



TECHNISCHE UNIVERSITÄT  
CHEMNITZ

# **Zum Einfluss von mikroseigerungsbehafteten Gefügen und deren Homogenisierung auf das Werkstoffverhalten von hochwarmfesten 9 % Cr-Stählen der Güte MARBN**

von der Fakultät für Maschinenbau der  
Technischen Universität Chemnitz genehmigte

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

### **Doktor-Ingenieur**

Dr.-Ing.

verfasst von

M. Sc. Kevin Gordon Abstoß

geboren am 19.07.1988 in Karl-Marx-Stadt

begutachtet von

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Peter Mayr, TU München

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Lampke, TU Chemnitz

verteidigt am

Chemnitz, am 21.07.2021



## **Bibliografische Beschreibung**

Abstoß, Kevin Gordon

### **Zum Einfluss von mikroseigerungsbehafteten Gefügen und deren Homogenisierung auf das Werkstoffverhalten von hochwarmfesten 9 % Cr-Stählen der Güte MARBN**

Dissertation an der Fakultät für Maschinenbau der Technischen Universität Chemnitz, Institut für Füge- und Montagetechnik, Chemnitz, den 30. April 2021

171 Seiten

82 Abbildungen

11 Tabellen

185 Literaturquellen

### **Referat**

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Charakterisierung und der Wirkung von Mikroseigerungen auf das Werkstoffverhalten moderner 9% Cr-Stähle. Hierzu wurden drei Werkstoffchargen der Güte MARBN hinsichtlich der Mikrostruktur, des Zeitstandverhaltens, des Verhaltens während einer thermo-physikalischen Schweiß- sowie Wärmebehandlungssimulation auf quantitativer Ebene eingehend untersucht. Mit Hilfe von licht-, rasterelektronen- und transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungsmethoden wurden die Art, Größe, Verteilung und Elementzusammensetzung der Mikroseigerungen einer jeden Charge bestimmt. Eine Prüfung des Zeitstandverhaltens bei 650 °C und unterschiedlichen Spannungen zeigte eine chargenabhängige Zeitstandfestigkeit, welche unterhalb der üblichen Zeitstandfestigkeiten für homogene MARBN Güten liegt. Durch die thermo-physikalische Schweißsimulation konnte nachgewiesen werden, dass die Mikroseigerungen sämtlicher Chargen ab einer Spitztemperatur von 1.000 °C zu unerwünschtem Deltaferrit umwandeln, dessen Ausprägung ebenfalls eine Chargenabhängigkeit zeigte. Weiterhin wurde der Einfluss normalisierender Wärmebehandlungen auf das mikroseigerungsbehaftete Gefüge mit Hilfe von thermo-physikalischer Simulation untersucht. Es zeigte sich, dass alle drei Chargen zur deutlichen Ausbildung von unerwünschtem Deltaferrit im Bereich der Mikroseigerungen bei üblichen Normalisierungstemperaturen neigen. Das chargenabhängig unterschiedliche Werkstoffverhalten konnte mit den charakterisierten Mikrostrukturen und dem Grad der Gefügeinhomogenität korreliert werden. Aus einer Variation der Normalisierungsbedingungen ging hervor, dass durch eine konventionelle einstufige Wärmebehandlung keine homogene und deltaferritfreie Mikrostruktur erzeugt werden kann. Aus diesem Grund wurde eine dreistufige Wärmebehandlung entwickelt und appliziert, mit dem Ziel einer schrittweisen Auflösung und Verteilung der in den Mikroseigerungen gebundenen Elemente. Die Wirksamkeit der Homogenisierungen in Bezug auf die Mikrostruktur, die Elementverteilung, das Schweißverhalten sowie das Zeitstandverhalten konnte erfolgreich nachgewiesen werden. So zeigte sich eine homogene Mikrostruktur, eine signifikante Reduzierung des Deltaferritanteils bei sämtlichen simulierten Spitztemperatures, sowie eine deutliche Verbesserung der Zeitstandfestigkeit aller drei Chargen.

### **Schlagworte**

Warmfeste 9 % Cr-Stähle, Mikrostruktur, Inhomogenitäten, Mikroseigerungen, thermo-physikalische Simulation, Homogenisierung, 9Cr3W3CoVNbBN, MARBN, Zeitstandverhalten

### **Veröffentlichungen im Laufe dieser Arbeit:**

K. G. Abstoss, S. Schmigalla, S. Schultze, P. Mayr: „Microstructural changes during creep and aging of a heat resistant MARBN steel and their effect on the electrochemical behaviour“, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 743, 2019, pp. 233-242.

S. Schmigalla, K. G. Abstoss, P. Mayr, S. Schultze: „Detection of microstructural changes of 9% Cr-martensitic steels during heat treatment and aging by polarization tests“, *Materials and Corrosion*, Vol. 71, 2019, pp. 21-34.

K. G. Abstoss, P. Mayr: „Einsatz thermo-physikalischer Simulation für Untersuchungen der Wärmeeinflusszone eines experimentellen 9%-Cr-Stahls“, *36. Assistentenseminar Füge- und Schweißtechnik*, DVS-Berichte Band 320, 2017, pp. 53-59.

K. G. Abstoss, G. Cempura, P. Mayr: „Microstructure homogenisation in complex martensitic Cr steels“, *Konferenzbeitrag 43. MPA-Seminar: Fit for Future*, Stuttgart, 2017.

K. G. Abstoss, P. Mayr: „Optimierung von Grundwerkstoffgefügen durch thermophysikalische Simulation“ *Fachtagung der Füge- und Montagetechnik Chemnitz (FüMoTeC)*, Chemnitz, 2017 pp. 121-124.

K. G. Abstoss, P. Mayr, A. Nitsche, C. Schlacher, V. Gonzales, A. Agüero: „Experience with 9Cr3W3CoVNbBN steel in terms of welding, creep and oxidation“, *Proceedings of 8<sup>th</sup> International Conference on Advances in Materials technology for Fossil Power Plants*, Albufeira, 2016, pp. 990-1001.

## **Vorwort**

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Professur Schweißtechnik der Technischen Universität Chemnitz sowie in der Zeit nach meiner beruflichen Neuorientierung.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn *Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Peter Mayr*, der mir die herausfordernde Gelegenheit gab in die Welt der Schweißtechnik und der 9 % Cr-Stähle einzutauchen. Danke für Ihre Unterstützung und das entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn *Univ. Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Lampke* möchte ich für seine Engagement als Zweitgutachter und den wertvollen Hinweisen sowie das offenkundige Interesse an dieser Arbeit danken. Ebenfalls danke ich Herrn *Univ. Prof. Dr.-Ing. Stephan Odenwald* für die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission.

Dem gesamten „Techniker-Team“ der Professur Schweißtechnik mit den Herren *Thorsten Auerbach, Steffen Reinhardt, Lutz Auerswald, Peter Hofmann, Tino Bochmann* und Frau *Dipl.-Ing. Sabine Kuhn* sowie Frau *Eva-Maria Püwi* danke ich ganz besonders für die unermüdliche und gewissenhafte Unterstützung bei der Probenfertigung, Versuchsvorbereitung und -durchführung sowie das sehr angenehme und freundliche Arbeitsklima.

Ebenfalls danken möchte ich meinen Fachkollegen *Dipl.-Ing. Holger Letsch* sowie *Dr.-Ing. Alexander Nitsche* für die langjährige angenehme Zusammenarbeit und die stetige Diskussionsbereitschaft diverser fachlicher Belange.

Des Weiteren gebührt mein Dank Herrn *Dipl.-Ing. Martin Wilke* sowie Herrn *Dr.-Ing. Matthias Hockauf* für die kritische Durchsicht des Entwurfs und der Präsentation dieser Arbeit sowie für die anregenden Fragestellungen, die sich daraus ergaben.

Meiner Familie, insbesondere meinem Vater *Gordon Abstoß*, meiner Mutter *Marlies Abstoß*, meinem Bruder *Marvin Abstoß* und meiner Oma *Anna-Katharina Abstoß* möchte ich dafür danken, dass sie mir die Türen gezeigt haben, die es zu öffnen und zu durchschreiten galt. Ihr habt mich bei jeder Entscheidung meines Lebens unterstützt standet mir mit Rat und Tat zur Seite. Danke dafür!

Von tiefsten Herzen danke ich abschließend meiner geliebten Ehefrau, Mutter meiner Kinder und besten Freundin *Mandy Abstoß* für die aufgebrauchte Energie und das nur schwer nachzuvollziehende fachliche Interesse an der Thematik dieser Arbeit. Deine Unterstützung, dein Lächeln und dein Zuspruch haben mich in meiner Arbeit stets bestärkt! Ich liebe dich!



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Wissenschaft .....</b>	<b>4</b>
2.1	Entwicklung der 9 % Cr-Stähle.....	4
2.2	Metallurgie moderner 9 % Cr-Stähle.....	8
2.2.1	Mikrostruktur und deren Stabilität.....	8
2.2.2	Bedeutung der Legierungselemente .....	16
2.2.3	Besonderheiten des MARBN Konzepts.....	23
2.3	Thermische Zyklen und ihre Auswirkung auf das Gefüge .....	25
2.3.1	Normalisieren und Anlassen.....	25
2.3.2	Schweißen.....	28
2.3.3	Kriechvorgänge und Zeitstandbeanspruchung .....	31
2.4	Entstehung und Einfluss von Mikroseigerungen.....	35
2.4.1	Dendritische Erstarrung .....	35
2.4.2	Bildung von Mikroseigerungen .....	36
2.4.3	Einflussgrößen auf die Mikroseigerungsbildung .....	38
2.4.4	Mikroseigerungen in 9 % Cr-Stählen und deren Einfluss.....	41
<b>3</b>	<b>Inhalt und Zielsetzung .....</b>	<b>45</b>
<b>4</b>	<b>Experimentelles .....</b>	<b>45</b>
4.1	Vorgehensweise.....	46
4.2	Untersuchte Werkstoffe.....	48
4.3	Thermo-physikalische Simulation .....	49
4.3.1	Schweißsimulation .....	49
4.3.2	Wärmebehandlungssimulation.....	50
4.4	Wärmebehandlungen.....	50
4.5	Charakterisierung der Werkstoffe.....	51
4.5.1	Lichtmikroskopische Untersuchungen.....	51
4.5.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen .....	52
4.5.3	Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen.....	53
4.5.4	Zeitstandversuche.....	54

4.6	Thermodynamische Simulation .....	55
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>56</b>
5.1	Mikrostrukturelle Charakterisierung .....	56
5.1.1	MARBN A – Schmiedeblock.....	56
5.1.2	MARBN B – Dünnwandiges Rohr.....	62
5.1.3	MARBN C – Dickwandiges Rohr.....	67
5.1.4	Quantifizierung und Chargenvergleich.....	71
5.2	Zeitstandverhalten .....	74
5.2.1	Zeitstandfestigkeit .....	74
5.2.2	Charakterisierung der geschädigten Proben.....	76
5.2.3	Chargenabhängige Betrachtung .....	83
5.3	Schweißsimulation .....	85
5.4	Konventionelle Wärmebehandlung .....	91
5.4.1	Normalisierungsbehandlung .....	91
5.4.2	Effekt der Deltaferritbildung .....	93
5.4.3	Variation der Normalisierungsbedingungen.....	96
5.5	Homogenisierung .....	99
5.5.1	Theoretisches Konzept.....	99
5.5.2	Praktische Entwicklung.....	102
5.6	Auswirkungen der Homogenisierung .....	106
5.6.1	Mikrostrukturelle Charakterisierung .....	107
5.6.2	Thermodynamische Simulation der Elementverteilung .....	112
5.6.3	Schweißverhalten .....	118
5.6.4	Zeitstandverhalten.....	123
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>128</b>
<b>7</b>	<b>Schlussfolgerung und Ausblick.....</b>	<b>132</b>
	<b>Referenzen.....</b>	<b>134</b>
	<b>Anhang .....</b>	<b>149</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Primärenergieverbrauch und dessen Ausblick der Staaten Europa, USA, China und Indien nach Energieträgern, nach [3].	1
1.2	Überblick zu den Kapazitäten der weltweit geplanten, genehmigten und aktuell im Bau befindlichen Kohlekraftwerke in MW unter Nutzung der Daten aus [13].	2
2.1.1	Zeitliche Entwicklung und internationale Forschungsprojekte zur Werkstoffentwicklung der 9 % Cr-Stähle nach [62-64].	7
2.2.1.1	Schematische Darstellung der martensitischen Mikrostruktur von 9 % Cr-Stählen nach einer Anlassbehandlung, nach [20].	9
2.2.1.2	Schematische Darstellung der Nukleation und des Wachstums der Laves-Phase während der Zeitstandbeanspruchung, nach [73].	13
2.2.1.3	Schematische Darstellung der möglichen Mechanismen zur Z-Phasen Bildung, aus [73].	14
2.2.2.1	NIMS Legierungsphilosophie zur Entwicklung eines 9 % Cr-Stahls für die Anwendung bei 650 °C, nach [103].	18
2.2.3.1	Schematische Darstellung der Stabilisierung von $M_{23}C_6$ -Karbiden während des Prozesses der Ostwaldreifung, nach [19].	24
2.3.1.1	Schematischer Verlauf einer üblichen Wärmebehandlung von 9 % Cr-Stählen bestehend aus einer Normalisierung und einer Anlassbehandlung mit zwischenzeitlicher Abkühlung zur Martensitumwandlung.	26
2.3.2.1	Schematische Darstellung der Gefügebereiche der Wärmeeinflusszone (WEZ) und deren temperaturseitige Zuordnung im Eisen-Kohlenstoff-Diagramm, aus [100].	28
2.3.2.2	Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme im Bereich der Feinkornzone eines hochwarmfesten martensitischen Chromstahls (A) und deren Detailaufnahme (B), nach [147].	30
2.3.3.1	Schematischer Verlauf und Einteilung der Kriechkurve in Bereiche des primären (I), sekundären (II) und tertiären (III) Kriechens sowie zeitlich eingeordnete, wirksame Prozesse während der Zeitstandbeanspruchung, nach [154].	32
2.3.3.2	Schematische Darstellung der Gefügeentwicklung während der Zeitstandbeanspruchung unter Einbeziehung der Prozesse wie Vergrößerung von Ausscheidungen, Neubildung und Auflösung von Ausscheidungen, sowie der Erholung der martensitischen Subkornstruktur.	34

---

2.4.1.1	Schematische Darstellung der Dendritenbildung während der Erstarrung (A) und dendritisch erstarrtes Gefüge einer Aluminium-Kupfer-Gusslegierung (B), nach [168, 169].	36
2.4.2.1	Schematische Darstellung des Prinzips zur Entstehung von Mikroseigerungen am Zweistoffschaubild (A) und die Verteilung des Elementgehaltes in der dendritischen Erstarrungsfront (B), nach [136, 153].	38
2.4.3.1	Schematische Zusammenfassung einphasiger Erstarrungsmorphologien (A), fein-dendritisches Erstarrungsgefüge (B) und grob-dendritisches Erstarrungsgefüge (C) einer Aluminium-Kupfer-Gusslegierung, nach [169-171].	39
2.4.4.1	Zusammenstellung von elektronenmikroskopischen Gefügaufnahmen der in der Literatur beobachteten Ungleichgewichtsphasen eines CB8 nach der Qualitätswärmebehandlung (A) und direkt nach dem Guss (B), eines Ti-Co modifizierten P92 (C) und einer B-, N-optimierten 9 % Cr-Legierung (D), nach [23] (A und B), [76] (C) und [182] (D).	43
2.4.4.2	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Mikroseigerungen im Gefüge eines 9 % Cr-Stahls CB9 (A) und Porenbildung nach Zeitstandbelastung bei 650 °C, 105 MPa und einer Bruchzeit von 3.436 h, nach [22].	44
4.1.1	Schema zur Übersicht der Vorgehensweise und entsprechend durchgeführte Untersuchungen.	48
4.3.1.1	Probenkammer des Abschreck- und Umformdilatometers Bähr DIL 805.	49
4.3.2.1	Probenkammer des thermo-physikalischen Schweiß- und Umformsimulators Gleeble 3800.	50
4.5.4.1	CAD-Modell des entwickelten Prüfstandes für Zeitstandprüfung bei 650 °C (links) sowie exemplarische Probengeometrie am Beispiel einer Probe für 150 MPa (rechts).	54
5.1.1.1	Lichtmikroskopische Gefügaufnahme der Charge MARBN A als Übersichts- (A) und Detailaufnahme (B) zeigt Mikroseigerungsgebiete unterschiedlicher Größenausdehnung.	57
5.1.1.2	Sekundärelektronenaufnahme (SE) eines Seigerungsgebiets der Charge MARBN A (A) sowie höherauflösende Rückstreuungsaufnahme (LE-BSE) zur Verdeutlichung des unterschiedlichen Phasenkontrasts der Mikroseigerungen (B).	58
5.1.1.3	Mittels EMSA-Messung erzeugte Elementverteilungsbilder von Kohlenstoff (C), Chrom (Cr), Vanadium (V), Wolfram (W), Niob (Nb) und Bor (B) eines Seigerungsgebiets der Charge MARBN A.	59

---

5.1.1.4	EMSA-Punktanalysen an unterschiedlichen Phasen eines Seigerungsbereichs der Charge MARBN A	60
5.1.1.5	Übersichtsaufnahme der Mikroseigerungen im elektronentransparenten Bereich der TEM-Probe (A) und Detailaufnahme sowie Beugungsmuster der Mikroseigerung des Typs $M_5B_3$ (B) der Charge MARBN A.	61
5.1.1.6	SE-Aufnahme eines Seigerungsbereichs mit ferritischen Bereichen in der unmittelbaren Umgebung der Mikroseigerungen (A) und lichtmikroskopische Gefügeaufnahme von großflächigen seigerungsinduzierten Ferritkörnern im zentralen Bereich des MARBN A Schmiedeblocks (B).	62
5.1.2.1	Lichtmikroskopische Gefügeaufnahme der Charge MARBN B als Übersichts- (A) und Detailaufnahme (B) zeigt Mikroseigerungsbereiche in longitudinaler Ausrichtung in der martensitischen Matrix.	63
5.1.2.2	Sekundärelektronenaufnahme (SE) eines Seigerungsbereichs der Charge MARBN B (A) sowie höherauflösende Rückstreuelektronenaufnahme (LE-BSE) zur Verdeutlichung des unterschiedlichen Phasenkontrasts der Mikroseigerungen (B).	64
5.1.2.3	Mittels EMSA-Messung erzeugte Elementverteilungsbilder von Kohlenstoff (C), Chrom (Cr), Vanadium (V), Wolfram (W), Niob (Nb) und Bor (B) zweier länglicher Seigerungsbereiche der Charge MARBN B.	65
5.1.2.4	EMSA-Punktanalysen an unterschiedlichen Phasen eines Seigerungsbereichs der Charge MARBN B.	66
5.1.2.5	Übersichtsaufnahme der Mikroseigerungen im elektronentransparenten Bereich der TEM-Probe (A) und Detailaufnahme sowie Beugungsmuster der Mikroseigerung des Typs $M_5B_3$ (B) der Charge MARBN B.	67
5.1.3.1	Lichtmikroskopische Gefügeaufnahme der Charge MARBN C als Übersichts- (A) und Detailaufnahme (B) zeigt Mikroseigerungsbereiche in unregelmäßiger Verteilung und longitudinaler Ausrichtung.	68
5.1.3.2	Sekundärelektronenaufnahme (SE) eines Seigerungsbereichs der Charge MARBN C (A) sowie höherauflösende Rückstreuelektronenaufnahme (LE-BSE) zur Verdeutlichung des unterschiedlichen Phasenkontrasts der Mikroseigerungen (B).	68
5.1.3.3	Mittels EMSA-Messung erzeugte Elementverteilungsbilder von Kohlenstoff (C), Chrom (Cr), Vanadium (V), Wolfram (W), Niob (Nb) und Bor (B) eines Seigerungsbereichs der Charge MARBN C.	69
5.1.3.4	EMSA-Punktanalysen an unterschiedlichen Phasen eines Seigerungsbereichs der Charge MARBN C.	70
5.1.3.5	Übersichtsaufnahme der Mikroseigerungen im elektronentransparenten Bereich der TEM-Probe (A) und Detailaufnahme sowie Beugungsmuster der Mikroseigerung des Typs $M_5B_3$ (B) der Charge MARBN C.	71

5.1.4.1	Makroskopischer Anteil der Mikroseigerungsgebiete am Gefüge der Chargen MARBN A, MARBN B und MARBN C.	72
5.1.4.2	Histogramm der Größenverteilung von Mikroseigerungen der Chargen MARBN A, MARBN B und MARBN C im Vergleich.	73
5.2.1.1	Zeitstanddiagramm der Chargen MARBN A, MARBN B, MARBN C und zum Vergleich MARBN 2 [35] bei 650 °C.	75
5.2.2.1	Lichtmikroskopische Gefügeaufnahme der bei 650 °C, 1.173 h und 130 MPa geprüften Zeitstandprobe der Charge MARBN A im bruchnahen Bereich (A) und eine Detailaufnahme des bruchnahen Bereichs (B).	77
5.2.2.2	LE-BSE Aufnahme eines zeitstandgeschädigten Mikroseigerungsgebietes (A) und der Schädigung entlang der Grenzfläche Matrix-Mikroseigerung (B) nach dem Zeitstandversuch der Charge MARBN A bei 130 MPa, 1.173 h und 650 °C.	78
5.2.2.3	LE-BSE Aufnahme und Elementverteilungsbilder von Chrom, Wolfram, Niob und Vanadium im Bereich von Mikroseigerungen und Schädigung nach dem Zeitstandversuch der Charge MARBN A bei 130 MPa, 1.173 h und 650 °C.	79
5.2.2.4	Lichtmikroskopische Gefügeaufnahme der bei 650 °C, 8.943 h und 110 MPa geprüften Zeitstandprobe der Charge MARBN B im bruchnahen Bereich (A) und dessen Detailaufnahme (B).	80
5.2.2.5	LE-BSE Aufnahme des Bruchufers (A) und der Schädigung im Bereich von Mikroseigerungen (B) nach dem Zeitstandversuch der Charge MARBN B bei 130 MPa, 2.218 h und 650 °C.	80
5.2.2.6	LE-BSE Aufnahme und Elementverteilungsbilder von Chrom, Wolfram, Niob und Vanadium im Bereich von Mikroseigerungen und der Schädigung nach dem Zeitstandversuch der Charge MARBN B bei 130 MPa, 2.218 h und 650 °C.	81
5.2.2.7	Lichtmikroskopische Gefügeaufnahme der bei 650 °C, 13.532 h und 110 MPa geprüften Zeitstandprobe der Charge MARBN C im bruchnahen Bereich (A) sowie eine Detailaufnahme eines geschädigten Mikroseigerungsgebietes (B).	82
5.2.2.8	LE-BSE Aufnahme eines Mikroseigerungsgebietes nach der Zeitstandbelastung bei 110 MPa, 13.532 h und 650 °C der Charge MARBN C nahe des Bruchufers (A) und fern vom Bruchufer (B).	83
5.2.2.9	LE-BSE Aufnahme und Elementverteilungsbilder von Chrom, Wolfram, Niob und Vanadium (Gew.-%) der Schädigung im Bereich von Mikroseigerungen nach dem Zeitstandversuch der Charge MARBN C bei 110 MPa, 13.532 h und 650 °C.	83

