liquid}$ ) ebenfalls gut beschrieben ( $\Delta T \pm 3^\circ\text{C}$ ) und zeigt wie **A\_IV(C)** bei  $T_{Perit}$  eine Abweichung von  $-7,9^\circ\text{C}$  auf. FS [SGTE2007] berechnet das Umwandlungsverhalten in diesem Fall grundsätzlich richtig (Zufall?), zeigt jedoch eine stark erhöhte Abweichung ( $T_{Solid}$  und  $T_{Perit} > 20^\circ\text{C}$ ).

Die kommerziellen Legierung Leg+Al\_2, welche einen noch höheren Aluminiumgehalt von 0,95% aufweist, wird von TC [TCFE6] ebenfalls gut beschrieben ( $\Delta T_{Solidus}$  und  $\Delta T_{Liquid} < 5^\circ\text{C}$ ). FS [SGTE2007] hingegen berechnet bei dieser Legierung das Umwandlungsverhalten falsch, bzw. zeigt beim fest-flüssig Übergang ein  $\Delta T$  von über  $25^\circ\text{C}$ .

Der Grund für die großen Unterschiede zwischen TC [TCFE6] und FS [SGTE2007] bei den hoch aluminiumlegierten Stählen Leg+Al 1 und Leg+Al 2 liegt darin, dass ausschließlich TC [TCFE6] über eine thermodynamische Beschreibung des ternären Fe-C-Al Systems verfügt, beschrieben im Detail in **Anhang E**.

Untersuchungen von einzelnen kommerziellen höher legierten Stählen, wie in Tabelle I-4, sind sehr wertvoll, um das grundsätzliche Potential der thermodynamischen Datenbanken zu evaluieren. Solche einzelnen punktuellen Messungen von komplexen Multikomponentenlegierungen eignen sich jedoch nicht, um den Einfluss von einzelnen Legierungselementen zu beschreiben. Erst wenn die zugrunde liegenden ternären und quaternären Teilsysteme thermodynamisch beschrieben sind, sind Untersuchungen von Multikomponentensystemen in Betracht zu ziehen. Die durchgeführten Messungen zeigen somit kein unmittelbares Potential für weitere Untersuchungen auf.