---

5.2.3.1	Schematische Darstellung der chargenabhängigen Schädigung und des Kriechverhaltens während des Zeitstandversuchs bei 650 °C.	84
5.3.1	Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen von Seigerungsbereichen der Charge MARBN A nach der thermo-physikalischen Simulation der Spitztemperatur 900 °C (A), 1.000 °C (B), 1.100 °C (C), 1.200 °C (D), 1.300 °C (E) und 1.400 °C (F).	86
5.3.2	Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen von Seigerungsbereichen der Charge MARBN B nach der thermo-physikalischen Simulation der Spitztemperatur 900 °C (A), 1.000 °C (B), 1.100 °C (C), 1.200 °C (D), 1.300 °C (E) und 1.400 °C (F).	87
5.3.3	Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen von Seigerungsbereichen der Charge MARBN C nach der thermo-physikalischen Simulation der Spitztemperatur 900 °C (A), 1.000 °C (B), 1.100 °C (C), 1.200 °C (D), 1.300 °C (E) und 1.400 °C (F).	88
5.3.4	Diagramme zur Darstellung der Entwicklung der Flächenanteile der Mikroseigerungen (A), deren äquivalenter Durchmesser (B), deren Teilchendichten (C) und des Deltaferritanteils (D) der Chargen MARBN A, MARBN B und MARBN C in Abhängigkeit der simulierten Spitztemperaturen und des Ausgangszustandes (AZ).	90
5.3.5	LE-BSE-Aufnahme der Deltaferritbildung im Bereich der Mikroseigerungen der Charge MARBN A nach erfolgter thermischer Simulation bei 1.000 °C.	90
5.4.1.1	Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der Charge MARBN A nach einstündiger Normalisierung bei 1.200 °C (A) und 1.150 °C (D), der Charge MARBN B nach einstündiger Normalisierung bei 1.200 °C (B) und 1.150 °C (E) sowie der Charge MARBN C nach einstündiger Normalisierung bei 1.200 °C (C) und 1.150 °C (F).	92
5.4.1.2	Deltaferritanteil der Chargen MARBN A, MARBN B und MARBN C nach einer einstündigen Normalisierung bei 1.150 °C und 1.200 °C.	93
5.4.2.1	LE-BSE Aufnahme und Elementverteilungsbilder der Elemente Chrom, Wolfram, Niob und Vanadium eines teilweise zu Deltaferrit umgewandelten Mikroseigerungsbereichs der Charge MARBN A nach einstündiger Normalisierungsbehandlung bei 1.150 °C.	94
5.4.2.2	Unter Gleichgewichtsbedingungen thermodynamisch simuliertes Phasenmengenschaubild der Charge MARBN A mit Phasenanteilen von Ferrit, Austenit, Deltaferrit und der Flüssigphase in Abhängigkeit der Temperatur.	94
5.4.2.3	Berechneter Einfluss von Chrom, Wolfram, Niob und Vanadium auf die Deltaferritinitiiierungstemperatur.	96

5.4.3.1	Lichtmikroskopische Aufnahmen der mikroseigerungsbehafteten Mikrostrukturen der Charge MARBN A nach Normalisierungsbehandlungen bei 1.200 °C / 2h (A), 1.150 °C / 1h (B), 1.150 °C / 5h (C), 1.100 °C / 3h (D), 1.050 °C / 30 h und 1.050 °C / 48 h.	98
5.5.1.1	Schematischer Verlauf der mehrstufigen Homogenisierungsglühung sowie schematisch dargestellte mikrostrukturelle Effekte der einzelnen Stufen.	100
5.5.1.2	Schematische Darstellung der während der mehrstufigen Homogenisierungsglühung ablaufenden mikrostrukturelle Effekte der einzelnen Stufen, sowie zu erzielende Eigenschaftsverbesserungen durch eine homogene Mikrostruktur.	101
5.5.2.1	Schematische Abbildung der praktischen Vorgehensweise zur Parameterfindung der mehrstufigen Homogenisierungsglühung.	103
5.5.2.2	Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der Charge MARBN A nach den Wärmebehandlungsversuchen 1.050°C/10h (A), 1.050°C/10h+1.100°C/5h (B), 1.050°C/15h+1.100°C/5h (C), 1.050°C/20h+1.100°C/5h (D), 1.050°C/20h+1.100°C/5h+1.150°C/5h (E), 1.050°C/20h+1.100°C/7h+1.150°C/5h (F) zeigen die resultierenden Mikrostrukturen sowie Deltaferrit (weiße Pfeile) und Mikroseigerungen (schwarze Pfeile).	105
5.6.1.1	Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der Charge MARBN A nach der Homogenisierung (A) und nach der sich anschließenden Anlassbehandlung 740 °C / 4h (B).	107
5.6.1.2	LE-BSE Aufnahme und Elementverteilungsbilder von Chrom, Wolfram, Niob und Vanadium (Gew.-%) des homogenisierten und angelassenen Gefüges der Charge MARBN A.	108
5.6.1.3	Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der Charge MARBN B nach der Homogenisierung (A) und nach der sich anschließenden Anlassbehandlung 740 °C / 4h (B).	109
5.6.1.4	LE-BSE Aufnahme und Elementverteilungsbilder von Chrom, Wolfram, Niob und Vanadium (Gew.-%) des homogenisierten und angelassenen Gefüges der Charge MARBN B.	110
5.6.1.5	Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der Charge MARBN C nach der Homogenisierung (A) und nach der sich anschließenden Anlassbehandlung 780 °C / 3h (B).	110
5.6.1.6	LE-BSE Aufnahme und Elementverteilungsbilder von Chrom, Wolfram, Niob und Vanadium (Gew.-%) des homogenisierten und angelassenen Gefüges der Charge MARBN C.	111
5.6.2.1	Modellierte Elementverteilungen der Elemente Chrom, Wolfram, Vanadium und Niob der Chargen MARBN A, MARBN B und MARBN C in Gew.-%, welche als Eingangsdaten für die Thermodynamische Simulation dienen.	113

---

5.6.2.2	Thermodynamisch simulierte Elementverteilung der Elemente Chrom, Wolfram, Vanadium und Niob der Chargen MARBN A, MARBN B und MARBN C in Gew.-% nach einer einstündigen Normalisierung bei 1.150 °C.	115
5.6.2.3	Thermodynamisch simulierte Elementverteilung der Elemente Chrom, Wolfram, Vanadium und Niob der Chargen MARBN A nach der Homogenisierung bei 1.050 °C/20h+1.100 °C/7h+1.150 °C/5h, der Charge MARBN B nach der Homogenisierung bei 1.050 °C/5h+1.100 °C/5h+1.150 °C/5h und der Charge MARBN C nach der Homogenisierung bei 1.050 °C/3h+1.100 °C/3h+1.150 °C/3h in Gew.-%.	117
5.6.3.1	Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der homogenisierten Charge MARBN A nach der thermo-physikalischen Simulation der Spitzentemperatur 900 °C (A), 1.000 °C (B), 1.100 °C (C), 1.200 °C (D), 1.300 °C (E) und 1.400 °C (F).	119
5.6.3.2	Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der homogenisierten Charge MARBN B nach der thermo-physikalischen Simulation der Spitzentemperatur 900 °C (A), 1.000 °C (B), 1.100 °C (C), 1.200 °C (D), 1.300 °C (E) und 1.400 °C (F).	120
5.6.3.3	Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der homogenisierten Charge MARBN C nach der thermo-physikalischen Simulation der Spitzentemperatur 900 °C (A), 1.000 °C (B), 1.100 °C (C), 1.200 °C (D), 1.300 °C (E) und 1.400 °C (F).	121
5.6.3.4	Diagramme zur Darstellung des Deltaferritanteils (A) und der auf die Ausgangszustände bezogenen Reduktion des Deltaferritanteils (B) der homogenisierten Chargen MARBN A, MARBN B und MARBN C in Abhängigkeit der simulierten Spitzentemperaturen.	123
5.6.4.1	Zeitstanddiagramm der Charge MARBN A im Ausgangszustand und homogenisierten Zustand bei 650 °C.	124
5.6.4.2	Zeitstanddiagramm der Charge MARBN B im Ausgangszustand und homogenisierten Zustand bei 650 °C.	126
5.6.4.3	Zeitstanddiagramm der Charge MARBN C im Ausgangszustand und homogenisierten Zustand bei 650 °C.	127

## Tabellenverzeichnis

2.2.1.1	Zusammenfassung der wesentlichen Ausscheidungen in 9 % Cr-Stählen sowie deren Hauptelemente und Kristallstruktur, nach [22, 23, 66].	11
2.2.2.1	Zielzusammensetzung der 9 % Cr-Stähle P9, P91, P92, E911, FB2, MARBN, G115 und P93 in Gew.-%, nach [6, 21, 50, 103].	17
2.4.3.1	Zusammenfassung ermittelter Verteilungskoeffizienten ausgewählter Legierungselemente.	40
2.4.4.1	Beeinflussung der Eigenschaften metallischer Werkstoffe auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene durch Mikroseigerungen [139].	42
4.2.1	Übersicht der verwendeten Chargen des Typs MARBN, deren chemische Zusammensetzung in Gew.-% (Basiselement: Fe), sowie deren Abmaße der Halbzeuge.	48
4.5.1.1	Präparationsschritte und –parameter sowie verwendete Ätzung für die lichtmikroskopischen Untersuchungen der MARBN-Werkstoffchargen.	52
5.1.1.1	Chemische Zusammensetzung der mittels EMSA-Punktmessung analysierten Phasen eines Seigerungsbereichs der Charge MARBN A in Gew.-%.	60
5.1.2.1	Chemische Zusammensetzung der mittels EMSA-Punktmessung analysierten Phasen eines Seigerungsbereichs der Charge MARBN B in Gew.-%.	66
5.1.3.1	Chemische Zusammensetzung der mittels EMSA-Punktmessung analysierten Phasen eines Seigerungsbereichs der Charge MARBN C in Gew.-%.	70
5.1.4.1	Flächenanteile $A$ , mittlerer äquivalenter Durchmesser $D_m$ und Teilchendichte $n$ , der in den Mikroseigerungsbereichen vorliegenden Phasen der Chargen MARBN A, MARBN B und MARBN C.	73
5.5.2.1	Zusammenfassung der Wärmebehandlungsparameter der entwickelten Homogenisierungen sowie die durchgeführten Wärmenachbehandlungen der Charge MARBN A, MARBN B und MARBN C.	106

# Abkürzungen und Formelzeichen

At.-%	Atomprozent
ASME	American Society of Mechanical Engineers
AUSC	Advanced Ultrasupercritical
AW	Geschweißter Zustand (englisch: as welded)
BSE	Rückstreuielektronen (englisch: backscattered electrons)
BRICS	Staaten: Brasilien, Russland, Indien, China und Südafrika
Comtest	Component testing
Cooretec	CO <sub>2</sub> -Reduktions-Technologien (englisch: Co <sub>2</sub> reduction technologies)
COST	European Cooperation in Scientific and Technology
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EMSA	Elektronenstrahlmikroanalyse
EPDC	Electric Power Development Company
EPRI	Electric Power Research Institute
Gew.-%	Gewichtsprozent
GKM	Großkraftwerk Mannheim
HAADF	High-Angle Annular Dark Field
IUR	Industry-University-Research
KMM-VIN	European Virtual Institute on Knowledge-based Multifunctional Materials AISBL
LE-BSE	Leichtelement-Rückstreuielektronen
MARBN	MARtensitic steel strengthened by Boron and Nitrogen
MOST	Ministry of Science and Technology
NIMS	National Institute for Material Science
OES	Optische Funkenemissionsspektrometrie (englisch: Optical emission spectrometry)
REM	Rasterelektronenmikroskop
SAD	Selected Area Diffraction
SE	Sekundärelektronen (englisch: secondary electrons)
STEM	Scanning Transmission Electron Microscope
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
USC	Ultrasupercritical
WEZ	Wärmeeinflusszone

## Abkürzungen und Formelzeichen

---

A	Flächenanteil	%
A <sub>c1</sub>	Austenitumwandlungstemperatur (Beginn)	°C
A <sub>c3</sub>	Austenitumwandlungstemperatur (Abschluss)	°C
c	Konzentration	%
CNB	Verhältnis Chrom-Nickel	
C <sub>s</sub>	Konzentration im erstarrten Festkörper	%
C <sub>L</sub>	Konzentration der Schmelze an Phasengrenze	%
d	Durchmesser	mm
D <sub>m</sub>	Mittlerer äquivalenter Durchmesser	nm
G	Temperaturgradient	K/mm
k	Verteilungskoeffizient	
L	Legierung	
L <sub>0</sub>	Ausgangsmesslänge	mm
M	Gewindegröße	mm
M <sub>s</sub>	Martensit-Starttemperatur	°C
M <sub>f</sub>	Martensit-Endtemperatur	°C
n	Teilchendichte	m <sup>-1</sup>
R	Radius	mm
R <sub>z</sub>	Gemittelte Rautiefe	µm
S	Restschmelze/ Schmelze	
t	Zeitdauer	h
t <sub>8/5</sub>	Abkühlzeit beim Schweißen zwischen 800 und 500 °C	s
t <sub>r</sub>	Zeitdauer zum Bruch	h
T	Temperatur	°C
T <sub>s</sub>	Schmelztemperatur	°C
V	Erstarrungsgeschwindigkeit	mm/s
α	Ferrit Phase	
γ	Austenit Phase	
δ	Deltaferrit Phase	
ε	Dehnung	%
λ <sub>1</sub>	Primärer Dendritenarmabstand	µm
λ <sub>2</sub>	Sekundärer Dendritenarmabstand	µm

## Formelverzeichnis

Gl. 2.2.1.1	$CNB = Cr + 6Si + 4Mo + 1,5W + 11V + 5Nb + 9Ti + 12Al$ $- 40C - 30N - 4Ni - 2Mn - 1Cu$	15
Gl. 2.2.3.1	$\log[\%B] = -2,45[\%N] - 6,81$	24
Gl. 2.4.3.1	$k = C_S/C_L$	40

# 1 Einleitung und Motivation

Im Zuge des globalen Klimawandels sind Schlagworte wie „CO<sub>2</sub>-Reduzierung“, „Nachhaltigkeit“ oder „Energiewelt“ schon seit einigen Jahren Gegenstand intensiv geführter Diskussionen und rücken nicht zuletzt durch die „Fridays for Future“-Bewegung zunehmend in das Bewusstsein der Menschen. Beginnend mit dem Beschluss des Kyoto-Protokolls 1997 verpflichteten sich Industrieländer erstmals zur Einhaltung von völkerrechtlich verbindlichen Emissionszielen. In den letzten Jahren wurden die Ziele zur Minderung der CO<sub>2</sub>-Emission durch das Pariser Klimaschutzabkommen auf nationaler sowie internationaler Ebene stark angepasst. Die aktuellen EU-Emissionsminderungsziele belaufen sich auf eine Reduzierung des Treibhausgases CO<sub>2</sub> um 40 % bis 2030 bezogen auf die Emissionswerte im Jahr 1990 [1]. Ein langfristiges globales Ziel ist die Weltwirtschaft zwischen 2050 und 2100 treibhausgasneutral zu gestalten [1]. Demgegenüber steht jedoch der weltweit stark steigende Primärenergiebedarf [2]. Die BRICS-Staaten zu denen Länder wie Indien, China oder Brasilien gehören, benötigen im Zuge der Industrialisierung und Urbanisierung zunehmend Energie [2, 3]. Insbesondere im asiatischen Raum wird in den nächsten Jahren ein großes wirtschaftliches Wachstum prognostiziert und Staaten wie China und Indien stehen vor der Notwendigkeit, den damit einhergehenden steigenden Energiebedarf decken und sicherstellen zu können. Wie die Abbildung 1.1 in diesem Zusammenhang zeigt, sind fossile Energieträger wie Steinkohle, Braunkohle oder Öl, trotz aktiver Umgestaltung des Energiemix, nach wie vor unverzichtbar. Während in Europa und in der USA Kohle als Energieträger zukünftig eine immer geringere Rolle spielen wird, ist die kohlebasierte Stromerzeugung in den Wachstumsmärkten Indien und China zur Deckung des Energiebedarfs nicht wegzudenken.

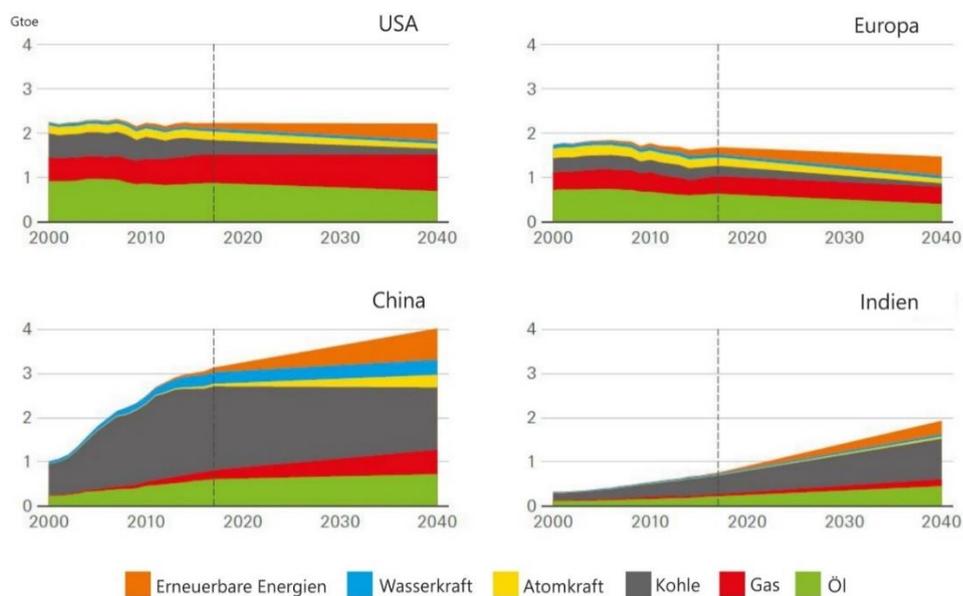


Abbildung 1.1: Primärenergieverbrauch und dessen Ausblick der Staaten Europa, USA, China und Indien nach Energieträgern, nach [3].

Zum aktuellen Zeitpunkt produzieren Kohlekraftwerke etwa 40 % der weltweiten Elektrizität [2, 4]. Länder wie China, Australien, Indien oder Südafrika beziehen sogar über zwei Drittel ihrer Elektrizität aus der Verbrennung von Kohle [5]. Aufgrund des hohen globalen Energiebedarfs wird erwartet, dass Kohlekraftwerke für die nächsten 30 Jahre weiterhin aktiv betrieben werden. Im asiatischen Raum wird sogar mit einem massiven Ausbau der Kapazitäten gerechnet. So wird berichtet, dass 120 der größten Kohlekonzerne trotz des Klimawandels aktuell knapp 1.400 neue Kraftwerke in 59 Ländern in Planung oder sogar schon im Bau haben [10]. Die Abbildung 1.2 zeigt die Kapazitäten der weltweit geplanten, genehmigten und im Bau befindlichen Kohlekraftwerke. Es wird deutlich, dass die weltweit größten Planer von Kohlekraftwerken dabei aus China und Indien stammen.

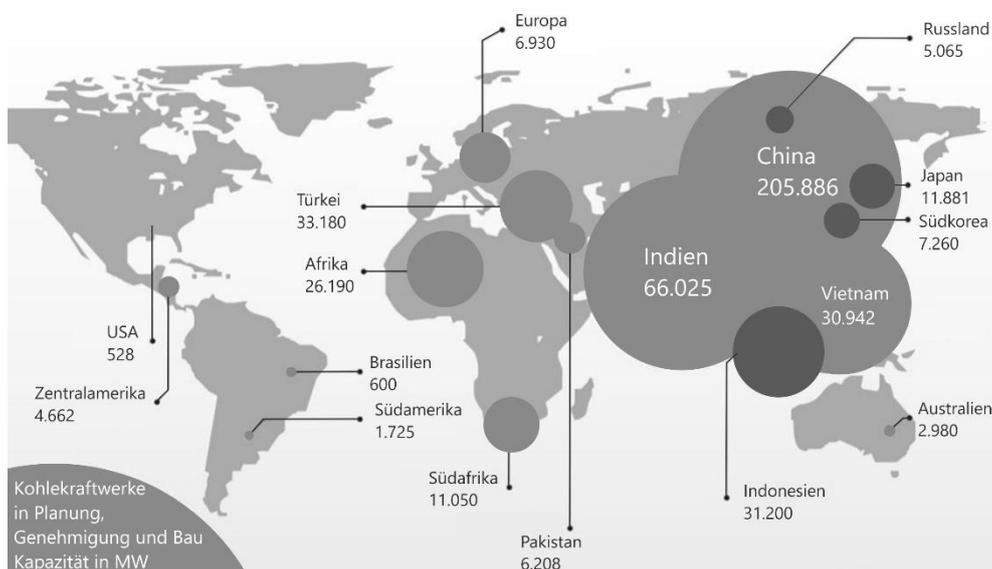


Abbildung 1.2: Überblick zu den Kapazitäten der weltweit geplanten, genehmigten und aktuell im Bau befindlichen Kohlekraftwerke in MW unter Nutzung der Daten aus [13].

Kohlekraftwerke stellen eine der intensivsten globalen CO<sub>2</sub> emittierenden Quellen dar [2]. Im Jahr 2011 wurden weltweit 31,3 Milliarden Tonnen CO<sub>2</sub> (vgl. 2018: 36,5 Mrd. t) ausgestoßen, von denen 42 % auf den Stromerzeugungssektor fallen. 72 % des hier emittierten CO<sub>2</sub> lassen sich dabei auf die Stromerzeugung durch Kohlekraftwerke zurückführen. Insgesamt bedeutet das, dass ca. 30 % des gesamten CO<sub>2</sub>-Ausstoßes 2011 auf die kohlegetragene Elektrizitätserzeugung fallen [5]. Ein wichtiger Ansatzpunkt für die Reduzierung des Schadstoffausstoßes stellt die Wirkungsgradsteigerung solcher Kraftwerke dar. Eine Erhöhung des thermischen Wirkungsgrades kann vordergründig durch höhere Betriebstemperaturen und Dampfdrücke realisiert werden. So ließ sich in der Vergangenheit durch die Erhöhung der Betriebsparameter von 540 °C/185 bar auf 600 °C/300 bar ein um 8 % höherer Wirkungsgrad und eine Einsparung der CO<sub>2</sub>-Emissionen von 20 % erreichen [6]. Zum aktuellen Zeitpunkt befinden sich sogenannte AUSC-Kraftwerke („advanced ultra super critical“) in der

Entwicklungsphase. Sie zielen auf Temperaturen von über 700 °C und Betriebsdrücke von bis zu 350 bar ab, um einen thermischen Wirkungsgrad von mehr als 46 % erreichen zu können. Angesichts derartiger Prozessbedingungen werden an die bislang eingesetzten Werkstoffe immer höhere Anforderungen hinsichtlich des Kriech- und Oxidationsverhaltens gestellt. Die Optimierung und Weiterentwicklung der anwendungsrelevanten Stähle stellt einen der zentralen Ansatzpunkte zur Realisierung von hocheffizienten, thermischen Kraftwerken dar [7, 8]. Seit mehreren Jahrzehnten steht die Gruppe der hochwarmfesten martensitischen 9 % Cr-Stähle verstärkt im Fokus der Entwicklung für Anwendungen im Bereich von hocheffizienten thermischen Kraftwerken. Sie finden aufgrund ihres Eigenschaftsprofils derzeit Anwendung in dickwandigen Bauteilen von Kohlekraftwerken, wie Heißdampfleitungen oder Sammlern [6, 9]. Die Stähle der Güte MARBN (MARTensitic steel strengthened by Boron and Nitrogen) gelten als vielversprechende Vertreter innerhalb der Gruppe moderner hochwarmfester 9 % Cr-Stähle für potentielle Anwendungen in USC- und AUSC-Kraftwerken. Somit werden große Anstrengungen unternommen die Herstellung vom Labormaßstab auf Maßstäbe für industrielle Anwendungen skalieren zu können [11, 12].

Untersuchungen bezüglich mikroseigerungsbehafteter Gefüge moderner 9 % Cr-Stähle stellen trotz zahlreicher internationaler Forschungsprojekte im Bereich der Herstellung, Verarbeitung und des Einsatzes eine Lücke in den Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten dieser Stähle dar. Die Charakterisierung von Mikroseigerungen sowie deren eigenschaftsbezogene Wirkung wird nur oberflächlich betrachtet. Eine konkrete Einordnung oder Bewertung dieser Inhomogenitäten auf der Grundlage von umfassenden Untersuchungen hingegen erfolgt in keiner Weise. Die in diesem Zusammenhang entstehenden mikrostrukturellen Fragestellungen hinsichtlich des Einflusses von Inhomogenitäten auf das Werkstoffverhalten hochwarmfester 9% Cr-Stähle der Güte MARBN, sind Gegenstand dieser Arbeit.

## 2 Stand der Wissenschaft

### 2.1 Entwicklung der 9 % Cr-Stähle

Die Gruppe der 9 % Cr-Stähle gehört aufgrund des Eigenschaftsprofils zu den wichtigsten Vertretern der warmfesten Werkstoffe für Bauteile der thermischen Energieerzeugung. Durch die geringe thermische Ausdehnung, ausreichenden Korrosionswiderstand und die sehr guten Zeitstandeigenschaften, sind diese Stähle eine kostengünstige Alternative zu teuren austenitischen Stählen. Im Vergleich zu konventionellen 2,25 % Cr-Stählen kann im Einsatz eine Wandstärkenreduzierung erreicht werden bei verbesserter Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit [14]. 9 % Cr-Stähle finden deshalb breite Anwendung in fossil befeuerten Kraftwerken als Überhitzerrohre und dickwandige Bauteile wie Sammler, Hauptdampfrohrlösungen und Hochdruckdampfleitungen [14-16].

Aufgrund des großen Potentials dieser Werkstoffgruppe sind die 9 % Cr-Stähle seit dem Ende der 1980er Jahre internationaler Forschungsgegenstand intensiver, legierungstechnischer Optimierung. Ein wesentliches Ziel der Weiterentwicklung ist die Erweiterung des Einsatzfeldes zu höherem Betriebsparametern im Sinne der Effizienzsteigerung und Emissionsreduzierung im Bereich der thermischen Energieerzeugung [16]. Mit der Erhöhung der Betriebsparameter steigen die Anforderungen an die Werkstoffe. Das ausschlaggebende Optimierungskriterium für die erweiterte Einsetzbarkeit der 9% Cr-Stähle in hochtemperaturbelasteten Bauteilen stellt die Kriech- und Zeitstandfestigkeit dar. Nachfolgend wird auf die Entwicklung der bedeutendsten 9 % Cr-Stähle eingegangen. Die Abbildung 2.1.1 fasst Entwicklungen und internationale Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der 9 % Cr-Stahlentwicklung zusammen.

Ein wichtiger Schritt in der Weiterentwicklung der 9 % Cr-Stähle wurde in den 1970er Jahren mit der Entwicklung des unter dem Namen T/P91 nach ASTM A335/A 335M genormten Werkstoffs 9Cr-1MoVNb (X10CrMoVNb9-1) in den USA getätigt [17]. Er basiert auf der Legierungszusammensetzung des 9 % Chromstahls P9 und wird deshalb auch als „modifizierter 9 % Cr-Stahl“ bezeichnet [18]. Durch die Optimierung der Gehalte an Vanadium, Niob und Stickstoff verfügt dieser Stahl über eine deutlich gesteigerte Kriechfestigkeit, die in vielen Fällen einen wirtschaftlichen Einsatz bei 580-600 °C ermöglicht [4, 17, 19]. Diese Stahlgüte fand weiten und langzeitigen Einsatz in Schmiedebauteilen und Überhitzer- oder Wärmetauscherrohren neuer Kraftwerke in Japan und Europa [4, 18, 20].

Die japanischen und europäischen Forschungsaktivitäten zur Weiterentwicklung der 9 % Cr-Stähle führten zu einigen Neuentwicklungen. In den 1980er Jahren wurde durch den japanischen Hersteller Nippon Steel Corporation (NSC) basierend auf dem Konzept des T/P91 ein neuer Stahl unter dem Namen NF616 entwickelt. Diese Güte wurde nach ASTM und ASME unter der Bezeichnung T/P92 genormt und verfügt über eine gesteigerte Zeitstandfestigkeit

gegenüber des T/P91. Die Erhöhung der Zeitstandfestigkeiten wurde durch das Zulegieren von Wolfram und Bor und einer Senkung des Molybdängehalts erreicht [4, 17, 21].

Der 9 % Cr-Stahl E911 wurde als europäische Alternative zu NF616 zwischen 1983 und 1997 innerhalb des Forschungsprogramms COST 501 (European Cooperation in Scientific and Technology) entwickelt. Bezogen auf die Zeitstandfestigkeit des T/P91 zeigte auch dieser Stahl eine deutliche Verbesserung durch die Zulegierung mit Wolfram [22-24]. Die Forschungsaktivitäten der nachfolgenden Verbundprojekte COST 522 (1998-2003) und COST 536 (2004-2008) zielten auf die Entwicklung von neuen hochwarmfesten 9 % Cr-Stählen ab, die bei Temperaturen bis 600/620/650 °C Einsatz finden sollen [19, 22, 24]. Unter der Variation der Legierungselemente Wolfram, Molybdän, Bor und Stickstoff wurden vielzählige Versuchsschmelzen zunächst als Gussvarianten (CB2, CB5, CB6, CB8, CB9, CB10, CB11) entwickelt. Insbesondere die Variante CB2 zeigte deutlich verbesserte Zeitstandeigenschaften und sollte als Schmiedevariante FB2 (9Cr-1Mo-1Co-0.2V-0.07Nb-0,02N-0,008B) Einsatz als Rotorbauteil bei 620 °C finden. Basierend auf dem vielversprechenden Legierungskonzept des FB2 wurde innerhalb des Projekts COST 536 die Rolle von Niob und Tantal auf das Langzeitkriechverhalten untersucht. Die Schmelze FB2-3Ta zeigte jedoch keine Verbesserung bezüglich der Zeitstandfestigkeit [19]. Die Aktivitäten des europäischen COST Programms trugen zum besseren Verständnis der mikrostrukturellen Stabilität unter Zeitstandbeanspruchung insbesondere in Bezug auf die Rolle von Bor und Stickstoff bei.

Die Weiterentwicklung der 9 % Cr-Stähle beruht wesentlich auf dem Konzept der Optimierung der Bor- und Stickstoffgehalte und wurde durch das NIMS (National Institute for Material Science) in Japan entwickelt. Dieses Konzept führte zur Entwicklung der aktuellen 9 % Cr-Stahlgüte MARBN (MARTensitic steel strengthened by Boron and Nitrogen), die eine weitere Erhöhung der Zeitstandfestigkeit gegenüber des T/P92 erreichen konnte. Aufgrund der außerordentlichen Zeitstandfestigkeit gelten die MARBN-Stähle als vielversprechende Kandidaten zur Erweiterung der Einsatztemperatur auf bis zu 650 °C und sind weltweit Gegenstand intensiver Forschungs- und Optimierungsarbeiten [6, 25, 26]. Umfassende, systematische Untersuchungen zum Einfluss von Wolfram und Kohlenstoff auf das Zeitstandverhalten sowie zum Einfluss von Bor und Stickstoff auf Kriecheigenschaften und Kriechduktilität wurden von Abe et al. durchgeführt [27-31]. Auf europäischer Ebene befasst sich die Forschungsorganisation KMM-VIN, die als Nachfolger des COST Programms COST 536 gilt, ebenfalls mit der Untersuchung und Optimierung dieser Stahlgüte innerhalb der Arbeitsgruppe WG2 [6]. Weitere Projekte auf nationaler Ebene wie zum Beispiel IMPEL, IMPACT und IMPULSE in Großbritannien zielen auf die Erzeugung von Bauteilen, Schweißzusätzen und eine Legierungsoptimierung ab [32-34]. Die Projekte im europäischen Raum und Erläuterungen zu den Projektinhalten sowie involvierten Projektpartnern sind im Anhang A-4 zusammengefasst.

Das Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik der Technischen Universität Graz in Österreich entwickelte auf Grundlage des NIMS-Konzepts die ebenfalls vielversprechenden

MARBN-Stähle mit der Bezeichnung NPM1 und NPM4 [9, 24]. Vielzählige Erkenntnisse hinsichtlich Schweißbarkeit, Zeitstandverhalten und Kriechschädigung von Grundwerkstoffen und Schweißverbindungen basieren auf den Untersuchungen dieser MARBN-Varianten [9, 35-39]. Insbesondere die verbesserte Zeitstandfestigkeit von Schweißverbindungen gegenüber T/P92 Schweißverbindungen konnte in den Arbeiten von Mayr [9] und Schlacher [35] nachgewiesen werden. Weitere Forschungen beschreiben den positiven Einfluss von unterschiedlichen neuartigen Wärmebehandlungsroutinen und thermomechanischen Behandlungen auf das Eigenschaftsprofil dieser Stähle [40-44]. Aktuelle industrielle Forschungsaktivitäten befassen sich mit der Herstellung und Optimierung von MARBN-Gussvarianten und Schweißzusätzen mit dem Ziel einer kommerziellen Herstellung [45].

Ein weiterer 9 % Cr-Stahl, der auf dem Konzept der MARBN-Stähle beruht, wurde in China im Zeitraum von 2006 bis 2015 vom CISRI (China Iron and Steel Research Institute) in Zusammenarbeit mit BaoSteel entwickelt und hergestellt [26, 46-50]. Der sogenannte G115 wurde für Anwendungen zwischen 630 °C und 650 °C für dickwandige Rohrleitungen, Schmiedebauteile und Ventile für neue AUSC Kraftwerke in China entwickelt [19, 26, 49-51]. Zusätzlich sollen P92 Rohre in bestehenden Kraftwerken durch G115 Rohre geringerer Wandstärken im Bereich von 610 °C bis 630 °C ersetzt werden [49, 50]. Diese MARBN-Variante wurde zusätzlich mit 1,0 Gew.-% Kupfer legiert, um die Oxidationsbeständigkeit zu erhöhen und die Ausscheidung feiner kupferreicher Phasen zu bewirken [50]. Von einer negativen Wirkung dieser Legierungsanpassung wurde nicht berichtet. Die Schweißbarkeit des G115 wurde im industriellen Maßstab anhand von Rohrbauteilen seitens staatlicher Kesselhersteller verifiziert. Es wird von ausgezeichneten Zeitstandeigenschaften der Verbindungsschweißungen berichtet [50].

Forschungsaktivitäten in Russland zum Thema MARBN beinhalten grundlagenseitige Untersuchungen zur Wirkung von Legierungselementen und Wärmebehandlungen sowie der Charakterisierung des Kriechverhaltens und der resultierenden Mikrostruktur [52, 53, 110]. Neuste Veröffentlichungen berichten über eine rheniumlegierte MARBN-Variante mit 10 Gew.-% Chrom [54]. Der Einfluss des Legierungselements Rhenium auf die Kriechfestigkeit der MARBN-Legierung wird als positiv beschrieben. Die erhöhte Kriechfestigkeit gegenüber einer rheniumfreien Legierung wird auf die diffusionsverzögernde Wirkung des Legierungselements zurückgeführt [54].

Einen bedeutenden Schritt tätigte das japanische Unternehmen NSSMC (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation) mit der Entwicklung des 9 % Cr-Stahl SAVE12AD und dessen Qualifizierung. Dieser Stahl beruht auf dem mit Neodym und Tantal legierten 12 % Cr-Stahl SAVE12 und wurde unter Anpassung des Chrom- und Stickstoffgehalts so optimiert, dass er dem MARBN-Legierungskonzept entspricht. Diese mit Neodym legierte MARBN Variante verzeichnet bei einer Anwendungstemperatur von 600 °C eine Zeitstandfestigkeit die 34 % über der des T/P92 liegt, bei deutlich gesteigerter Kriechduktilität [55]. Schweißverbindungen mit artgleichem, neodymfreiem Zusatzwerkstoff zeigen neben den ebenfalls sehr guten

Zeitstandeigenschaften ebenso gute mechanisch-technologische Eigenschaften [56, 57]. SAVE12AD wurde 2015 einer umfassenden Qualifizierung unterzogen und als erste MARBN-Entwicklung innerhalb des ASME Code Case 2839 unter dem Namen „P93“ genormt [58, 59]. Dieser Code Case beinhaltet die Legierungsgrenzen, Eigenschaften, Verarbeitungshinweise, maximale ertragbare Spannungen und Temperaturen unter Zeitstandbeanspruchung. Er bildet somit die Grundvoraussetzung für den Einsatz von MARBN-Gütern dieser Spezifikation bei der Auslegung neuer Kraftwerkskomponenten.

Hinsichtlich eines perspektivischen Einsatzes von MARBN-Gütern in hocheffizienten A-USC Kraftwerken existieren in Deutschland und den USA im Rahmen der Projekte COORETEC und ComTest erste anwendungsrelevante Bestrebungen. Diese Projekte zielen auf die großtechnische Herstellung von Kraftwerkskomponenten aus modernen hochwarmfesten Werkstoffen sowie den testweisen Einsatz unter Realbedingungen ab. Die MARBN-Variante SAVE12AD findet im Block 6 des Großkraftwerks Mannheim (GKM) als Bauteil eines Testkreislaufs Einsatz bei 635 °C [60]. Weiterhin ist dieser Stahl in der Phase II des Projekts ComTest für die Validierung der Herstellbarkeit und Lieferbarkeit als Rohr- und Sammlerbauteil vorgesehen [61].

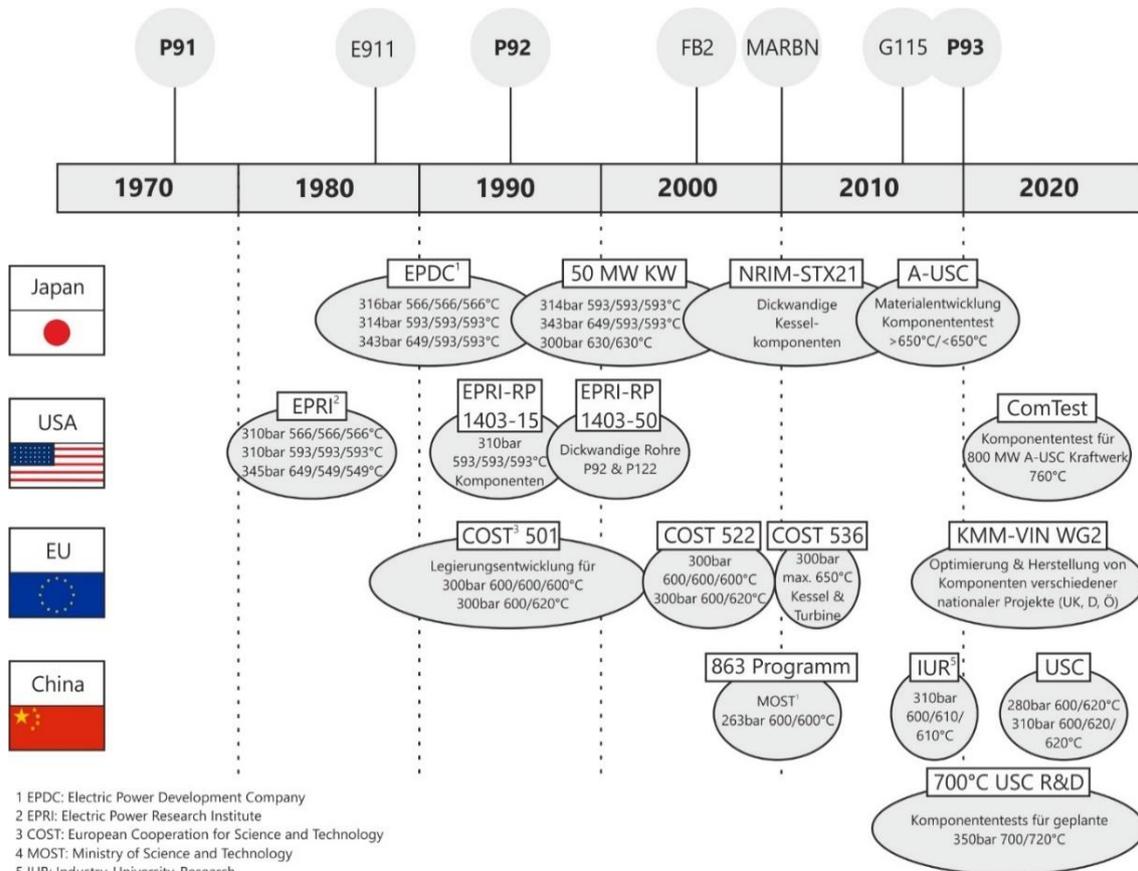


Abbildung 2.2.1.1: Zeitliche Entwicklung und internationale Forschungsprojekte zur Werkstoffentwicklung der 9 % Cr-Stähle nach [62-64].

Zusammenfassend zeigt sich, dass die geschichtliche Entwicklung der 9 % Cr-Stähle durch eine Vielzahl internationaler Forschungsprojekte und Legierungsvarianten geprägt ist. An der Werkstoffentwicklung beteiligte Nationen verfolgen unterschiedliche Legierungsphilosophien bei der Stahloptimierung. Meilensteine in der Entwicklung stellen die Normung der Stahlgüten erfolgreicher Legierungskonzepte dar, wie beispielsweise die des aktuellen P93, welcher auf dem MARBN-Konzept basiert.

## **2.2 Metallurgie moderner 9 % Cr-Stähle**

Die Weiterentwicklung der 9 % Cr-Stähle beruht auf der ständigen Optimierung und Anpassung der Legierungskonzepte mit dem Ziel ein thermisch stabiles Gefüge zu erzeugen. Einen wesentlichen Einfluss auf die resultierenden Eigenschaften haben die jeweiligen Legierungselemente. In diesem Kapitel wird auf die Wirksamkeit wichtiger Legierungselemente und auf die Mikrostruktur der 9 % Cr-Stähle eingegangen. Abschließend wird das Legierungskonzept und die Funktionsweise der MARBN-Stähle unter Berücksichtigung legierungstechnischer Besonderheiten beschrieben.

### **2.2.1 Mikrostruktur und deren Stabilität**

Die 9 % Cr-Stähle sind vollständig martensitische Vergütungsstähle, deren Gefüge nach der Qualitätswärmebehandlung aus hochangelassenem Martensit und Ausscheidungen besteht. Die Martensittransformation aus dem austenitischem Phasengebiet führt zur Ausbildung eines komplexen Gefügebau. Der Aufbau der martensitischen Mikrostruktur ist schematisch in der Abbildung 2.2.1.1 dargestellt. Makroskopisch besteht das Gefüge aus einer Vielzahl ehemaliger Austenitkörner, die durch charakteristische Korngrenzen voneinander separiert werden. Innerhalb dieser Körner liegen mikroskopisch die martensitischen Latten und Subkörner zusammengefasst als Blöcke und Pakete vor, welche ebenfalls durch Korngrenzen voneinander getrennt werden. Dieser Martensit verfügt über eine hohe Versetzungsdichte und ist deshalb hart und spröde. Eine Wärmebehandlung unter der  $A_{c1}$ -Umwandlungstemperatur führt zur Entspannung des tetragonal verzerrten Gefüges und zur diffusionskontrollierten Sekundärphasenbildung entlang der Korn- und Subkorngrenzen. Dieses Gefüge eignet sich aufgrund der Stabilisierung der Mikrostruktur gegen thermische Alterungsprozesse besonders für den Einsatz bei erhöhten Temperaturen.

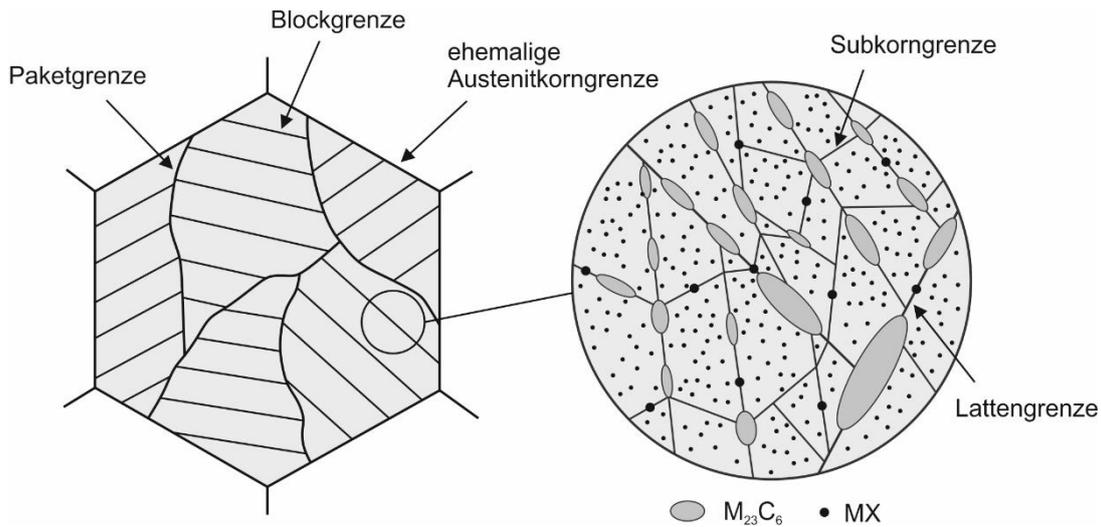


Abbildung 2.2.1.1: Schematische Darstellung der martensitischen Mikrostruktur von 9 % Cr-Stählen nach einer Anlassbehandlung, nach [20].

Die mikrostrukturelle Stabilität der 9 % Cr-Stähle beruht wesentlich auf dem Zusammenspiel unterschiedlicher Verfestigungsmechanismen. Diese beinhalten die Korn- und Subkorngrenzenverfestigung, Mischkristallverfestigung, Ausscheidungsverfestigung und Versetzungsverfestigung und werden nachfolgend beschrieben.

Ein Mechanismus, der im unmittelbaren Zusammenhang mit der martensitischen Struktur steht, ist der Mechanismus der Korngrenz- und Subkorngrenzhärtung. Die kriechnestigkeitssteigernde Wirkung dieses Effekts ist im Wesentlichen abhängig von der Größe und Anzahl der Martensitlatten und Subkörner sowie deren Grenzflächen. Eine hohe Anzahl innerer Grenzflächen dient verstärkt als Nukleationsort für Sekundärphasen und behindert effektiv die Versetzungsbewegung während des Hochtemperatureinsatzes [23, 66]. Die Stabilisierung der Grenzflächen durch Sekundärphasen hat einen zusätzlichen positiven Einfluss auf den Mechanismus der Korngrenz- und Subkorngrenzhärtung [65, 67].

Die Mischkristallverfestigung beruht auf der Substitution von Atomen des Wirtsgitters mit größeren Atomen sowie der Einlagerung von Atomen auf Zwischengitterplätzen. In Abhängigkeit der Atomgröße bewirkt dies eine Verzerrung des Gitters, was sich wiederum in einem Festigkeitsanstieg äußert. In 9 % Cr-Stählen zählen hierzu vor allem Wolfram und Molybdänatome, die aufgrund ihrer großen Atomradien als effektivste Mischkristallverfestiger wirksam werden [26, 67, 68]. Um einen möglichst effektiven Beitrag zur Stabilisierung der Mikrostruktur leisten zu können, müssen diese Elemente möglichst lange in vollständiger Lösung vorliegen. Eine Reduktion der Elemente in der Matrix durch bspw. Ausscheidungsvorgänge geht mit einer Verringerung des mischkristallverfestigenden Beitrags einher [26].

Ein weiterer Mechanismus, der zur mikrostrukturellen Stabilität der 9 % Cr-Stähle beiträgt, ist die Verfestigung durch Versetzungen. Das martensitische Gefüge verfügt nach dem Anlassen über eine hohe Versetzungsdichte im Bereich von 1 bis  $10 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$  [65, 68], was die Grundlage für den Verfestigungsmechanismus ist. Die Wirkung beruht auf der Behinderung der Versetzungsbewegung durch die Interaktion mit Hindernissen. Das können zum einen Versetzungen selbst sein und zum anderen Sekundärphasen und in Lösung befindliche Elemente. Ohne Hindernisse, die die Versetzungsbewegung beeinträchtigen, ist der Effekt der Versetzungshärtung nicht wirksam [65]. Aus diesem Grund steht dieser Mechanismus im engen Zusammenhang mit den mischkristall- und ausscheidungsverfestigenden Mechanismen. Eine hohe Versetzungsdichte bewirkt lediglich während einer Kurzzeitbeanspruchung einen erhöhten Widerstand gegen Kriechen. Während des langzeitigen Hochtemperatureinsatzes wird ein derartiger Effekt jedoch nicht beobachtet. Stattdessen begünstigen hohe Versetzungsdichten die Beschleunigung von kriechinduzierten Erholungsprozessen [26, 65, 68].

Einer der effektivsten und wichtigsten Mechanismen zur Steigerung der Kriechfestigkeit ist die Verfestigung durch Ausscheidungen [28, 65, 67, 68]. Ausscheidungen der 9 % Cr-Stähle können bereits während der Erstarrung, der Normalisierung, der Anlassbehandlung oder während des Einsatzes bei erhöhter Temperatur entstehen. Der Prozess der Ausscheidung basiert auf der abnehmenden Löslichkeit der Legierungselemente mit sinkender Temperatur. Durch thermisch aktivierte Diffusionsprozesse bilden sich aus der an Legierungselementen übersättigten Matrix Sekundärphasen in Form von Ausscheidungen aus. Als Nukleationsorte dienen hier bevorzugt Korn- und Subkorn Grenzen, Subkörner oder bereits vorhandene Ausscheidungen. Fein verteilte Ausscheidungen in der Matrix und entlang der Korngrenzen stabilisieren zum einen die martensitische Struktur und wirken zum anderen als effektive Hindernisse gegenüber der Bewegung von freien Versetzungen. Die Größe und der Abstand der Ausscheidungen zueinander sind hierbei wesentliche Einflussgrößen auf den effektiven Widerstand des Gefüges gegen Kriechen [66-68].

9 % Cr-Stähle verfügen über eine Vielzahl von Ausscheidungen, von denen die meisten Karbide, Nitride oder Karbonitride metallischen Charakters sowie intermetallische Phasen sind. Die Bezeichnung erfolgt in der Form  $M_aX_b$ . Wobei M für die Metallatome steht und X für die Elemente Kohlenstoff bzw. Stickstoff. Die stöchiometrischen Verhältnisse der metallischen Atome M gegenüber Kohlenstoff und/oder Stickstoff werden über a und b angegeben. Wesentliche Ausscheidungen der 9 % Cr-Stähle und deren Hauptelemente sind in der Tabelle 2.2.1.1 zusammengefasst.

*Tabelle 2.2.1.1: Zusammenfassung der wesentlichen Ausscheidungen in 9 % Cr-Stählen sowie deren Hauptelemente und Kristallstruktur, nach [22, 23, 66].*

<b>Ausscheidung</b>	<b>Kristallstruktur</b>	<b>Hauptelemente</b>
$M_{23}C_6$	kubisch	M=Cr, Fe, Mo, W
MX	kubisch	M=V, Nb, X=N, C
Laves-Phase	hexagonal	Fe, Cr, Mo, W
Z-Phase	tetragonal/kubisch	Cr, V, Nb, N
$M_2X$	hexagonal	M=Cr, V, Nb, X=N, C
$M_6X$	kubisch	M=Fe, Cr, Mo X=C,N
$M_7C_3$	hexagonal	M= Cr, Fe, Mo
$M_3C$	orthorhombisch	M= Fe, Cr, Mn

Zu den bedeutendsten Ausscheidungen zählen  $M_{23}C_6$ -Karbide und MX-Karbonitride sowie Laves-Phase und Z-Phase, weshalb diese im weiteren Verlauf näher beschrieben werden [20, 22, 26].

#### $M_{23}C_6$ :

Bei den  $M_{23}C_6$ -Karbiden handelt es sich um meist chromreiche Gleichgewichtskarbide, die jedoch auch andere Elemente wie Wolfram, Molybdän, Vanadium oder Bor beinhalten können [68-70]. Sie scheiden sich frühzeitig während der Anlassbehandlung bevorzugt an ehemaligen Austenitkorngrenzen und Martensitlatten und -blockgrenzen aus [4]. Durch die Stabilisierung der Korn- und Subkorngrenzen tragen sie zur Erhöhung der Kriechfestigkeit bei. Einige Autoren beschreiben, dass  $M_{23}C_6$ -Karbide sogar einen größeren Effekt auf die Stabilisierung der Subkornstruktur haben als MX-Ausscheidungen [16, 71-73]. Aufgrund der ähnlichen Größenverhältnisse wird während der Kriechbelastung die Bewegung der Subkorngrenzen über die  $M_{23}C_6$ -Karbide erschwert, was eine effektive Fixierung der Subkorngrenzen bewirkt. MX-Ausscheidungen hingegen werden aufgrund der geringen Größe wesentlich einfacher übergangen [73, 74]. Abhängig von den Wärmebehandlungsparametern und der Legierungszusammensetzung verzeichnen die  $M_{23}C_6$ -Karbide nach dem Anlassen mittlere Durchmesser von ungefähr 80 nm bis 150 nm und Phasenanteile von 0,9 % bis 3,5 % [4, 22, 53, 68, 75, 76]. Den größten Stabilisierungseffekt auf Subkorngrenzen haben  $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen, die im Bereich von 100 nm bis 200 nm liegen [73]. Die Vergrößerungsrate dieser Ausscheidungen ist während des Einsatzes unter Kriechbedingungen vergleichsweise hoch, weshalb deren stabilisierende Wirkung mit zunehmender Kriechdauer abnimmt [4, 68, 77]. Es wurde jedoch berichtet, dass Wolfram und Bor zur Reduzierung der Vergrößerungsrate von  $M_{23}C_6$ -Karbiden beitragen [28, 68]. Die thermische Stabilität dieser Ausscheidungen ist begrenzt. Untersuchungen von Yan et al. [48] an einem modernen 9 % Cr-Stahl zeigen, dass die Auflösung von  $M_{23}C_6$ -Karbiden bereits bei 1.000 °C stattfindet.

*MX:*

MX-Ausscheidungen sind vanadium- und niobhaltige Nitride, Carbide oder Karbonitride, deren Größen nach dem Anlassvorgang typischerweise zwischen 20 und 50 nm liegen [20, 43, 68, 70, 75]. Sie treten mit einem Volumenanteil im Gefüge von etwa 0,2 % fein verteilt in der Matrix und an Grenzflächen auf [65]. Während der Erstarrung und der Anlassbehandlung nukleieren sie bevorzugt an Versetzungen sowie entlang von Martensitlatten- und Subkorn Grenzen und leisten so einen großen Beitrag zur Stabilisierung der Subkornstruktur [76]. MX-Ausscheidungen zeichnen sich während des Einsatzes unter Kriechbedingungen durch sehr geringe Vergrößerungsraten aus, weshalb sie im langzeitigen Einsatz die Vergrößerung der Subkornstruktur sowie die Versetzungsbewegung effektiv behindern und somit den Kriechwiderstand erhöhen [77, 78]. Zusätzlich besitzen sie eine sehr hohe thermische Stabilität und liegen teilweise sogar nach konventioneller normalisierender Wärmebehandlung im Gefüge vor [26, 68]. Insbesondere niobreiche MX-Ausscheidungen, welche bereits während der Erstarrung gebildet werden können, liegen bis zu einer Normalisierungstemperatur von 1.200 °C stabil im Gefüge vor [68]. Vanadiumreiche MX-Ausscheidungen hingegen lassen sich leichter während der Normalisierung auflösen. Diesen Zusammenhang der höheren Temperaturstabilität von niobreichen MX-Ausscheidungen beobachteten Guo et al. [79] gleichermaßen während der physikalischen Simulation von Schweißzyklen. Vanadiumreiche MX-Ausscheidungen sind hingegen bekannt für ihre fein disperse Verteilung nach dem Anlassvorgang [26, 75].

*Laves-Phase:*

Die Laves-Phase ist je nach Legierungszusammensetzung eine wolfram- oder molybdänhaltige intermetallische Phase, welche sich während der ersten 100 bis 1.000 h unter Zeitstandsbeanspruchung bildet. Sie nukleiert bevorzugt entlang von ehemaligen Austenitkorn Grenzen sowie an Martensitblock-, Martensitpaket- und -lattengrenzen [73, 77, 80]. Zusätzlich wird berichtet, dass die Laves-Phase sich auch an anderen Ausscheidungen, wie den  $M_{23}C_6$ -Karbiden ausbilden kann [75, 77, 81-83]. Die Abbildung 2.2.1.2 zeigt schematisch den Vorgang der Nukleation und des Wachstums der Laves-Phase. Das Wachstum wird hervorgerufen durch die Diffusion der im Mischkristall der Matrix vorliegenden Legierungselemente Wolfram und Molybdän. Die Größe dieser Phase steigt mit zunehmender Dauer der Zeitstandsbeanspruchung. Während sie anfänglich zwischen 50 nm und 400 nm liegt, wurden bei langzeitiger Kriechbelastung Größen bis 700 nm beobachtet [22, 80, 84]. Die Anteile am Gefüge sind ebenfalls zeitabhängig und erreichen Werte im Bereich von etwa 1,0 % bis 1,7 % [65, 82].

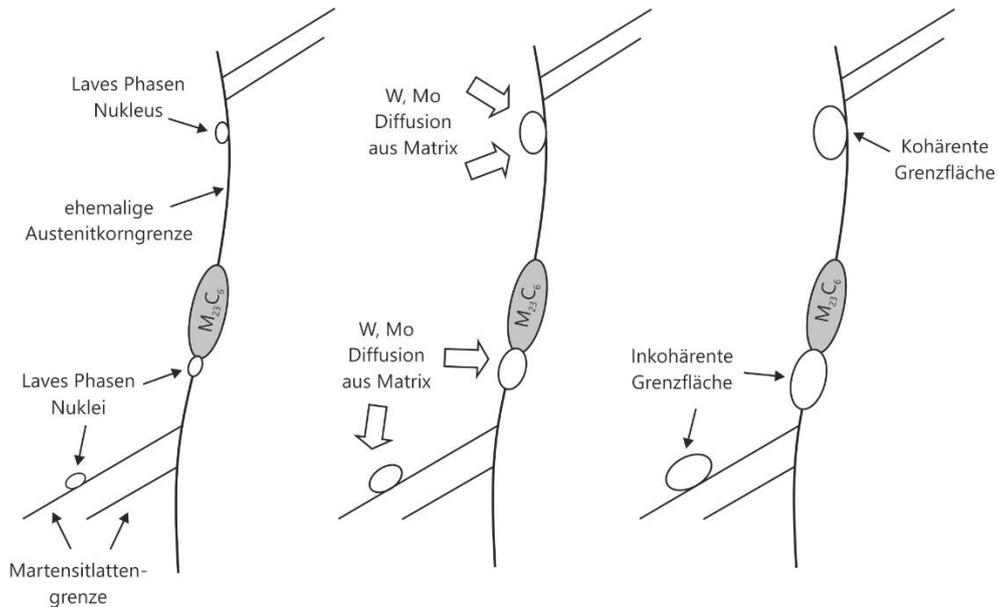


Abbildung 2.2.1.2: Schematische Darstellung der Nukleation und des Wachstums der Laves-Phase während der Zeitstandbeanspruchung, nach [73].

Weiterhin wird berichtet, dass die wolframhaltige Laves-Phase schneller nukleiert und sich feiner verteilt als es bei der molybdänhaltigen Laves-Phase der Fall ist [4, 26]. Die Laves-Phase ist bekannt dafür, während der Zeitstandbeanspruchung schnell zu vergrößern [20, 23, 77]. Mit der Ausscheidung der Laves-Phase geht eine Reduzierung der in der Matrix gelösten Elemente Wolfram und/oder Molybdän einher, was einen Abfall der mischkristallhärtenden Wirkung zur Folge hat. Da mit der Nukleation der Laves-Phase eine weitere Ausscheidungspopulation in der Matrix entsteht, leistet sie einen Beitrag zur Ausscheidungsverfestigung. In der Literatur existieren bezüglich des Einflusses der Laves-Phasen Bildung auf die Kriechfestigkeit unterschiedliche Ansichten. Oft wird der Rückgang der Kriechfestigkeit auf die Vergrößerung der Phase zurückgeführt. Wird durch Vergrößerungsprozesse eine gewisse Teilchengröße erreicht, trägt die Laves-Phase nicht mehr zur Teilchenhärtung bei [77]. Der Beitrag der Laves-Phase zur Ausscheidungsverfestigung nach 3.600 h wird als vernachlässigbar angesehen, da aufgrund der geringen Teilchendichte und großen Teilchendurchmesser (500-700 nm) keine effektive Hinderniswirkung auf Versetzungsbewegungen erreicht wird [78]. Dimmler beschreibt jedoch in seiner Arbeit, dass die Laves-Phase einen wesentlichen Beitrag zur Hinderniswirkung leistet, insbesondere im Bereich des Kurzzeitkriechens [22]. Zhu et al. [85] beobachten ebenfalls den Zusammenhang zwischen dem Beginn der Vergrößerung der Laves-Phase und dem beschleunigten Abfall der Kriechfestigkeit. Zusätzlich beschreiben sie, dass der Effekt der Ausscheidungsverfestigung abhängig von der Verteilung der Laves-Phase ist. Eine homogene Verteilung im Korn und entlang der Martensitlattengrenzen bewirkt eine effektive Ausscheidungsverfestigung [85]. Des Weiteren wird die Vergrößerung der Laves-Phase als Ursache für den Verlust der Duktilität und Zähigkeit bei Raumtemperatur gesehen [86].

*Z-Phase:*

Die Z-Phase ist eine Ausscheidung, welche sich ebenfalls während der Zeitstandbelastung bildet und als komplexes chrom- und niobhaltiges Nitrid erscheint. Die vanadiumhaltige Modifikation wird als modifizierte Z-Phase bezeichnet, in welcher die Anteile des Elements Niob zur Hälfte durch Vanadium ersetzt werden [26, 87-89]. Sie zählt zu den stabilsten Nitriden der 9 % Cr-Stähle und scheidet sich sowohl in der Matrix als auch an ehemaligen Austenitkorn Grenzen und Martensitlattengrenzen aus [73, 90, 91]. Die Bildung und das Wachstum der Z-Phasen geht sehr langsam vor sich und beruht auf der Diffusion von Chrom in die unmittelbare Umgebung von MX-Ausscheidungen. In diesem Zusammenhang wird in der Literatur von zwei möglichen Nukleationsprozessen der Z-Phase gesprochen [73]. Die Abbildung 2.2.1.3 zeigt die beiden Bildungsmechanismen anhand einer schematischen Darstellung. Ein Mechanismus basiert auf der Nukleation der Z-Phase an MX-Ausscheidungen, bei der ein Wachstum der Phase durch Diffusionsprozesse auf Kosten der MX-Ausscheidungen hervorgerufen wird. Die Grenzfläche von MX-Ausscheidung zur Z-Phase bleibt solange bestehen, bis die MX-Ausscheidung vollständig aufgelöst wurde. Ein weiterer Mechanismus basiert auf der Transformation von MX-Ausscheidungen. Hierbei diffundiert Chrom direkt in die MX-Ausscheidung, was zur Ausbildung eines Hybridpartikels führt. Dies ist durch einen Z-Phasenring um die MX-Ausscheidung charakterisiert [68, 91]. An die abschließende chemische Transformation von  $(V, Nb)N$  zu  $Cr(V, Nb)N$  schließt sich die kristallographische Transformation von kubisch zu tetragonal an [68]. Während einer langzeitigen Kriechbelastung ( $>40.000$  h) können die Phasen mit fortschreitendem Wachstum auf Größen von 400 nm bis 700 nm anwachsen [92, 93].

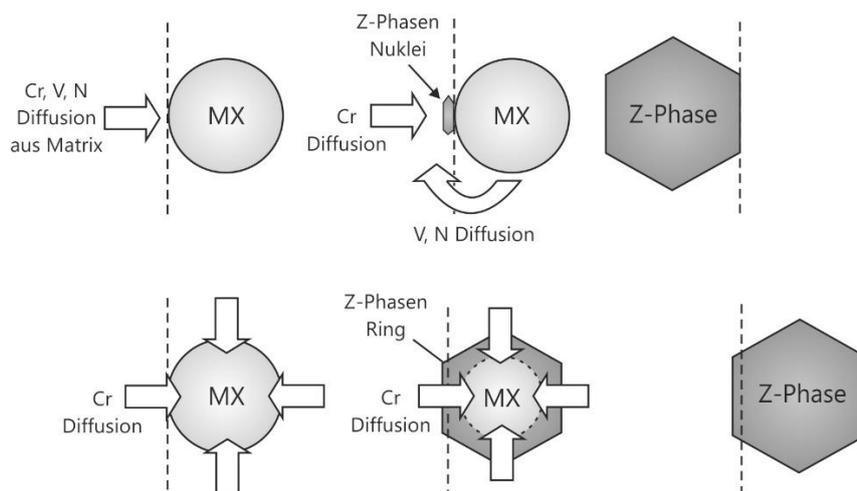


Abbildung 2.2.1.3: Schematische Darstellung der möglichen Mechanismen zur Z-Phasen Bildung, aus [73].

Unabhängig vom Bildungsmechanismus führt die Ausbildung der Z-Phase zur Reduzierung der MX-Ausscheidungen, was mit einem Verlust der Kriechfestigkeit einhergeht [23, 31, 77, 92]. Die Bildungsrate der Z-Phasenbildung ist abhängig von der wirksamen Einsatztemperatur und vom Chromgehalt der Legierung [20, 68]. Experimentelle Studien von Danielsen et al. [91] zeigten, dass die Z-Phasen Bildung bei 650 °C am schnellsten stattfindet. Verglichen mit der Gruppe der 12 % Cr-Stähle geht die Bildung der Z-Phase bei den 9 % Cr-Stählen wesentlich langsamer von statten [4, 26, 68]. Weiterhin wird die Bildung der Z-Phase durch Elemente beeinflusst, die den in der Matrix gelösten Anteil an Chrom beeinflussen. Kobalt bspw. verdrängt Chrom aus dem Mischkristall und trägt so zur Bildung der Z-Phase bei. Kohlenstoff hingegen bildet zusammen mit Chrom Karbide und verringert demnach die Triebkraft zur Z-Phasen Bildung.

### *Deltaferrit*

Neben der martensitischen Matrixphase kann es zur Ausbildung der Hochtemperaturphase Deltaferrit im Gefüge der 9 % Cr-Stähle kommen. Diese kann bereits während der Erstarrung entstehen oder während thermischer Prozesse wie Schweiß- oder Normalisierungsvorgängen im Gefüge hervorgerufen werden [35, 94, 95]. Deltaferrit beinhaltet weder Karbide, noch Subkorn Grenzen und verfügt über eine sehr niedrige Versetzungsdichte [28]. Er ist bekannt dafür Eigenschaften wie Härte, Langzeitkriechbeständigkeit und Zähigkeit negativ zu beeinflussen [28, 35, 95-97]. Bezüglich der negativen Wirkung von Deltaferrit auf die Kriechfestigkeit wird beschrieben, dass entlang der Phasengrenze verstärkte Diffusionsprozesse zur Vergrößerung von Ausscheidungen und zu Erholungsprozessen der Mikrostruktur führen [67]. Zusätzlich wird die kriechinduzierte Verformung im Bereich der Deltaferrite als ungleichmäßig angesehen, was sich in einer Beeinträchtigung der Kriechdehnung äußert [96, 97]. Weitere Untersuchungen von Haeckel [95] deuten darauf hin, dass Deltaferrit während der Zeitstandsbeanspruchung als Nukleationsort für die Laves-Phase dienen kann. Ein zu hoher Deltaferritanteil trägt durch die beschriebenen Wirkungszusammenhänge entsprechend zur Destabilisierung der Mikrostruktur unter langzeitiger Kriechbelastung bei und ist demnach möglichst zu vermeiden [35, 97].

Die Ausbildung von Deltaferrit wird maßgeblich von den beteiligten Legierungselementen bestimmt. Stark ferritstabilisierende Elemente wie Chrom, Wolfram oder Silizium erweitern das Phasengebiet des Deltaferrits und begünstigen so dessen Ausbildung. Bei der Bildung ist zwischen Effekten der globalen Wirksamkeit der Legierungselemente (Chemische Zusammensetzung) und Effekten der lokalen mikroskopischen Elementkonzentration (Ausscheidungen) zu differenzieren. Mit Hilfe des CNB Werts (engl.: Chromium-Nickel Balance) kann anhand der Legierungszusammensetzung abgeschätzt werden in wie weit Deltaferrit global im Gefüge einer Legierung auftritt. Die Gleichung zur Ermittlung des CNB Werts wird in modifizierter Form durch Swindemann et al. [98, 99] vorgestellt:

$$CNB = Cr + 6Si + 4Mo + 1,5W + 11V + 5Nb + 9Ti + \quad \text{Gl. 2.2.1.1}$$
$$12Al - 40C - 30N - 4Ni - 2Mn - 1Cu$$

Die jeweiligen Elementgehalte werden in Gew.-% angegeben. Bei einem CNB Wert von  $<10$  wird die Ausbildung von Deltaferrit vermieden. Beträgt der CNB Wert mehr als 12 wird mit einem signifikanten Anteil von Deltaferrit im Gefüge gerechnet. Liegt der Wert zwischen 10 und 12, kann die Existenz des Deltaferrits nicht genau vorhergesagt werden [98]. Ähnliche Betrachtungen hinsichtlich der Gefügezusammensetzung und Existenz von Deltaferrit können mit Hilfe des Schaeffler-Diagramms durchgeführt werden [100] (Vgl. Abbildung A-5).

Der Effekt der lokalen Wirksamkeit von Legierungselementen auf die Deltaferritbildung beruht auf der Existenz von Ausscheidungen, welche hohe Anteile stark ferritstabilisierender Elemente lokal binden. Während eines Schweißprozesses oder einer Normalisierung kann es somit zur Ausbildung von unerwünschtem Deltaferrit kommen, welcher bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen entsteht als es im Zustand der homogenen Elementverteilung der Fall wäre. Mayr et al. [94] beobachteten in diesem Zusammenhang die Bildung von Deltaferrit während der Schweißsimulation anhand einer 9 % Cr-Legierung mit Hilfe von in-situ-Röntgenbeugung. Die ermittelte Deltaferritinitiationstemperatur liegt hier 30 K unter der unter Gleichgewichtsbedingungen errechneten Temperatur. Dieser Effekt der verfrühten Deltaferritbildung wird auf die lokal erhöhten Gehalte an Chrom und Molybdän zurückgeführt, die durch die Auflösung von  $M_{23}C_6$ -Karbiden entlang der Korngrenzen bereitgestellt werden [94]. Dieser Effekt wird durch die Arbeit von Haecckel [95] zur Entstehung und Stabilität von Deltaferrit beim Schweißen von 9 % Cr-Stählen belegt. Die dort gleichermaßen beobachtete Verschiebung der Deltaferritbildung zu tieferen Temperaturen wird auf die Auflösung von Ausscheidungen zurückgeführt, die erhöhte Konzentrationen an ferritbildenden Elementen wie Chrom, Wolfram, Vanadium und Niob hervorruft. Um welche Ausscheidungen es sich hierbei handelt, wird jedoch nicht beschrieben. Gao et al. [101] berichten ebenfalls über die Existenz von Deltaferrit, bei dem  $M_{23}C_6$ -Karbide als Nukleationsorte für eine frühzeitige Deltaferritausbildung während der Normalisierung dienen.

### 2.2.2 Bedeutung der Legierungselemente

An 9 % Cr-Stähle sind hohe Anforderungen hinsichtlich Oxidationswiderstand und Kriechfestigkeit gestellt. Diese Eigenschaften werden maßgeblich durch die Legierungselemente des Stahls bestimmt. Um das Einsatzgebiet der 9 % Cr-Stähle für die gestiegenen Anforderungen erweitern zu können, wurden bis zum heutigen Zeitpunkt vielzählige Anpassungen hinsichtlich der Legierungszusammensetzung vorgenommen. Anhand der chemischen Zusammensetzungen unterschiedlicher 9 % Cr-Stähle wird dieser Zusammenhang deutlich (siehe Tabelle 2.2.2.1). Die fortschreitende Entwicklung und Optimierung äußert sich in der Anpassung der Legierungsgehalte sowie in einer generellen Erhöhung der Anzahl der Legierungselemente.

Tabelle 2.2.2.1: Zielzusammensetzung der 9 % Cr-Stähle P9, P91, P92, E911, FB2, MARBN, G115 und P93 in Gew.-%, nach [6, 21, 50, 103].

Element	P9	P91	P92	E911	FB2	MARBN	G115	P93
C	max. 0,15	0,10	0,124	0,105	0,13	0,078	0,08	0,08
Si	0,2-0,65	0,38	0,02	0,2	0,05	0,31	-	0,25
Mn	0,8-1,3	0,46	0,47		0,80	0,49	-	0,50
Cr	8,5-10,5	8,1	9,07	9,16	9,3	8,88	9,0	9,0
Mo	1,7-2,3	0,92	0,46	1,01	1,5	-	-	-
Ni	max. 0,3	0,33	0,06	0,07	0,15	-	-	0,10
W	-	-	1,78	1,0	-	2,85	2,8	3,0
V	0,2-0,4	0,18	0,19	0,23	0,20	0,20	0,20	0,20
Nb	0,3-0,45	0,073	0,063	0,068	0,05	0,051	0,05	0,070
Al	-	0,034	0,002	-	-	-	-	-
N	-	0,049	0,043	0,072	0,02	0,0079	0,008	0,0110
B	-	-	0,003	-	0,01	0,0135	0,0150	0,0100
Co					1,0	3,0	3,0	3,0
Nd	-	-	-	-	-	-	-	0,03
Cu	-	-	-	-	-	-	1,0	-
Ce	-	-	-	-	-	-	0,1	-

Die Komplexität der Legierungskonzepte nimmt stetig zu. So beruhen die Legierungskonzepte moderner 9 % Cr-Stähle (MARBN, P93, G115) auf einer wesentlich höheren Anzahl von Legierungselementen als es beim P9 der Fall ist. Auch die Legierungsgrenzen moderner 9 % Cr-Stähle müssen streng eingehalten werden, da bereits geringfügige Abweichungen zu signifikanten Eigenschaftsänderungen führen können [68].

Wie komplex die Legierungsentwicklung ist zeigt die Abbildung 2.2.1.1 am Beispiel der Legierungsphilosophie für einen ausgewählten 9 % Cr-Stahl. Dargestellt sind ausgewählte Legierungselemente bestimmter Gehalte und Verhältnisse und deren Auswirkungen auf die Eigenschaften und das Gefüge. Die meisten Elemente werden hinzugefügt, um Phasen zu stabilisieren, die positiven Einfluss auf den Widerstand gegen Kriechen und Erholungsvorgänge während der Zeitstandbeanspruchung haben. Dies betrifft die Zusammensetzung der Matrix bezüglich vorhandener Phasen aber auch die festigkeitsgebenden Ausscheidungen in ihrer Art und Anzahl. Ausschlaggebend für die zu erzielenden Eigenschaften einer Legierung sind zwei wesentliche Punkte. Zum einen die Kenntnis über die Synergieeffekte der Legierungselemente und zum anderen die jeweiligen Gehalte der Legierungselemente. Ein funktionierendes Legierungskonzept beruht auf dem Zusammenspiel der Wirkungen unterschiedlicher

Legierungselemente. Diese muss immer im Zusammenhang mit der Wechselwirkung der Elemente untereinander gesehen werden. Abweichungen von der optimalen Legierungszusammensetzung beeinflussen somit nicht nur die individuelle Wirkung, sondern die Gesamtheit der Eigenschaften. Um das gewünschte Eigenschaftsprofil der Legierung sicherzustellen, ist es notwendig die festgelegten, legierungseigenen Grenzwerte weder zu überschreiten noch zu unterschreiten.

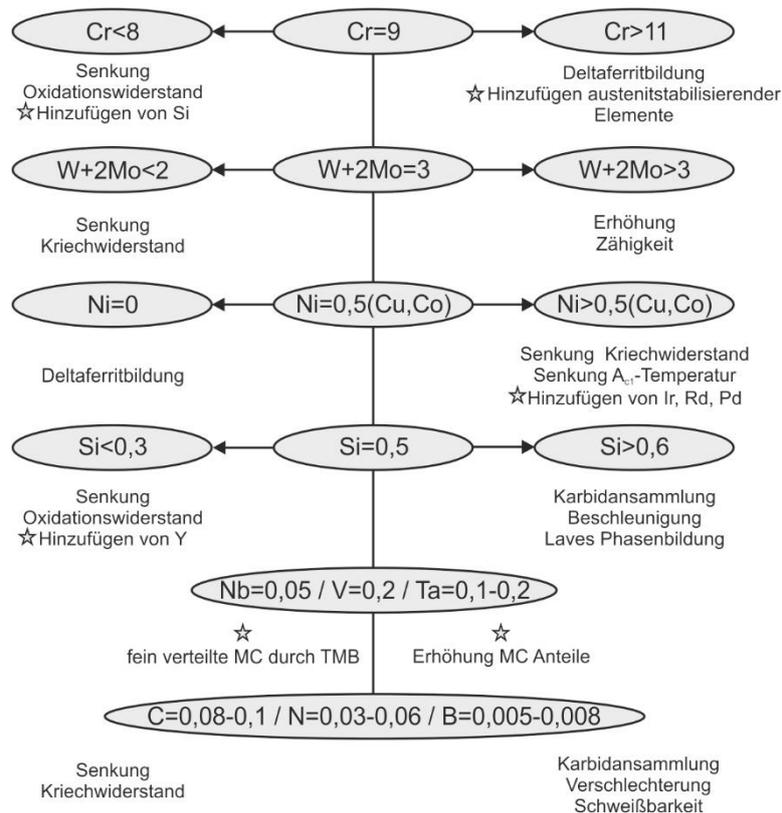


Abbildung 2.2.2.1 : NIMS Legierungsphilosophie zur Entwicklung eines 9 % Cr-Stahls für die Anwendung bei 650 °C, nach [103].

Wie wichtig die Legierungselemente für ein funktionierendes Legierungskonzept sind, soll im weiteren Verlauf anhand deren Wirksamkeit verdeutlicht werden. Die Wirkung und Bedeutung der wichtigsten Legierungselemente in der eisenhaltigen Matrix von 9 % Cr-Stählen kann wie folgt zusammengefasst werden:

#### Chrom:

Als ferritstabilisierendes Element beeinflusst es die Bildung der Matrixphase wesentlich. Gehalte höher als 11 Gew.-% bewirken die Ausbildung von unerwünschtem Deltaferrit, weshalb oftmals austenitstabilisierende Elemente, wie Nickel, Kupfer oder Kobalt zum Ausgleich legiert werden [104]. Gleichzeitig wurde mit erhöhten Chromanteilen im Bereich von 11-12 Gew.-%

ein Anstieg des Korrosionswiderstandes bei 650 °C sowie eine erhöhte Neigung zur Z-Phasen Bildung beobachtet [68, 90, 92, 105]. Ein Chromgehalt von 8,5 bis 9 Gew.-% führt zu einer guten Kombination aus Kriechfestigkeit und Oxidationswiderstand [28, 106]. Chrom wirkt zusätzlich als Karbidbildner, was einen positiven Einfluss auf die Kriechfestigkeit ausübt. Die chromhaltigen Karbide erhöhen die Härte und Zugfestigkeit und senken hingegen die Zähigkeit der warmfesten Stähle [107]. Weiterhin beeinflusst Chrom die Härbarkeit der Stähle indem es die kritische Abkühlgeschwindigkeit zur Martensitbildung herabsetzt. Dies ermöglicht eine Martensitbildung unter Abkühlung an Luft.

#### *Wolfram und Molybdän:*

Diese beiden Legierungselemente stabilisieren die ferritische Phase und wirken sowohl als Mischkristallhärter als auch als Mischkarbidbildner [4, 108]. Insbesondere die mischkristallhärtende Wirkung auf die Matrix führt zu einer Verbesserung der Kriechfestigkeit. Bei wolfram- und molybdänlegierten Stählen, deren Molybdänäquivalent ( $\%Mo + 0,5\%W$ ) über 1 % liegt, kommt es während des Hochtemperatureinsatzes zur Ausbildung der intermetallischen Laves-Phase, welche wesentliche Anteile dieser Elemente bindet [66]. Dies hat eine Verarmung der in der Matrix gelöst vorliegenden Wolfram- und Molybdänanteile zur Folge und bewirkt eine Senkung der Mischkristallverfestigung. Um diesen Effekt zu begrenzen, wird von einem oberen Legierungsgrenzwert von  $W + Mo \leq 3,6$  Gew.-% berichtet [109]. Dies soll die exzessive Laves-Phasenbildung und den damit einhergehenden Verarmungseffekt der Legierungselemente verringern.

Der positive Einfluss von Wolfram auf die Kriechfestigkeit eines 9 % Cr-Stahls der Güte P92 wird durch Fedoseeva et al. [111] beschrieben. Ein Gehalt von 3 Gew.-% Wolfram führt zu einer Steigerung der Kriechfestigkeit um 15 % gegenüber einer wolframreduzierten Legierungsvariante ( $W = 1,2$  Gew.-%). Wolfram trägt zur Verringerung der Vergrößerungsraten von  $M_{23}C_6$ -Karbiden, MX-Karbonitriden sowie der Laves-Phase bei und verhindert die Bildung der Z-Phase in diesem Stahl [111]. In modernen 9 % Cr-Stählen wird bevorzugt Wolfram legiert, da es chromreiche Karbide und Subkorngrenzen stabilisiert und eine gegen Vergrößerung weniger anfällige Laves-Phase bildet [28, 68]. Auch in den Untersuchungen von Abe et al. [112] zum Effekt von Wolfram und Molybdän auf das Kriechverhalten konnte durch eine gezielte Variation der Elementgehalte nachgewiesen werden, dass ein höherer Wolframanteil zur Verbesserung der Kriechfestigkeit beiträgt. Der maximale Anteil an Wolfram in 9 % Cr-Stählen, bei dem es nicht zur Ausbildung von unerwünschtem Deltaferrit kommt, liegt bei ca. 3 Gew.-% [27, 113]. Höhere Wolframgehalte führen zu einer Sättigung der Kriechfestigkeit aufgrund der hohen Deltaferritanteile im Gefüge [28].

Bei Molybdän wird von einem Maximalgehalt von 1 Gew.-% berichtet, da aufgrund der begrenzten Löslichkeit von Molybdän in Stahl ( $< 1$  Gew.-% bei 600 °C) eine Erhöhung keine weitere Verbesserung der Kriechfestigkeit zur Folge hat [114]. Zusätzlich wird beschrieben, dass ein zu hoher Molybdänanteil ( $> 1$  Gew.-%) eine verstärkte Bildung der Laves-Phase und des Deltaferrits in 9 % Cr-Stählen bewirkt [115].

*Kohlenstoff und Stickstoff:*

Kohlenstoff stellt eins der grundlegendsten Legierungselemente dar, da es durch die Besetzung der Zwischengitterplätze in Eisen die Härbarkeit ermöglicht. In 9 % Cr-Stählen kann aufgrund der Vielzahl mischkristallbildender Elemente trotz eines geringen Kohlenstoffgehaltes ein vollmartensitisches Gefüge erzeugt werden, da diese die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs im Austenitgitter reduzieren.

Beide Elemente wirken als Austenitstabilisatoren und tragen mit der Bildung von Karbiden und Nitriden zur Erhöhung der Kriechfestigkeit von 9 % Cr-Stählen bei [28, 68]. Eine Erhöhung des Kohlenstoff- und Stickstoffgehaltes bewirkt eine Steigerung der Zeitstandfestigkeit bei 9 % Cr-Stählen [28]. Jedoch müssen die Gehalte aufgrund unerwünschter Effekte entsprechend begrenzt werden. So wird der Kohlenstoffgehalt bei 9 % Cr-Stählen auf ca. 0,1 Gew.-% limitiert, um eine gute Schweißbarkeit der Stähle zu gewährleisten. Stickstoff ist unter Berücksichtigung des Borgehaltes ebenfalls zu begrenzen. Hohe Bor- und Stickstoffgehalte führen zur Bildung von Bornitriden, was eine Beeinträchtigung der Zeitstandfestigkeit mit sich bringt [9, 29, 35, 116]. Abhängig vom Borgehalt werden die Stickstoffgehalte von modernen 9 % Cr-Stählen üblicherweise im Bereich von 80 bis 120 ppm begrenzt.

*Vanadium und Niob:*

Die Mikrolegierungselemente Vanadium und Niob zählen beide zu den Ferritstabilisatoren. Sie bilden in Kombination mit Kohlenstoff und Stickstoff äußerst temperaturstabile Nitride, Karbide und Karbonitride vom Typ MX [23, 78, 117, 118]. Beide Elemente sind grundlegend in den 9 % Cr-Stählen vertreten und tragen zur wesentlichen Erhöhung der Kriechfestigkeit durch Stabilisierung der martensitischen Subkornstruktur bei [78]. In höher chromhaltigen martensitischen Stählen (10-12 Gew.-%) bildet sich während der Zeitstandbeanspruchung durch Chromdiffusion die unerwünschte Z-Phase, welche die Legierungselemente Vanadium und Niob als komplexes chromreiches Nitrid bindet [68, 92].

*Kobalt:*

Kobalt wirkt als austenitstabilisierendes Element ohne die Umwandlungstemperatur  $A_{c1}$  zu stark zu beeinflussen [119]. Aus diesem Grund wird es oftmals legiert, um die Deltaferritbildung zu unterdrücken. Es besitzt eine hohe Löslichkeit in der Matrix und bildet einen Mischkristall. Zusätzlich reduziert es Diffusionsprozesse indem es die Selbstdiffusion der Matrix senkt [23, 120]. Kobalt trägt zur Erhöhung der Kriechfestigkeit bei, indem es die martensitische Matrix verstärkt und Ausscheidungen (MX,  $M_{23}C_6$ ) stabilisiert [121, 122]. Dies äußert sich während der Zeitstandbeanspruchung in geringeren Vergrößerungsraten [120, 121].

*Nickel, Mangan und Aluminium:*

Nickel und Mangan stabilisieren das Austenitgebiet und beeinflussen die Umwandlungstemperatur  $A_{c1}$  wesentlich. Zu hohe Gehalte führen zur Senkung der maximalen Anlasstemperatur, weshalb deren Gehalt auf <1,5 Gew.-% beschränkt wird. Aluminium

hingegen stabilisiert das Ferritgebiet. Während Nickel für seine zähigkeitssteigernde Wirkung bekannt ist, werden Mangan und Aluminium oft als Desoxidationsmittel zur Abbindung von Schwefel und Sauerstoff verwendet [66, 107]. Unter Zeitstandbeanspruchung führen alle drei Elemente zu einer Reduzierung der Kriechfestigkeit [4, 68, 123]. Insbesondere der Gehalt von Aluminium wird bei 9 % Cr-Stählen stark begrenzt, da es eine hohe Affinität zu Stickstoff besitzt und aluminiumhaltige Nitride bildet. Diese reduzieren die Anzahl der festigkeitsgebenden MX-Ausscheidungen [28, 128].

#### *Bor:*

Bor, als austenitstabilisierendes Element, trägt in geringen Mengen zur Steigerung der Kriechfestigkeit von 9 % Cr-Stählen bei [29, 30]. Das Verständnis über die zugrundeliegenden Mechanismen des Legierungselements Bor bezüglich der kriechfestigkeitssteigernden Wirkung war in den letzten beiden Jahrzehnten Gegenstand intensiver Untersuchungen. Abe et al. [29] führen die Wirkung auf die Stabilisierung der martensitischen Korn- und Subkorn Grenzen durch borstabilisierte Ausscheidungen zurück. Untersuchungen zeigen, dass Bor während der Abkühlung aus der Normalisierung an den Austenitkorn Grenzen segregiert und sich sowohl nach dem Anlassen als auch während der Zeitstandbelastung in  $M_{23}C_6$ -Karbiden anreichert [28]. Weiterhin beobachteten Kobayashi et al. [124] und Hofer et al. [125] die Boranreicherung von Ausscheidungen des Typs MX,  $M_7C_3$ ,  $M_6C$  sowie der Laves-Phase in 9 % Cr-Stählen. Bereits geringe Mengen von 100 ppm bewirken eine Verringerung der Vergrößerungsrate der borstabilisierten Ausscheidungen und somit eine Verzögerung der Schädigung während der Zeitstandbeanspruchung [67, 126].

Bor besitzt zusätzlich eine hohe Affinität zu Stickstoff, was bei entsprechend hohen Bor- und Stickstoffgehalten zur Bildung von unerwünschten Bornitriden und einer Verringerung der Zeitstandfestigkeit und Zähigkeit führt [9, 29, 35, 116]. Die Bildung von Bornitriden führt zur Senkung des effektiven Gehalts an Stickstoff und beeinflusst somit die Bildung der vanadiumreichen MX-Ausscheidungen. In diesem Zusammenhang zeigen die Untersuchungen von Klimenkov et al. [127] anhand stark stickstoff- und borhaltiger 9 % Cr-Stähle, dass Bornitride in Abhängigkeit des legierten Borgehaltes zur deutlichen Reduzierung bis hin zur vollständigen Unterdrückung der vanadiumreichen MX-Ausscheidungen führen. Zusätzlich zeigen Abe et al. [128] anhand von langzeitigen Kriechversuchen, dass Bornitride als bevorzugte Ort für Kriechporenbildung dienen. Li et al. [129] berichten, dass die thermische Stabilität von Bornitriden stark abhängig vom legierten Stickstoff- und Borgehalt ist, was das Auflösungsverhalten während einer Wärmebehandlung stark beeinflusst. Hohe Gehalte sorgen demnach für thermisch stabilere Bornitride.

#### *Kupfer:*

Kupfer ist ein effektives Element zur Unterdrückung der Deltaferritbildung [4]. Es besitzt nur eine geringe Löslichkeit in der Matrix, was zur Begünstigung von Ausscheidungsprozessen kupferreicher Phasen führt. So wurden kupferreiche Phasen entlang der

Martensitlattengrenzen beobachtet, die eine stabilisierende Wirkung auf die martensitische Matrix ausüben, indem sie die Vergrößerung der Martensitlatten unter Zeitstandbelastung reduzieren [68]. Zusätzlich wird berichtet, dass diese als  $\epsilon$ -Cu identifizierten Phasen als Nukleationsorte für die Laves-Phase dienen und so eine beschleunigte Laves-Phasenbildung unter Zeitstandsbeanspruchung bei 650 °C hervorrufen. Zusätzlich wird von Laves-Phasen unterschiedlicher Morphologie berichtet, was ebenfalls auf die Legierung mit Kupfer zurückgeführt wird [130]. Die Legierung des 9 % Cr-Stahls der Güte G115 mit 1 Gew.-% Kupfer soll einen positiven Effekt auf die Kriechfestigkeit und den Oxidationswiderstand bewirken [50].

#### *Neodym:*

Das Legierungselement Neodym gehört zu den seltenen Erden. Es existieren nur wenige unabhängige Untersuchungen zur Wirkungsweise von Neodym in 9 % Cr-Stählen. Forscher beschrieben jedoch, dass das Legierungselement der Unterdrückung von Schwefelseigerungen entlang der Korngrenzen dient und einen Einfluss auf die Kriechduktilität hat [56]. Untersuchungen zum Effekt von Neodym auf die Kriechduktilität von Werkstoffen der Güte 0.1C(9-11)Cr3W3CoVNbBN zeigten, dass durch ein Legieren mit Neodym wesentlich höhere Brucheinschnürungen erreicht werden [131]. Ein nennenswerter Beitrag zur Steigerung der Zeitstandfestigkeit wurde nicht beobachtet. Weder konnte eine Senkung der minimalen Kriechrate noch deutlich verbesserte Zeitstandfestigkeiten erreicht werden. Untersuchungen zum Einfluss von verschiedenen seltenen Erden auf die Kriecheigenschaften einer 9 % Cr-Schweißverbindung bei 650 °C ergaben, dass eine Steigerung der Kriechfestigkeiten durch das Legieren mit Neodym erreicht wird [122]. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass Neodym thermisch stabile Nitride ausbildet. Es wird vermutet, dass diese Neodymnitride zur Verbesserung der Zeitstandfestigkeiten beitragen, da sie durch die thermischen Zyklen eines Schweißprozesses kaum beeinflusst werden und so zur Stabilisierung des Gefüges beitragen [122]. In wie weit die nitridbildende Wirkung von Neodym Einfluss auf die Ausbildung von MX-Ausscheidungen hat, wird in der Literatur jedoch nicht beschrieben. Im Zusammenhang mit artgleichen Schweißverbindungen eines neodymhaltigen 9 % Cr-Stahls wird von der großen Affinität des Elements Neodym zu Sauerstoff gesprochen, was eine Senkung der Zähigkeit zur Folge hat [57]. Um eine ausreichende Zähigkeit des Schweißgutes zu gewährleisten, wird daher auf eine Legierung des Schweißzusatzes mit Neodym verzichtet.

Zusammenfassend ist zu erkennen, wie komplex die Einflüsse der Elemente auf das Eigenschaftsprofil sind. Die Kenntnis über die Wirkung der Legierungselemente und deren Wechselwirkung miteinander bildet die Grundlage für ein funktionierendes Legierungssystem. Legierungsgehalte müssen genau kontrolliert werden, da geringfügige Abweichungen zu signifikanten Eigenschaftsveränderungen führen können.

### 2.2.3 Besonderheiten des MARBN Konzepts

Die MARBN-Stähle zählen aktuell aufgrund der herausragenden Kriechfestigkeit zu den vielversprechendsten Neuentwicklungen der Gruppe der 9 % Cr-Stähle. Mit dem Ziel der Komponentenfertigung für hocheffiziente Kraftwerke steht die Skalierung dieser Stähle von kleinen Laborschmelzen zu Großschmelzen und ersten Demonstrationsbauteilen stark im Fokus von Forschung und Industrie [11, 12, 19, 34, 45]. Da diese Stahlgüte Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, wird das Legierungskonzept sowie die zugrundeliegenden Mechanismen zur Stabilisierung der Mikrostruktur im Detail vorgestellt.

Legierungstechnisch basiert das MARBN Konzept neben der Optimierung von Wolfram und Kobalt im Wesentlichen auf einer gezielten Legierung mit Bor und Stickstoff. Bor und Stickstoff führen zu einer Stabilisierung der martensitischen Struktur durch eine Kombination von fein verteilten MX-Ausscheidungen und vergrößerungsresistenten  $M_{23}C_6$ -Karbiden [35, 126]. Zunächst soll auf den Stabilisierungseffekt von Bor eingegangen werden.

Während der normalisierenden Wärmebehandlung reichert sich das Legierungselement Bor bevorzugt entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen an. Während der Anlassbehandlung bilden sich entlang dieser Korngrenzen  $M_{23}C_6$ -Karbide. Die an den Korngrenzen segregierten Boratome reichern sich bereits während des Nukleations- und Wachstumsprozesses der  $M_{23}C_6$ -Karbide in diesen Ausscheidungen an und bilden dadurch Karbide des Typs  $M_{23}(C, B)_6$ . Am Beispiel mehrerer 9-12 % Cr-Legierungen wiesen Liu et al. [132] mittels Atomsondenmessungen hohe Gehalte von 2 At.-% Bor in diesen Karbiden nach. Karbide, die sich im Inneren der Matrix befanden, zeigten wesentlich geringere Boranteile, was auf die bevorzugte Korngrenzsegregation von Bor zurückzuführen ist. Der Prozess der Boreinlagerung beginnt unmittelbar nach der Nukleation und endet mit dem nach wenigen Minuten abgeschlossenen Wachstum der Karbide [132]. Während der Zeitstandbeanspruchung wirkt der Effekt der Borstabilisierung von  $M_{23}C_6$ -Karbiden. Anhand der Abbildung 2.2.3.1 wird der wirksame Mechanismus erläutert. Unter Zeitstandbeanspruchung tritt eine diffusionskontrollierte Vergrößerung von Ausscheidungen (Ostwaldreifung) auf. Während dieses Prozesses kommt es zum Wachstum von Karbiden und zur simultanen Auflösung kleinerer Karbide. Geht ein solches Karbid durch den wirkenden Diffusionsstrom in Lösung, entstehen Leerstellen an der Grenzfläche dieser kleinen Karbide. Die diffusionskontrollierte Leerstellenwanderung führt zur Anlagerung der Leerstellen an die Grenzflächen der wachsenden Karbide. Durch die Anreicherung mit den in der Umgebung befindlichen Boratomen werden diese Leerstellen besetzt. Dieser Vorgang der Boranreicherung findet kontinuierlich während der Kriechbeanspruchung statt und wird als effektiver Prozess der Vergrößerungsbehinderung gesehen [19, 35, 126, 133]. Die Stabilisation der  $M_{23}C_6$ -Karbide und damit der martensitischen Mikrostruktur äußert sich in einem Anstieg der Zeitstandfestigkeit und einem Herabsetzen der minimalen Kriechrate.

Untersuchungen von Abe et al. [19, 126] identifizierten einen Borgehalt von etwa 139 ppm als optimal im Sinne der Zeitstandfestigkeit. Höhere Borgehalte führen zu keiner weiteren

Verbesserung der Zeitstandfestigkeit, was durch die Untersuchungen von Kondo et al. [134] belegt wurde. Ein Überlegieren mit Bor (180 ppm) führte in diesem Fall zur Ausbildung von Wolframboriden, die gelöste Anteile an Wolfram und Bor binden und die Zähigkeitseigenschaften beeinträchtigen [135, 136].

Bor hat darüber hinaus eine positive Wirkung auf die Ausbildung der Wärmeeinflusszone während des Schweißens, in dem es zur Unterdrückung der Feinkornzonenbildung beiträgt [9, 35, 137]. Die Mikrostruktur wird in diesem kritischen Bereich der Wärmeeinflusszone stabilisiert und ein Typ IV Versagen während der Zeitstandsbeanspruchung unterdrückt, was sich in einer erhöhten Kriechfestigkeit der Schweißverbindung äußert [9, 31, 35, 137].

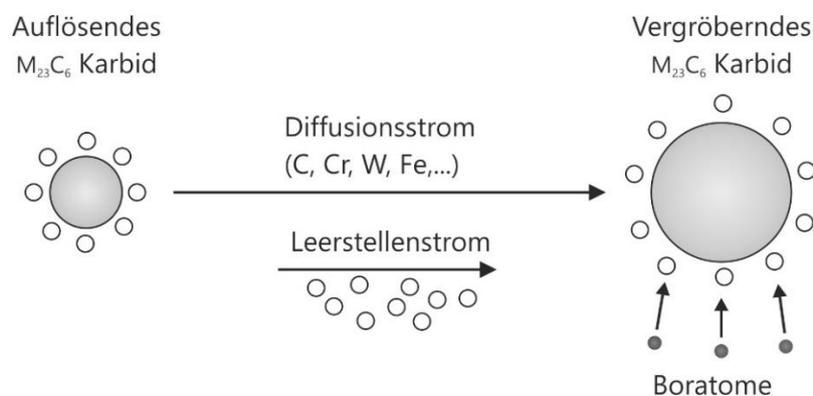


Abbildung 2.2.3.1: Schematische Darstellung der Stabilisierung von  $M_{23}C_6$ -Karbiden während des Prozesses der Ostwaldreife, nach [19].

Im weiteren Verlauf wird auf die Bedeutung von Stickstoff bei der Stabilisierung der MARBN Mikrostruktur eingegangen. Stickstoff leistet einen großen Beitrag zur Stabilisierung der Mikrostruktur, indem es die Bildung von fein verteilten MX Karbonitriden bewirkt [28, 35, 76]. Diese Wirkung ist stark abhängig vom Stickstoffanteil und dem Anteil an zulegiertem Bor. Untersuchungen zum Einfluss des Stickstoffgehaltes ergaben, dass mit dessen Erhöhung bis 79 ppm bei sonst identischer Legierungszusammensetzung die Zeitstandfestigkeit steigt [29]. Höhere Gehalte zeigten hingegen einen negativen Effekt hinsichtlich des Widerstands gegen Kriechen. Dies wurde auf die Bildung von Bornitriden zurückgeführt. Durch deren Existenz ist nicht mehr genug Bor und Stickstoff vorhanden, um eine effektive Stabilisierung der Mikrostruktur zu erzielen [19]. Untersuchungen von Sakuraya et al. [116] bei 9-11 % Cr-Stählen zeigen, dass Bor und Stickstoff nur in bestimmten Grenzen legiert werden dürfen, um die Ausbildung von unerwünschten Bornitriden zu vermeiden. Sakuraya et al. [116] formulieren eine Löslichkeitsgrenze, die durch folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$\log[\%B] = -2,45[\%N] - 6,81$$

Gl. 2.2.3.1

Die Gehalte an Bor und Stickstoff werden in Gew.-% angegeben und repräsentieren die maximal zulässigen Legierungsgehalte, bei denen beide Elemente in der Matrix gelöst vorliegen und eine Bornitridbildung unterdrückt wird. Abhängig vom gewählten Borgehalt ergeben sich demnach Legierungsgrenzen für Stickstoff und umgekehrt. Bspw. können für eine Borkonzentration von 139 ppm maximal 95 ppm Stickstoff in der Matrix gelöst werden, ohne dass sich Bornitride bilden [28]. Dieser empirische Zusammenhang bildet die Grundlage für ein funktionierendes MARBN-Legierungskonzept. Die Legierungsgrenzen für Bor und Stickstoff müssen präzise eingestellt werden. Andernfalls wird die stabilisierende Wirkung nicht vollständig ausgenutzt und die resultierenden Zeitstandeigenschaften werden negativ beeinflusst.

## **2.3 Thermische Zyklen und ihre Auswirkung auf das Gefüge**

Während der Verarbeitung und des Einsatzes von 9 % Cr-Stählen kommt es zwangsläufig durch Wärmehandlungs-, Schweiß- und Kriechprozesse zur Veränderung des Gefüges. Dieser Abschnitt geht auf die Folgen von thermischen Zyklen auf das Ausscheidungsgefüge, und die Phasenbildung von hochwarmfesten 9 % Cr-Stählen ein und beschreibt den Einfluss auf die Stabilität der Mikrostruktur.

### **2.3.1 Normalisieren und Anlassen**

Das Gefüge und die resultierenden Eigenschaften der 9 % Cr-Stähle werden maßgeblich durch die Qualitätswärmebehandlung beeinflusst. Konventionelle Wärmebehandlungen für diese Stahlgruppe bestehen aus einem Normalisieren und einem anschließenden Anlassen zur Erzeugung eines Vergütungsgefüges. Die Abbildung 2.3.1.1 zeigt den schematischen Verlauf einer Normalisierung sowie einer Anlassbehandlung. Die Normalisierung erfolgt über der  $A_{c3}$  Temperatur, um eine vollständige Umwandlung von Ferrit/Martensit zu Austenit zu erreichen. Sie dient der Auflösung von Ausscheidungen, der Verteilung von Elementen und der Einstellung von Korngrößen [26, 40, 138]. Die Normalisierung von 9 % Cr-Stählen wird üblicherweise in einem Temperaturbereich zwischen 1.020 °C und 1.150 °C durchgeführt [26]. Die Höhe der gewählten Normalisierungstemperatur entscheidet über stattfindende Prozesse wie Kornwachstum, Auflösung verschiedener Phasen oder Bildung von Deltaferrit. Hohe Normalisierungstemperaturen und lange Haltezeiten bewirken eine Vergrößerung des Kornes, was eine Verschlechterung der Materialeigenschaften mit sich führt [138, 139]. Zusätzlich kann es bei zu hohen Normalisierungstemperaturen zur Ausbildung von unerwünschtem Deltaferrit kommen, der die Materialeigenschaften negativ beeinflusst [138]. Zu niedrige Temperaturen führen hingegen dazu, dass einige Ausscheidungen nicht aufgelöst werden. Dies behindert zwar den Prozess des Kornwachstums durch das Fixieren der Korngrenzen mit nicht aufgelösten Ausscheidungen, allerdings sinkt auch der Anteil an in der Matrix gelösten

Legierungselementen. Dies beeinflusst wiederum die Ausscheidung von Sekundärphasen während einer Anlassbehandlung negativ [26].

Das Gefüge der 9 % Cr-Stähle besteht nach dem Normalisieren aus an Legierungselementen übersättigten, harten Martensit geringer Duktilität und Zähigkeit. Eine anschließende Anlassbehandlung unterhalb der  $A_{c1}$ -Temperatur wird durchgeführt, um zum einen das tetragonal verzerrte Gefüge zu entspannen und zum anderen Ausscheidungen zu erzeugen. Durch die Diffusion des zwangsgelösten Kohlenstoffs aus den Zwischengitterplätzen des Kristallgitters erfährt das Gefüge während des Anlassens eine Entspannung und gewinnt an Zähigkeit und Duktilität. Zusätzlich wird das martensitische Gefüge durch die Bildung von festigkeitsgebenden Ausscheidungen entlang ehemaliger Austenitkorngrenzen und Subkorngrenzen für den Hochtemperatureinsatz stabilisiert. 9 % Cr-Stähle werden typischerweise einer Anlassbehandlung zwischen 550 °C und 800 °C unterzogen [40, 139]. In der Praxis hat sich jedoch ein Hochtemperatur-Anlassen zwischen 730 °C und 780 °C etabliert [140]. Die Wahl geeigneter Anlassparameter beeinflusst das Gefüge und das Eigenschaftsprofil maßgeblich.

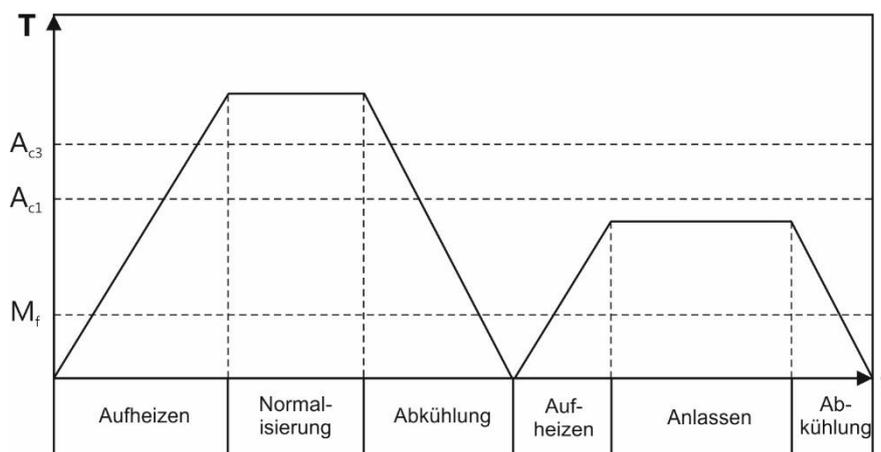


Abbildung 2.3.1.1: Schematischer Verlauf einer üblichen Wärmebehandlung von 9 % Cr-Stählen bestehend aus einer Normalisierung und einer Anlassbehandlung mit zwischenzeitlicher Abkühlung zur Martensitumwandlung.

Mehrere Autoren beschreiben die Wirkung unterschiedlicher Normalisierungs- und Anlassbehandlungen auf das Gefüge und die Eigenschaften von 9 % Cr-Stählen. Nachfolgend soll auf ausgewählte Erkenntnisse eingegangen werden.

Pandey et al. [74, 141] untersuchten unter Variation der Normalisierungs- und Anlassbedingungen die Eigenschafts- und Mikrostrukturentwicklung einer 9 % Cr-Legierung. Die Höhe der Normalisierungstemperatur hat maßgeblich Einfluss auf die Größe der Ausscheidungsphasen. So konnte in Bezug auf  $M_{23}C_6$ -Karbide beobachtet werden, dass eine

Erhöhung der Normalisierungstemperatur mit nachfolgender identischer Anlassbehandlung einen Abfall der Teilchengröße und des Teilchenabstands bis 1.100 °C zur Folge hat. Ab 1.150 °C wurde hingegen ein drastischer Anstieg der Größe und des Abstands der Ausscheidungsphasen verzeichnet, was einen nachteiligen Effekt auf die Kriecheigenschaften zur Folge hat [74]. Weiterhin wird beschrieben, dass  $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen, verglichen mit anderen Ausscheidungen, effektiver den Widerstand gegen Kriechen erhöhen, da sie ähnliche Dimensionen aufweisen wie die Breite der zu stabilisierenden Subkorngränze. Dies erschwert während der Kriechbelastung die Bewegung der Subkorngränzen über die Ausscheidungsteilchen hinweg.

Darüber hinaus wird erläutert, dass Partikelgrößen zwischen 100 und 200 nm einen wesentlich höheren Stabilisierungseffekt auf die Korngränzen ausüben. Der Ausscheidungszustand sollte demnach so eingestellt werden, dass sich die Partikelgrößen der betreffenden Phasen möglichst innerhalb dieses Bereichs befinden. Im Hinblick auf mechanisch technologische Eigenschaften konnte gezeigt werden, dass mit steigender Normalisierungstemperatur Härte und Zugfestigkeit zunehmen, die Zähigkeit jedoch abnimmt [74]. Yan et al. [48] belegten diesen Zusammenhang am Beispiel einer modernen 9 % Cr-Legierung. Sie führten dies auf den erhöhten Beitrag der Ausscheidungsverfestigung zurück, da mit steigender Normalisierungstemperatur niedrigere Teilchenabstände beobachtet wurden [48]. Ennis et al. [142] berichten zum Einfluss der Normalisierungsbedingungen auf mikrostrukturelle Parameter von einer Zunahme der Martensitlattenbreiten und ehemaligen Austenitkorngrößen mit Erhöhung der Normalisierungstemperatur.

Eine besondere Bedeutung hat die Wahl einer geeigneten Normalisierungstemperatur bei modernen bor- und stickstofflegierten 9 % Cr-Stählen. Bei exzessiver Legierung von Bor und Stickstoff oberhalb der Löslichkeitsgränze kommt es zur Bildung von unerwünschten Bornitriden [116]. Diese gilt es zu vermeiden oder mittels geeigneter Wärmebehandlung aufzulösen, da sie eine negative Wirkung auf die Zeitstandfestigkeit haben [9, 29, 35, 116, 129]. In ihrer Studie zur Entwicklung von Bornitriden in modernen 9 % Cr-Legierungen berichten Li et al. [129] über die thermische Stabilität von Bornitriden und die Möglichkeit diese durch Normalisierungsbehandlungen oberhalb von 1.100 °C zu reduzieren. Bereits nach einstündiger Normalisierung bei 1.150 °C konnte der Anteil und die Größe von Bornitriden signifikant reduziert werden. Abe et al. [143] zeigten ebenfalls, dass Temperaturen von 1.150 °C notwendig sind, um den effektiven Anteil an frei verfügbarem Bor in der Matrix möglichst hoch zu halten. Die Lösungstemperaturen für Bornitride sind zudem stark abhängig vom Bor-Stickstoff-Verhältnis [116, 129]. Im Fall von stark bor- und stickstoffhaltigen 9 % Cr-Stählen sind Normalisierungstemperaturen von 1.175 °C oder sogar 1.200 °C notwendig, um eine Mikrostruktur zu erzeugen, die weitgehend frei von Bornitriden ist [129].

Bezüglich der Variation der Anlassbedingungen führten Pandey et al. [141] ebenfalls Untersuchungen durch. Mit steigender Anlass temperatur von 650 °C auf 760 °C wurde eine Erhöhung der Anzahl an Ausscheidungsphasen ( $M_{23}C_6$ , MX) beobachtet. Eine weitere Erhöhung

der Anlass temperatur auf 1.000 °C führte zu einer signifikant veränderten Mikrostruktur bestehend aus einer weitgehend ausscheidungsfreien martensitischen Matrix. Dies wird auf die Überschreitung der Ac1-Temperatur und einer damit verbundenen teilweisen Austenitisierung in Zusammenhang gebracht. Der angelassene Zustand wies bei 760 °C die beste Kombination aus Zugfestigkeit, Härte, Zähigkeit und Duktilität auf [28]. Weitere Untersuchungen zur Variation von Anlassbedingungen zeigten prinzipiell ähnliche Ergebnisse. Mit steigender Anlass temperatur nimmt die Versetzungsdichte ab, während die Durchmesser von  $M_{23}C_6$ -Karbiden und MX-Ausscheidungen sowie die Breite der Subkorn Grenzen zunehmen. Dies äußert sich bei den beobachteten 9 % Cr-Legierungsvarianten in einer zunehmenden Zähigkeit und Duktilität bei sinkenden Härte- und Festigkeitskennwerten [47, 142, 144]. Neben der Optimierung der mechanisch technologischen Eigenschaften dient die Anlassbehandlung zur Einstellung einer optimalen Ausscheidungsstruktur. Die Anzahl, Größe und Verteilung von Ausscheidungen haben dabei einen großen Einfluss auf die Stabilisierung des Gefüges.

### 2.3.2 Schweißen

Die Beschaffenheit des Gefüges beeinflusst maßgeblich die Eigenschaften der hochwarmfesten martensitischen Stähle im Einsatz. Durch Schweißprozesse entstehen aufgrund der Aufschmelzung und Erstarrung des Werkstoffs im Vergleich zum einsatzoptimierten Grundwerkstoff komplexere Mikrostrukturen. Aufgrund der eingebrachten Wärme während des Schweißprozesses kommt es zur Ausbildung der Wärmeeinflusszone. Die Abbildung 2.3.2.1 zeigt schematisch deren ausgebildete Bereiche in Abhängigkeit der wirksamen Spitzentemperaturen.

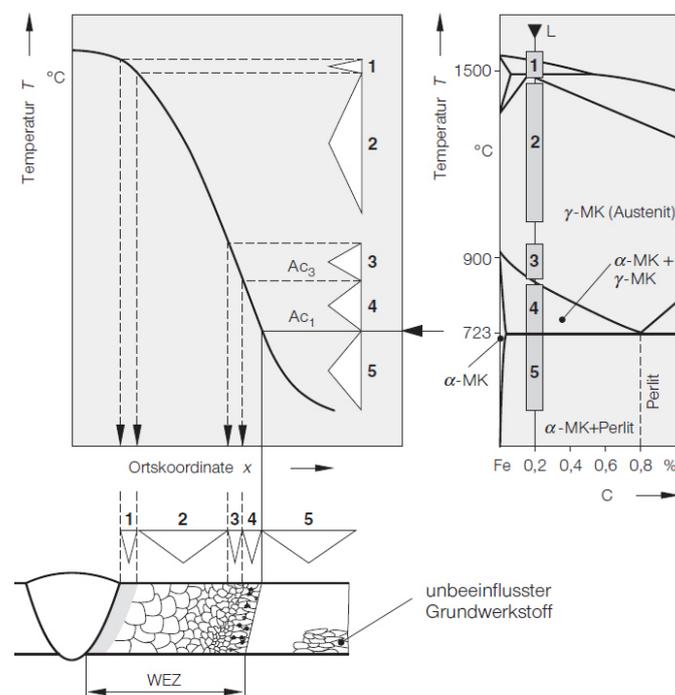


Abbildung 2.3.2.1: Schematische Darstellung der Gefügebereiche der Wärmeeinflusszone (WEZ) und deren temperaturseitige Zuordnung im Eisen-Kohlenstoff-Diagramm, aus [100].

Innerhalb der Wärmeeinflusszone wird unterschieden in Bereiche des Partiellen Schmelzens (1), Grobkornzone (2), Feinkornzone (3), Interkritische Zone (4) und angelassene Zone (5). Abhängig vom Grad der Wärmeeinbringung kommt es zu unterschiedlichen thermisch induzierten Effekten innerhalb der einzelnen Zonen. Hierzu zählen die partielle oder gänzliche Ausscheidungsauflösung, die Phasenumwandlung oder Vergrößerung von Ausscheidungsphasen.

Im Bereich der Grobkornzone kommt es aufgrund der hohen Spitzentemperatur, die weit über der Umwandlungstemperatur  $A_{c3}$  liegt, zur vollständigen Auflösung von Ausscheidungen [79]. Dies begünstigt das Kornwachstum und führt zur Ausbildung eines grobkörnigen Gefüges. Zusätzlich wird bei 9 % Cr-Stählen die Bildung von Deltaferrit in diesem Bereich der Wärmeeinflusszone beobachtet [9, 94, 95, 107].

Eine besondere Rolle für die Kriechfestigkeit von Schweißverbindungen hochwarmfester 9 % Cr-Stähle spielt der Bereich der Feinkornzone. Dieser wird bei vergleichsweise niedrigen Spitzentemperaturen bis 1100 °C knapp oberhalb von  $A_{c3}$  gebildet. Bei längeren Einsatzdauern kommt es zum sogenannten Typ-IV-Versagen, hervorgerufen durch thermisch induzierte mikrostrukturelle Veränderungen [145-147]. Innerhalb dieses Temperaturbereichs wirken Mechanismen der Austenitisierung und teilweisen Auflösung der stabilisierenden Ausscheidungsstruktur. Für die Kriechfestigkeit wichtige Teilchen wie  $M_{23}C_6$ -Karbide erfahren, abhängig von der wirkenden Spitzentemperatur, partielle Auflösungsprozesse. Yu et al. [148] ermittelten während der thermischen Simulation der Feinkornzone mit Hilfe von zeitaufgelöster in-situ-Röntgenbeugung, dass bei einer Spitzentemperatur von 950 °C ca. 50 % der  $M_{23}C_6$  aufgelöst werden, wohingegen eine vollständige Auflösung erst bei 1.050 °C verzeichnet wurde. Aufgrund der schnellen Abkühlung während des Schweißens können die gelösten Elemente wie Chrom und Kohlenstoff jedoch nicht weit diffundieren, was bei einer Wärmenachbehandlung zur Neuausscheidung an den gleichen Stellen führt. Die nichtaufgelösten Ausscheidungen werden durch den erneuten Anlassprozess stark vergrößert und es entsteht eine belegte scheinbare Korngrenze. Die neuen feinen Korngrenzen werden aufgrund der stattfindenden Austenitisierung erzeugt. Es entsteht ein komplexes Gefüge aus feinen Körnern überlagert mit ausscheidungsbelegten scheinbaren Korngrenzen, wie es in Abbildung 2.3.2.2 dargestellt ist. Dieser Prozess, der durch die Wärmenachbehandlung hervorgerufenen Vergrößerung, ist umso wirksamer je weniger Ausscheidungen während des Schweißprozesses aufgelöst werden. Dies wird in den Untersuchungen von Cerjak et al. [149] beschrieben. Eine thermische Simulation der Feinkornzone bei einer Spitzentemperatur von 920 °C zeigte hier keine signifikanten Auflösungserscheinungen der  $M_{23}C_6$ -Karbide. Cerjak et al. beschreiben, dass kaum Elemente wie Chrom und Kohlenstoff in diesem Bereich in Lösung gehen. Dies führt zur Ausbildung von kohlenstoffarmem Martensit während der Abkühlung, wodurch die Ausscheidung von neuen Karbiden während des anschließenden Anlassprozesses begrenzt ist. Stattdessen ist mit wesentlich wirksameren Vergrößerungseffekten und einer Überalterung der nichtaufgelösten Ausscheidungen zu rechnen. Dies führt wiederum zu einer Reduktion der Verstärkungswirkung von Ausscheidungen innerhalb dieses Bereichs [149].

Zusätzlich beobachteten Parker und Stratford [150] im Bereich der Feinkornzone starke Kriechdehnungen. Während des Kriechprozesses verfügen die weniger stabilisierten Korngrenzen über eine erhöhte Beweglichkeit, was in weiterer Folge zu Dehnungskonzentration und starker Kriechporenbildung führt.

Im Bereich der Feinkornzone kann es außerdem zur Ausbildung von unerwünschtem Deltaferrit kommen. Durch die Auflösung von Ausscheidungen, wie bspw.  $M_{23}C_6$ -Karbiden, liegen lokal erhöhte Konzentrationen der gelösten Elemente vor. Durch die hohe Kinetik des Schweißprozesses steht nicht genügend Zeit zur Verfügung die entstandenen Konzentrationsunterschiede auszugleichen. Die Existenz von ferritstabilisierenden Elementen, wie Chrom, Molybdän oder Wolfram führt zur Ausbildung von Deltaferrit bei niedrigeren Temperaturen als es im Gleichgewicht der Fall wäre. Mehrere Autoren berichten über derartige Effekte der vorzeitigen ausscheidungsinduzierten Deltaferritbildung [94, 95, 101].

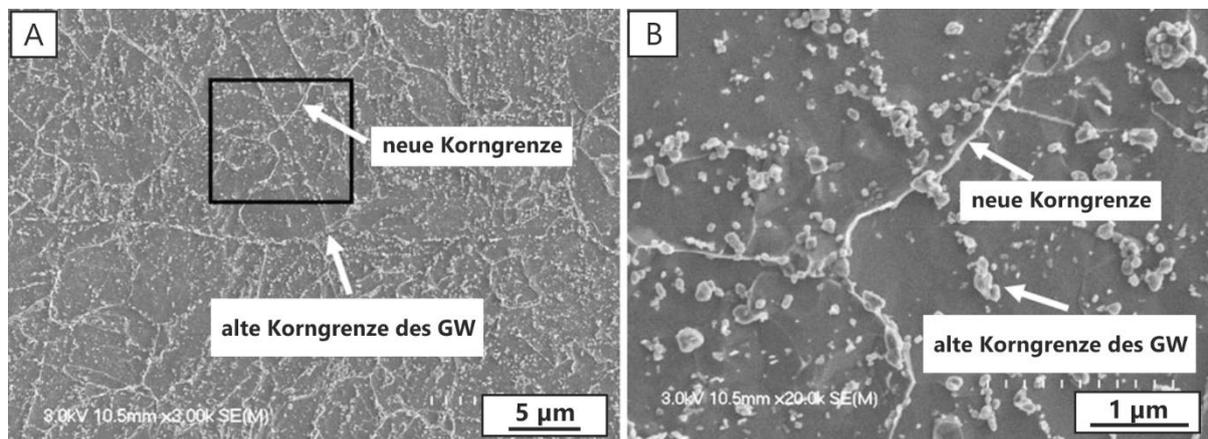


Abbildung 2.3.2.2: Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme im Bereich der Feinkornzone eines hochwarmfesten martensitischen Chromstahls (A) und deren Detailaufnahme (B), nach [147].

Die Interkritische Zone stellt den Bereich der Wärmeeinflusszone dar, in dem keine vollkommene Phasenumwandlung von Martensit zu Austenit stattfindet. Es erfolgt eine partielle Bildung von Austenit vorwiegend an ehemaligen Austenitkorngrenzen und Martensitlattengrenzen [35, 107]. Dieser wird nach erfolgter Abkühlung in neuen Martensit umgewandelt, welcher hart und spröde ist. Martensitische Bereiche, die nicht umgewandelt wurden, erfahren hingegen nur eine Anlassbehandlung [146].

Im Bereich der angelassenen Zone kommt es aufgrund der geringen wirksamen Temperaturen ( $<A_{c1}$ ) lediglich zur Erholung des martensitischen Gefüges und zur Vergrößerung von Ausscheidungen [35, 146]. Prozesse der Phasenumwandlung finden hier nicht statt.

Die Literatur zeigt, dass geringe Veränderungen der Spitzentemperaturen besonders im Bereich der Grob- und Feinkornzone zu stark variierenden Ausscheidungszuständen und

Mikrostrukturen führen. In der Gesamtheit betrachtet ist das Gefüge dieser Bereiche aufgrund der geringeren Anzahl an Ausscheidungen entlang der neu gebildeten Korngrenzen sowie der Ausbildung von Deltaferrit anfällig gegenüber Kriechbelastung. Eine im Einsatz befindliche Schweißverbindung der 9 % Cr-Stähle erfährt durch die beschriebenen Effekte in der Wärmeeinflusszone eine konzentriertere und schnellere Schädigung als der Grundwerkstoff.

### **2.3.3 Kriechvorgänge und Zeitstandbeanspruchung**

9 % Cr-Stähle unterliegen im Einsatz einer Zeitstandbeanspruchung, das heißt eine über lange Zeit wirksame, konstante Last bei erhöhter Temperatur. Diese Beanspruchung hat eine zeit- und temperaturabhängige irreversible Verformung zur Folge, die allgemein als Kriechen bezeichnet wird [22, 31, 151-153]. Die Grundlagen des Kriechens sollen im weiteren Verlauf kurz erläutert werden.

Kriechvorgänge setzen ab einer homologen Temperatur von ungefähr  $T > 0,4 T_s$  (mit  $T_s$  als Schmelztemperatur des Werkstoffs in K) ein [151]. Die Verformung läuft diffusionsgesteuert ab und wird als Funktion der Zeit in Form einer Kriechkurve dargestellt. Diese Kriechkurve hat einen charakteristischen Kurvenverlauf und lässt sich entsprechend der ablaufenden Mechanismen meist in drei Bereiche des primären, sekundären und tertiären Kriechens unterteilen. Abbildung 2.3.3.1 zeigt die Einteilung und den schematischen Verlauf einer Kriechkurve sowie die zeitlich eingeordneten Prozesse, die während einer Zeitstandbeanspruchung auftreten.

Der Bereich des primären Kriechens ist gekennzeichnet durch eine Reduktion der Kriechgeschwindigkeit durch dominierende Prozesse der Verfestigung [22, 31]. Es kommt zur Ausbildung einer stabilen Versetzungsstruktur. Dieser Bereich stellt den Übergang zum Bereich des sekundären Kriechens dar.

Im Bereich des sekundären Kriechens wirken Prozesse der Erholung wie Versetzungsklettern und Prozesse der Verfestigung wie die gegenseitige Behinderung oder der Aufstau von Versetzungen in einem dynamischen Gleichgewicht [24, 152, 153]. Dies äußert sich im Kurvenverlauf in einem konstanten Anstieg der Kriechdehnung. Es wird ein stationärer Zustand erreicht, der durch eine minimale Kriechrate gekennzeichnet ist. Dieser Bereich hat in der Anwendung eine besondere Bedeutung, da er bei entsprechend niedrigen praxisrelevanten Spannungen den größten Teil der Lebensdauer von Komponenten ausmacht [24]. Während des langzeitigen sekundären Kriechens kommt es bereits zur Ausbildung und dem Wachstum von Mikrokriechporen.

Ist ein Großteil der Lebensdauer erreicht, schließt sich der Bereich des tertiären Kriechens an. Während des tertiären Kriechens dominieren Prozesse der Entfestigung, was in einer deutlichen Zunahme der Kriechgeschwindigkeit resultiert. Dies beruht zum einen auf strukturmechanischen Prozessen, wie der dynamischen Erholung der Mikrostruktur und zum

anderen auf der Abnahme des tragenden Querschnitts durch verstärkte Makroporen- und Rissbildung [18, 24, 31]. Das Ende des Bereichs ist gekennzeichnet durch den Kriechbruch. Die Dauer, innerhalb der es bei einer bestimmten Prüfspannung und Temperatur zum Versagen kommt, wird als temperaturabhängige Zeitstandfestigkeit bezeichnet und ist ein wichtiges Kriterium zur Bemessung und Auslegung von Bauteilen im Hochtemperatureinsatz [22].

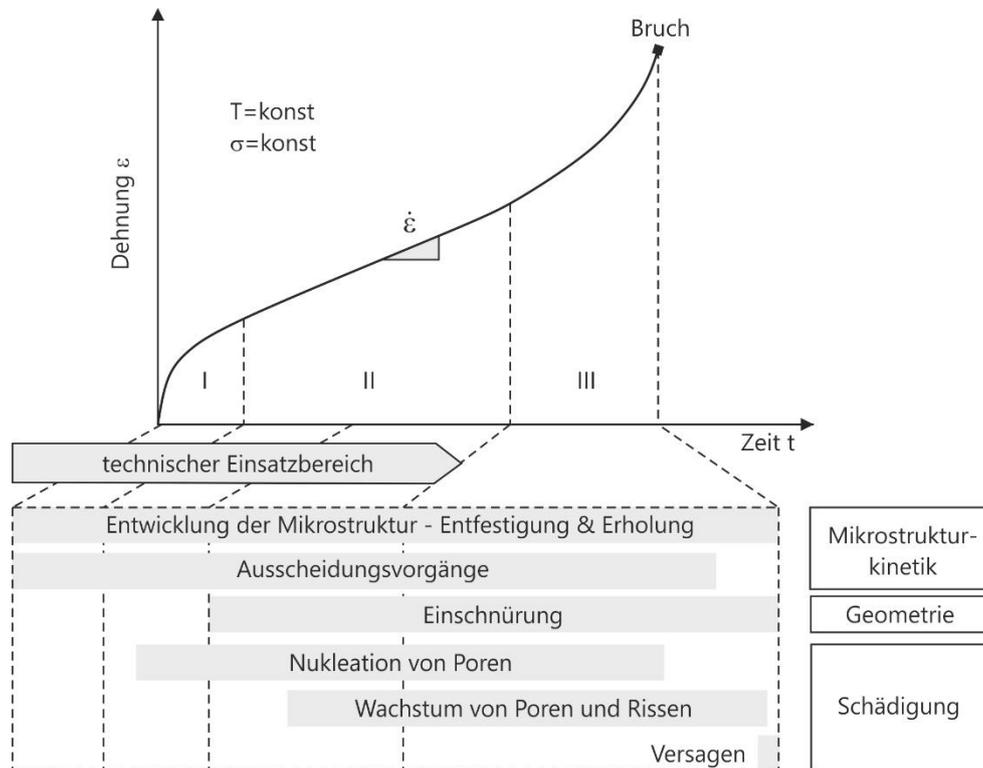


Abbildung 2.3.3.1: Schematischer Verlauf und Einteilung der Kriechkurve in Bereiche des primären (I), sekundären (II) und tertiären (III) Kriechens sowie zeitlich eingeordnete, wirksame Prozesse während der Zeitstandbeanspruchung, nach [154].

Eine hohe Versetzungsdichte, die martensitische Korn- und Subkornstruktur und eine Vielzahl fein verteilter Ausscheidungen wirken als effektive Hindernisse gegen die Versetzungsbewegung während des Kriechens und sind der Grund für die hohe Kriechfestigkeit der 9 % Cr-Stähle [24, 77, 155]. Während des Einsatzes unter Zeitstandbeanspruchung kommt es jedoch zu thermisch aktivierten Veränderungen des Gefüges, die eine destabilisierende Wirkung zur Folge haben und sich negativ auf den Kriechwiderstand auswirken. Abbildung 2.3.3.2 veranschaulicht die Gefügeentwicklung während der Zeitstandbeanspruchung unter Einbeziehung der hierbei wirkenden Prozesse Vergrößerung von Ausscheidungen, Neubildung und Auflösung von Ausscheidungen, sowie der Erholung der martensitischen Subkornstruktur. Diese Vorgänge laufen während der Zeitstandbeanspruchung weitgehend parallel ab und werden im weiteren Verlauf detailliert beschrieben.

Die Bildung neuer thermisch stabiler Ausscheidungen während der Zeitstandbeanspruchung im Gefüge der 9 % Cr-Stähle hat wesentlichen Einfluss auf das Zeitstandverhalten. Abhängig von der Dauer der Zeitstandbeanspruchung bildet sich zu Beginn die intermetallische Laves-Phase und unter langzeitiger Zeitstandbeanspruchung die Z-Phase aus. Die Ausbildung dieser beiden Phasen wird in 9 % Cr-Stählen prinzipiell als unerwünscht gesehen und wird oft mit einem Verlust der Kriechfestigkeit und -duktilität in Verbindung gebracht [31, 73, 85-87, 92]. Die Wirkung der Laves-Phase auf die Festigkeitsmechanismen wird dabei kontrovers diskutiert. Zum einen trägt sie zur Reduktion der Mischkristallhärtung durch Entzug der Elemente Wolfram und/oder Molybdän aus der Matrix bei. Zum anderen leistet sie einen Beitrag zur Ausscheidungsverfestigung. Die Nukleation der Laves-Phase findet bereits nach einigen hundert Stunden der Zeitstandbeanspruchung statt, gefolgt von einem starken Wachstum in den ersten 2.000 bis 10.000 h [73, 78, 82]. Aufgrund der großen Teilchendurchmesser wird der Beitrag zur Ausscheidungsverfestigung bei langzeitiger Zeitstandbeanspruchung als vernachlässigbar angesehen [78]. Die Ausbildung der Z-Phase findet erst nach langzeitiger Zeitstandbeanspruchung statt. So wird berichtet, dass in den 9 % Cr-Stählen der Güte P91 und P92 die Z-Phasen Bildung bei 650 °C erst nach 30.000 bis 40.000 h auftritt [156]. Der Bildungsmechanismus beruht auf der diffusionsgesteuerten Umwandlung von MX-Ausscheidungen. Dies führt zur deutlichen Reduzierung der Anzahl festigkeitsgebender MX-Ausscheidungen, was wiederum eine Destabilisierung der martensitischen Struktur verursacht. Die während des Kriechens wirksamen Prozesse der Erholung von Subkörnern und Martensitlatten werden entsprechend begünstigt [155]. Zusätzlich leistet diese Phase aufgrund der hohen Teilchengröße keinen nennenswerten Beitrag zur Ausscheidungsverfestigung [73]. Aus diesen Gründen wird die Bildung und das Wachstum der Z-Phase als Ursache für den Abfall der Zeitstandfestigkeit bei langzeitiger Kriechbeanspruchung gesehen [31, 73, 87, 155].

Einen der wichtigsten Entfestigungsmechanismen während der Zeitstandbeanspruchung warmfester Stähle stellt die Vergrößerung von Ausscheidungen dar [156]. Diese beruht auf dem Mechanismus der Ostwald-Reifung, bei der große Ausscheidungen auf Kosten von kleinen Ausscheidungen durch deren Auflösung wachsen [151, 152]. Die Triebkraft für diesen Mechanismus ist die Minimierung der Grenzflächenenthalpie. Bei gleichem Volumenanteil ist diese bei einer fein dispersen Verteilung von kleinen Ausscheidungen aufgrund des größeren Oberflächen/Volumenverhältnisses größer als bei wenigen großen Ausscheidungen. Ein resultierender Diffusionsstrom von kleinen zu großen Ausscheidungen, führt zur Auflösung der kleinen Ausscheidungen [151, 157]. In der Literatur existieren zahlreiche Untersuchungen, die über derartige Vergrößerungsprozesse von Ausscheidungen in 9 % Cr-Stählen berichten und diese als einen wesentlichen Grund für den Verlust der Kriechfestigkeit aufführen [72, 155, 157, 158]. Durch Prozesse der Vergrößerung erhöht sich der Abstand der Ausscheidungen, was zu einem Verlust der Ausscheidungsverfestigung führt. Gleichzeitig nimmt die Anzahl der Ausscheidungen, die der Stabilisierung der Korn- und Subkornstruktur dienen, ab. Zusätzlich ist zu erwähnen, dass Ausscheidungen an Korn- und Subkorn Grenzen wesentlich schneller

vergrößern als im Korninneren, was auf die erhöhte Diffusionsfähigkeit entlang der Korngrenzen zurückzuführen ist [16, 157].

Die Zeitstandbeanspruchung beeinflusst ebenfalls die Entwicklung der martensitischen Struktur und Substruktur. Es kommt zu Prozessen der Vergrößerung von Martensitlatten, dem Verschwinden von ehemaligen Austenitkorngrenzen sowie zu Wachstumsvorgängen von Subkörnern [73]. Ein Mechanismus, der wesentlich zur Entfestigung beiträgt, ist hierbei die Vergrößerung von Subkörnern. Subkorngrenzen sind bekannt dafür während des Kriechens effektive Hindernisse gegenüber der Versetzungsbewegung zu sein [73, 159]. Während der Zeitstandbeanspruchung kommt es zu Erholungsprozessen und zum Einbau beziehungsweise Ausbau von Versetzungen innerhalb der Subkorngrenze [154]. Die Triebkraft ist die Reduktion der gesamten Grenzflächenenergie, wodurch große Körner auf Kosten von kleinen Körnern wachsen. Durch die Vergrößerung von Subkörnern wird der Widerstand gegen Kriechen herabgesetzt, was sich in einer Erhöhung der Kriechrate um etwa eine Größenordnung äußert [4]. Das Wachstum von Subkörnern steht in engem Zusammenhang mit der Vergrößerung von Ausscheidungen. Bekanntermaßen stabilisieren Ausscheidungen die Subkornstruktur, durch die Fixierung der Subkorngrenzen und leisten somit einen Beitrag zur Kriechfestigkeitssteigerung [65, 67, 159]. So wird berichtet, dass eine karbidverstärkte Subkornstruktur die Kriechrate um mehrere Größenordnungen reduziert [73, 159]. Der Prozess der Ostwald-Reifung führt neben der Vergrößerung von Ausscheidungen zur Reduktion der Anzahl und der Erhöhung der Abstände von Ausscheidungen. Hierdurch wird der Pinneffekt auf die Subkorngrenzen reduziert und ein Wachstum der Subkörner während der Zeitstandbeanspruchung begünstigt [73, 151, 160]. Untersuchungen zur Entwicklung der martensitischen Subkornstruktur an 9 % Cr-Stählen quantifizieren das Wachstum der Subkörner während der Zeitstandbeanspruchung bei 650 °C. Besonders innerhalb der ersten 6.500 h ist ein starker Anstieg der Subkorngröße auf Werte im Bereich von etwa 1 µm bis 1,5 µm zu verzeichnen [65, 86, 158, 161]. Im Langzeitkriechversuch wird mit zunehmender Dauer eine Sättigung der Subkorngröße erreicht, die einen Wert von 2 µm nicht überschreitet [86].

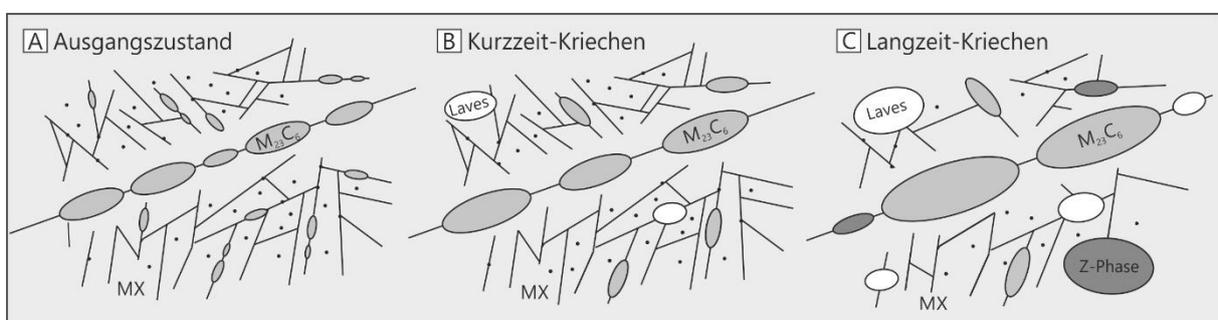


Abbildung 2.3.3.2: Schematische Darstellung der Gefügeentwicklung während der Zeitstandbeanspruchung unter Einbeziehung der Prozesse wie Vergrößerung von Ausscheidungen, Neubildung und Auflösung von Ausscheidungen, sowie der Erholung der martensitischen Subkornstruktur.

Weiterhin kommt es während der Zeitstandbelastung zur Senkung der Versetzungsdichte. Dies wird hervorgerufen durch Mechanismen der statischen und dynamischen Erholung von Versetzungen. Die freie Versetzungsdichte wird durch Annihilationsprozesse, wie Versetzungsklettern oder Aufeinandertreffen von Versetzungen unterschiedlicher Vorzeichen, reduziert [154]. Mehrere Autoren berichten in ihren Untersuchungen über einen signifikanten Rückgang der Versetzungsdichte während des Kriechvorgangs um 40 bis 50 % oder mehr bei teilweise kurzen Einsatzdauern [24, 158, 161-164]. So wurde anhand eines P92 bereits nach einer Zeitstandbelastung von 3.000 h ein starker Rückgang der Versetzungsdichte beobachtet [86]. Maruyama et al. [65] wiesen durch eine vergleichende Betrachtung von P91 und P92 einen schnelleren Rückgang der Versetzungsdichte während der Zeitstandbeanspruchung (650 °C/98 MPa) im Fall des P91 nach.

Anhand der beschriebenen wirksamen Vorgänge während der Zeitstandbeanspruchung ist zu erkennen, dass das Gefüge komplexen Veränderungen unterliegt. Die Zeitstandfestigkeit, als maßgebliches Auslegungskriterium der 9 % Cr-Stähle, hängt stark von der mikrostrukturellen Stabilität des Gefüges ab.

## **2.4 Entstehung und Einfluss von Mikroseigerungen**

Gefügebestandteile wie Ausscheidungen dienen der Stabilisierung der Mikrostruktur und können durch kontrollierte Wärmebehandlungen im thermodynamischen Gleichgewicht aufgelöst oder gezielt erzeugt werden. Auf diese Weise kann eine eigenschaftsoptimierte Mikrostruktur erzeugt werden. Während der Herstellung oder der Verarbeitung der Stähle kommt es jedoch durch Ungleichgewichtserstarrungen zur Bildung von unerwünschten Phasen, die das Eigenschaftsprofil negativ beeinflussen. Die sogenannten Mikroseigerungen, ihre Entstehung, Besonderheiten und Wirkung sind Gegenstand dieses Kapitels.

### **2.4.1 Dendritische Erstarrung**

Die Entstehung von Mikroseigerungen steht unmittelbar im Zusammenhang mit Erstarrungsphänomenen während der Stahlherstellung. So ist bekannt, dass Stähle im Allgemeinen in einer charakteristischen dendritischen Struktur erstarren [165] und Mikroseigerungen bei jedem technischen Gießverfahren mit dendritischer Mikrostruktur auftreten [166]. Als Dendrit wird die stängelige Kristallform beschrieben, die über mehrere ausgeprägte Wachstumsachsen verfügt [167]. Ein Dendrit besteht prinzipiell aus einem Hauptstamm (Primärarm) von dem in seitliche Richtung Seitenarme unterschiedlicher Hierarchie (Sekundär- und ggf. Tertiärarm) wachsen. Die Abbildung 2.4.1.1 A zeigt in der schematischen Darstellung das Wachstum einer dendritischen Erstarrungsfront. Grundsätzlich wachsen Dendriten entgegen des Wärmestroms und parallel mit gleicher kristallographischer Orientierung in eine bestimmte kristallografische Vorzugsrichtung. Mit fortschreitender Abkühlung ist die Erstarrung gekennzeichnet durch ein stetiges Wachstum der Dendritenarme

und einen Rückgang der Schmelze. Durch das Zusammenwachsen paralleler Dendriten berühren sich die Enden der Dendritenarme, was zur Ausbildung eines vollkommen geschlossenen Kristalls führt [168]. Die dabei entstehenden Korngrenzen beinhalten die Restschmelze, die während der Abkühlung an der Erstarrungsfront der Dendriten entsteht. Diese Korngrenzen besitzen entsprechend der Morphologie der zusammenwachsenden Dendritenarme eine charakteristische Form. Die Abbildung 2.4.1.1 B veranschaulicht diesen Vorgang anhand eines dendritisch erstarrten Realgefüges. Hervorgehoben sind die durch den Dendritenzusammenschluss entstandenen Korngrenzen und erstarrten Restschmelzebereiche.

Aufgrund der starken Symmetrie der Dendriten lassen sich einige charakteristische Merkmale identifizieren, welche maßgeblichen Einfluss auf die Ausprägung von Mikroseigerungen haben. Eines der wichtigsten Merkmale ist der primäre Dendritenarmabstand  $\lambda_1$ , da dieser eine Aussage über die Erstarrungsbedingungen, wie die Erstarrungszeit liefern kann. Die Sekundärarme eines Dendrits können mit Hilfe des sekundären Dendritenarmabstand  $\lambda_2$  beschrieben werden. Während der Erstarrung kommt es zu Prozessen der Vergrößerung des sekundären Dendritenarmabstands, da kleinste Sekundärarme wieder in Schmelze übergehen können. Benachbarte Arme haben so mehr Raum zum Wachsen [166]. Die Ausprägung von Mikroseigerungen steht in engem Zusammenhang mit der dendritischen Erstarrung.

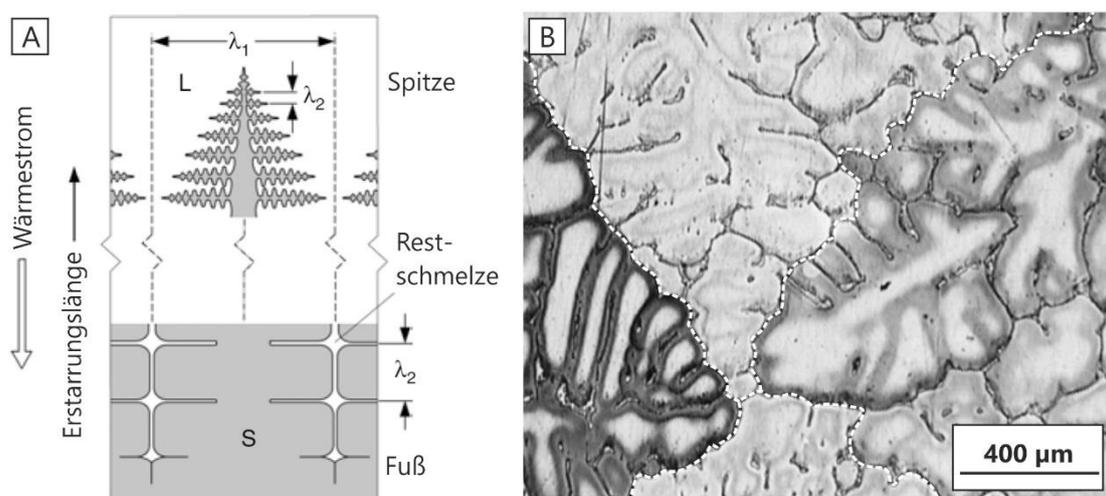


Abbildung 2.4.1.1: Schematische Darstellung der Dendritenbildung während der Erstarrung (A) und dendritisch erstarrtes Gefüge einer Aluminium-Kupfer-Gusslegierung (B), nach [168, 169].

## 2.4.2 Bildung von Mikroseigerungen

Eine Erstarrung aus dem schmelzflüssigen Zustand erfolgt nicht gleichgewichtsnah (unendlich langsam), sondern wesentlich schneller. Die hohen wirksamen Abkühlgeschwindigkeiten führen zu einem thermodynamischen und kinetischen Ungleichgewicht. Dieses bewirkt eine Störung des diffusionsgesteuerten Ausgleichs zwischen den gebildeten Mischkristallen und der

Restschmelze während des Erstarrungsvorgangs. Die Entstehung von Mikroseigerungen basiert maßgeblich auf dem Effekt der Solidusverschleppung [153]. Die Abbildung 2.4.2.1 veranschaulicht diesen Vorgang während der Abkühlung aus der Schmelze am Beispiel eines Zweistoffsystems.

Während der Abkühlung bilden sich in der Legierung L nach Unterschreiten der Liquiduslinie bei der Temperatur  $T_1$  Kristallkeime mit der Zusammensetzung  $\alpha_1$  aus. Im Fall einer unendlich langsamen Abkühlung würden die weiteren entstehenden Kristalle um diesen Keim ihre Zusammensetzung entlang der Soliduslinie ( $\alpha_1$ - $\alpha_2$ - $\alpha_3$ - $\alpha_4$ ) ändern. So hätten beispielsweise alle bei der Temperatur  $T_2$  ausgeschiedenen Kristalle die Zusammensetzung  $\alpha_2$ . Um dies zu gewährleisten, müssten die zuvor ausgeschiedenen Kristalle  $\alpha_1$  eine bestimmte Menge der Phase A abgeben und eine entsprechende Menge B aufnehmen. Dieser Konzentrationsausgleich entlang der Soliduslinie ist diffusionskontrolliert und bedarf entsprechender Zeit. Diese Zeit steht bei technischen Abkühlungen nicht mehr zur Verfügung. Aufgrund der schnellen Abkühlvorgänge findet ein unvollständiger Konzentrationsausgleich statt, bei dem die abgegebene Menge A und die aufgenommene Menge B wesentlich geringer sind, als es dem Gleichgewicht entspricht. Bei der Temperatur  $T_2$  kommt es zur Ausscheidung der Mischkristalle  $\alpha_2$  aus der Schmelze. Diese ordnen sich schichtförmig um den Kern  $\alpha_1$  an. Die mittlere Zusammensetzung der ausgeschiedenen Kristalle entspricht somit  $\alpha'_2$ . Im weiteren Verlauf der Abkühlung wird die Soliduslinie immer weiter nach unten verschoben, so dass bei der Temperatur  $T_3$  die Gesamtzusammensetzung der Kristalle  $\alpha'_3$  entspricht. Bei sehr langsamer Abkühlung wäre die Erstarrung bei der Temperatur  $T_3$  abgeschlossen. Eine technische Abkühlung führt jedoch in diesem Punkt gemäß des Hebelgesetzes zur Ausbildung einer Restschmelze  $S_3$ , welche weiter abkühlt. Diese Restschmelze nimmt nun Temperaturen unterhalb der Solidustemperatur des Gleichgewichtssystems an. Diese Erscheinung bezeichnet man als Solidusverschleppung [153].

Erst bei einer wesentlich tieferen Temperatur  $T_4$  kommt es zur Ausbildung der Kristalle  $\alpha_4$  mit einer vom Gleichgewicht abweichenden Zusammensetzung. Der Gehalt an B-Atomen ist aufgrund der Solidusverschleppung höher als in der ursprünglichen Schmelze. Dadurch nimmt die Gesamtheit der Mischkristalle eine Zusammensetzung  $\alpha'_4$  an. Diese ist also reicher an B-Atomen als die ursprüngliche Schmelze. Die Erstarrungsfront schiebt die angereicherte Restschmelzeschicht vor sich her bis eine vollständige Erstarrung stattfindet. Das Resultat sind schichtförmig aufgebaute Kristalle, deren B-Gehalt sich vom Kern bis zum Rand kontinuierlich ändert. Diesen Kristall bezeichnet man allgemein als Zonenmischkristall [139]. Durch das Zusammenwachsen von Dendriten während der Erstarrung entsteht ein vollständig geschlossener Kristall. Die Anreicherung der Dendritenzwischenräume mit Restschmelze führt zur Ausbildung von Mikroseigerungsphasen entlang der Grenzflächen der erstarrten Kristallite.



Untersuchungen an einer Aluminium-Kupfer-Legierung [169]. Das in der Teilabbildung B resultierende fein-dendritische Gefüge wurde mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 1,08 K/s erzeugt. Die in der BSE-Aufnahme kontrastreich erscheinenden Mikroseigerungen sind aufgrund der hohen Grenzflächenanzahl wesentlich zahlreicher vertreten, was auf die feinstrukturierte Morphologie der Dendriten zurückzuführen ist. Das in der Teilabbildung C dargestellte Gefüge, welches mit 0,04 K/s abgekühlt wurde, zeigt hingegen eine grob-dendritische Struktur. Durch die veränderte Erstarrungsmorphologie der Dendriten werden die Mikroseigerungsabstände entsprechend größer. Dies resultiert in einer weniger mikroseigerungsbelasteten Mikrostruktur, was durch Dehnavi et al. [169] zusätzlich rechnerisch belegt wurde.

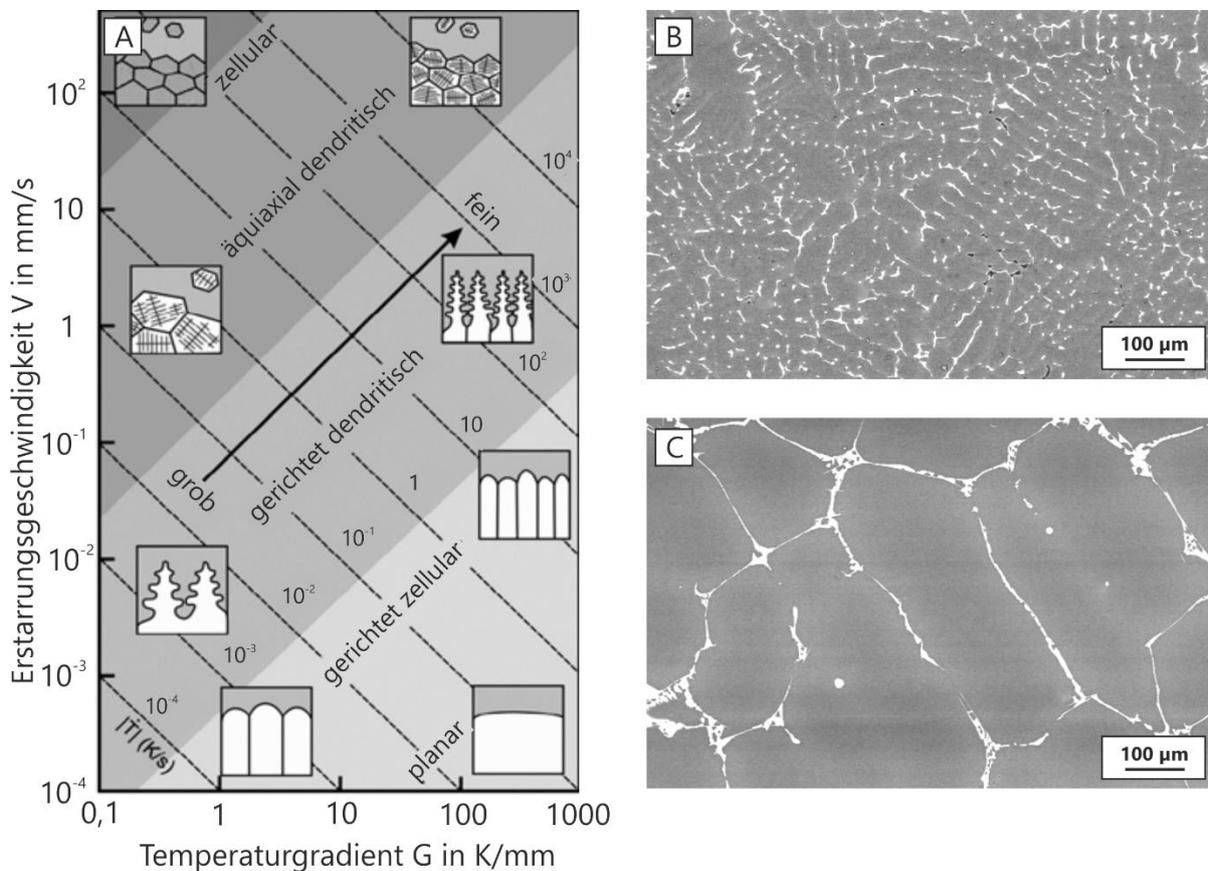


Abbildung 2.4.3.1: Schematische Zusammenfassung einphasiger Erstarrungsmorphologien (A), feindendritisches Erstarrungsgefüge (B) und grob-dendritisches Erstarrungsgefüge (C) einer Aluminium-Kupfer-Gusslegierung, nach [169-171].

Einen weiteren wesentlichen Einfluss auf die Ausprägung von Mikroseigerungen haben die beteiligten Legierungselemente. Unterschiedliche Legierungselemente verfügen über eine unterschiedlich starke Neigung, Mikroseigerungen auszubilden. Dieses Verhalten beruht zum einen auf den unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten  $D$  der Legierungselemente und zum

anderen auf den unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten  $k$  [172, 173]. Der Verteilungskoeffizient ist als das Verhältnis zwischen der Konzentration im erstarrten Festkörper  $C_S$  und der Konzentration der Schmelze an der Phasengrenze  $C_L$  definiert und beschreibt die Tendenz eines Elements zur Mikroseigerungsbildung [166, 168, 173, 174].

$$k = C_S/C_L \quad \text{Gl. 2.4.3.1}$$

Ergibt sich ein Wert für den Verteilungskoeffizienten von  $k \approx 1$ , verteilt sich das Legierungselement homogen. Verteilungskoeffizienten von  $k < 1$  und  $k > 1$  bedeuten eine starke Neigung zur Seigerung in interdendritischen Bereichen bzw. im Kern von Dendriten [151, 166]. Die Tabelle 2.4.3.1 zeigt in diesem Zusammenhang für einige Elemente die ermittelten Verteilungskoeffizienten. Aus der Zusammenstellung geht hervor, dass insbesondere Elemente wie Schwefel, Phosphor, Bor, Niob aber auch Wolfram und Chrom zur starken Seigerung neigen. Darüber hinaus besteht eine gegenseitige Beeinflussung der Legierungselemente in ihrer Tendenz zur Seigerung. Neodym behindert bspw. die Seigerung von Schwefel in 9% Cr-Stählen [56, 57]. Die verringernde Wirkung von Kobalt auf das Seigerungsverhalten der Legierungselemente wurde in den Untersuchungen von [175] am Beispiel einer Nickelbasis-Superlegierung beschrieben. Chrom hingegen führte zu einem gegenteiligen Effekt und Ruthenium zu einer verstärkten Seigerung von Rhenium [175]. Die ermittelten Verteilungskoeffizienten sind abhängig vom Legierungssystem und der Höhe der Legierungskonzentrationen, wodurch es zu Schwankungen kommen kann. Multikomponentensysteme verhalten sich immer anders als einfache Binärsysteme.

Tabelle 2.4.3.1: Zusammenfassung ermittelter Verteilungskoeffizienten ausgewählter Legierungselemente.

S	P	C	Nb	N	Ti	Si	Mn	W	Co	Re	Mo	Ni	Ta	Cr	Al	B	Quelle
0,02	0,11	0,3	0,2	0,4	0,3	0,6	0,7	-	-	-	0,6	0,8	-	0,8	0,8	-	[174]
-	-	-	0,4	-	0,8	-	-	1,6	1,1	2	0,7	1	0,8	0,5	0,9	-	[151]
-	-	-	0,8		0,5	-	-	1,6	1,1	1,7	1,2	-	0,7	1,1	0,8	-	[176]
0,06	0,15	-	-	2,0	0,04	1,7	0,7	0,2	1,2	-	0,4	1,4	-	0,5	-	0,06	[177]

Betrachtet man die Diffusionsfähigkeit von Legierungselementen in den Phasen Austenit und Ferrit ergeben sich ebenfalls phasenabhängige Unterschiede in der Tendenz zur Mikroseigerungsbildung. Die Diffusionskoeffizienten vieler Legierungselemente sind wesentlich höher in der ferritischen Phase als in der austenitischen Phase [172, 178]. Das bedeutet, dass die Mikroseigerungsbildung in Stählen, die aus der Schmelze austenitisch

erstarren, wesentlich ausgeprägter ist als bei Stählen, die aus der Schmelze ferritisch erstarren. Mikroseigerungen in hochwarmfesten austenitischen Stählen sind in der Praxis ein bekanntes Problem [151]. Mit dem Ziel der Reduzierung von Mikroseigerungen wird intensiv an der Optimierung von Abkühlbedingungen während der Erstarrung, dem Einfluss von Legierungselementen und der Entwicklung von Schweißprozeduren geforscht [179-181].

Hinsichtlich der Mikroseigerungsbildung soll nochmals betont werden, dass die Diffusionsfähigkeit der Legierungselemente immer im Zusammenhang mit den jeweiligen Verteilungskoeffizienten gesehen werden muss. So zeigen interstitielle Legierungselemente geringerer Größe, wie Kohlenstoff, Bor und Stickstoff eine gute Diffusionsfähigkeit im Stahl, jedoch kann ein hoher Verteilungskoeffizient zu derart starken Mikroseigerungen führen, die vergleichbar sind mit denen der substitutionellen Legierungselemente mit höheren Atomradien und geringeren Verteilungskoeffizienten [172].

#### **2.4.4 Mikroseigerungen in 9 % Cr-Stählen und deren Einfluss**

Mikroseigerungen führen zu einer Reihe unerwünschter Eigenschaften auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene. Die Tabelle 2.4.4.1 fasst diese Einflüsse zusammen. Da es sich bei Mikroseigerungen um Ungleichgewichtsphasen handelt, wirken sie auf die optimierten Legierungskonzepte zumeist negativ. Wichtige Legierungselemente, welche einem funktionierenden Legierungskonzept zur Verfügung stehen müssen, werden durch die Mikroseigerungen gebunden. Dadurch stehen effektive Anteile an Legierungselementen nicht mehr im gewünschten Maße zur Verfügung. Wichtige Festigkeitsmechanismen, wie die Ausscheidungs- und Mischkristallverfestigung können durch Mikroseigerungen negativ beeinflusst werden. Dies äußert sich in reduzierten statischen, dynamischen und zeitbezogenen Festigkeitskennwerten. Die meist grobe und spröde Erscheinung dieser Phasen führt zur Verschlechterung von Duktilität und Zähigkeit. Durch die hohe thermische Stabilität der Mikroseigerungen, fällt es schwer diese während einer Wärmebehandlung aufzulösen und darin gebundene Elemente in der Matrix zu lösen. Mikroseigerungen, die thermisch stabil sind, führen während einer Normalisierung zur Behinderung des Kornwachstums, da die Korngrenzen durch den Pinneffekt fixiert werden.

Tabelle 2.4.4.1: Beeinflussung der Eigenschaften metallischer Werkstoffe auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene durch Mikroseigerungen [139].

Mikrobereich	Makrobereich
Beeinflussung des Kornwachstums	Verschlechterung des Umformverhaltens
Veränderung der Umwandlungstemperatur	Verschlechterung der Festigkeit (statisch, zyklisch, zeitbezogen)
Beeinflussung des Aufschmelzverhaltens	Unterschiedliche Verformbarkeit des Werkstoffs in Längs- und Querrichtung
Verschlechterung des Korrosionsverhaltens	Veränderung des thermischen Ausdehnungsverhaltens
Beeinflussung der Festigkeitsmechanismen	Veränderung der Zerspanungseigenschaften

In der Literatur wird im Bereich der 9 % Cr-Stähle wenig über den Einfluss von Mikroseigerungen auf das Werkstoffverhalten berichtet. Einzelne Autoren beschreiben lediglich die Existenz von Phasen, die sich aufgrund abweichender Morphologien und chemischer Zusammensetzung nicht in die typischen Gleichgewichtsphasen einordnen lassen. Die Abbildung 2.4.4.1 A bis D zeigt in diesem Zusammenhang elektronenmikroskopische Aufnahmen dieser Phasen, die in unterschiedlichen 9 % Cr-Stählen durch verschiedene Autoren identifiziert wurden [23, 76, 182].

So beobachtet Sonderegger [23] im Gefüge eines CB8 zwei unterschiedliche Mikroseigerungsphasen. Er beschreibt eine dieser Phasen, die nach erfolgter Qualitätswärmebehandlung (1.100°C/8h + 730°C/10h + 730°C/12h + 730°C/14h) im Stahl aufzufinden waren, als schlierenförmige Ausscheidung mehrerer Mikrometer Größe. Sie sind vorrangig an ehemaligen Austenitkorgrenzen anzufinden und wurden als molybdänhaltige Boride des Typs  $M_3B_2$  identifiziert (siehe Abbildung 2.4.4.1 A). In der Umgebung dieser Phasen wurden verstärkt Poren festgestellt. Zusätzlich dazu beschreibt Sonderegger die Existenz einer stark chromhaltigen Phase im Zustand direkt nach dem Abguss, die sowohl kettenförmig aneinandergereiht als auch gehäuft im Bereich von Seigerungszone anzufinden ist (siehe Abbildung 2.4.4.1 B) [23]. EDX-Messungen an diesen Phasen zeigen, dass der Chromgehalt näherungsweise das 6-fache des Molybdängehalts beträgt und wesentlich höher liegt als es bei den identifizierten Boriden der Fall ist.

Rojas et al. [76] berichten ebenfalls von einigen Ungleichgewichtsphasen in der Matrix eines mit Titan, Kobalt und Wolfram modifizierten 9 % Cr-Stahls der Güte P92. Innerhalb dieser Arbeit wird beschrieben, dass es sich hierbei vermutlich um wolframhaltige Boride handelt, die während der Wärmebehandlung nicht vollständig aufgelöst werden konnten (vgl. Abbildung 2.4.4.1 C). Diese Beobachtungen verdeutlichen die Temperaturstabilität der Mikroseigerungen,

da diese trotz der Warmumformung bei 1.150 °C und anschließender halbstündiger Normalisierung bei 1.080 °C im Gefüge des 9 % Cr-Stahls verbleiben.

Detaillierte Untersuchungen hinsichtlich der Charakterisierung derartiger Boride wurden von Fedorova et al. [182] am Beispiel eines modifizierten 9 % Cr-Stahls der Güte MARBN vorgenommen. Innerhalb der Mikrostruktur wurden nach erfolgter Qualitätswärmebehandlung gleichmäßig verteilte Boride entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen identifiziert, die im BSE-Bild der Abbildung 2.4.4.1 D kontrastreich erscheinen. Mit Hilfe von Elementanalysen unter Nutzung einer Atomsonde und energiedispersiver Röntgenspektroskopie ermittelten Fedorova et al. die Atomgehalte von Bor, Chrom, Molybdän, Eisen, Vanadium, Niob und Kohlenstoff in den Ungleichgewichtsphasen [182]. Hohe Gehalte von 36,1 At.-% Chrom, 33,0 At.-% Bor und 5,2 At.-% Molybdän sowie geringe Anteile von 2,3 At.-% Vanadium und 0,07 At.-% Niob wurden festgestellt (in Gewichtsprozent: 46,2 % Chrom, 8,8 % Bor, 12,3 % Mo, 2,8 % Vanadium, 0,16 % Niob). Auf Basis der ermittelten chemischen Zusammensetzung, begleitenden thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen, sowie Literaturdaten schlussfolgerten sie, dass es sich um Boride des Typs  $M_2B$  handelt.

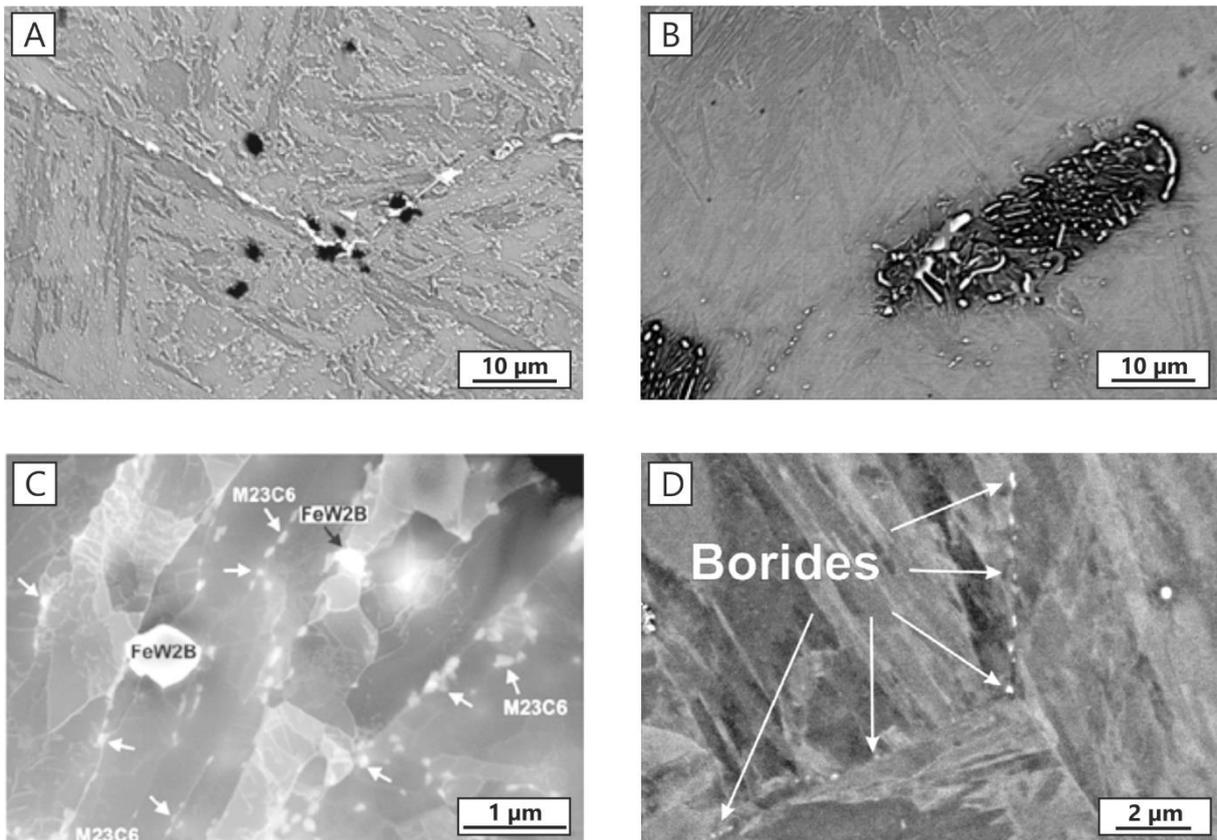


Abbildung 2.4.4.1: Zusammenstellung von elektronenmikroskopischen Gefügebildern der in der Literatur beobachteten Ungleichgewichtsphasen eines CB8 nach der Qualitätswärmebehandlung (A) und direkt nach dem Guss (B), eines Ti-Co modifizierten P92 (C) und einer B-, N-optimierten 9 % Cr-Legierung (D), nach [23] (A und B), [76] (C) und [182] (D).

Dimmler [22] beobachtet in seiner Arbeit zur Quantifizierung der Zeitstandfestigkeit von 9-12 % Cr-Stählen ebenfalls regelmäßig auftretende Ungleichgewichtsphasen im Gefüge einer 9 % Cr-Testlegierung der Güte CB9. Diese Güte basiert auf dem Legierungsprinzip des CB8 unter Erhöhung des Kobaltgehaltes auf 6 Gew.-%. Die Abbildung 2.4.4.2 A zeigt die als gitternetzähnlich beschriebenen Ausscheidungen in der rasterelektronenmikroskopischen Gefügeaufnahme. Elementanalysen belegen erhöhte Gehalte an Chrom, Molybdän, Niob und Vanadium in diesen Phasen. Die Existenz dieser Phasen wird nach Dimmler auf die seigerungsbedingte Anreicherung der Restschmelze mit Molybdän und Niob in Verbindung gebracht [22]. Diese Legierung wurde anschließend einer Zeitstandprüfung bei 650 °C und unterschiedlichen Spannungen unterzogen. Eine Charakterisierung der Proben nach der Zeitstandbeanspruchung zeigt regelmäßig auftretende Kriechporen im Bereich der Mikroseigerungen. Die Abbildung 2.4.4.2 B zeigt exemplarisch die Schädigung im Bereich der Mikroseigerungen nach dem Zeitstandversuch bei 105 MPa und einer Bruchdauer von 3.436 h des CB9. Deutlich zu erkennen sind die Poren entlang der Grenzfläche der Mikroseigerungen zur Matrix. Diese scheinen unter Zeitstandbelastung besonders anfällig für eine Schädigung zu sein und dienen als Nukleationsort für Porenbildung.

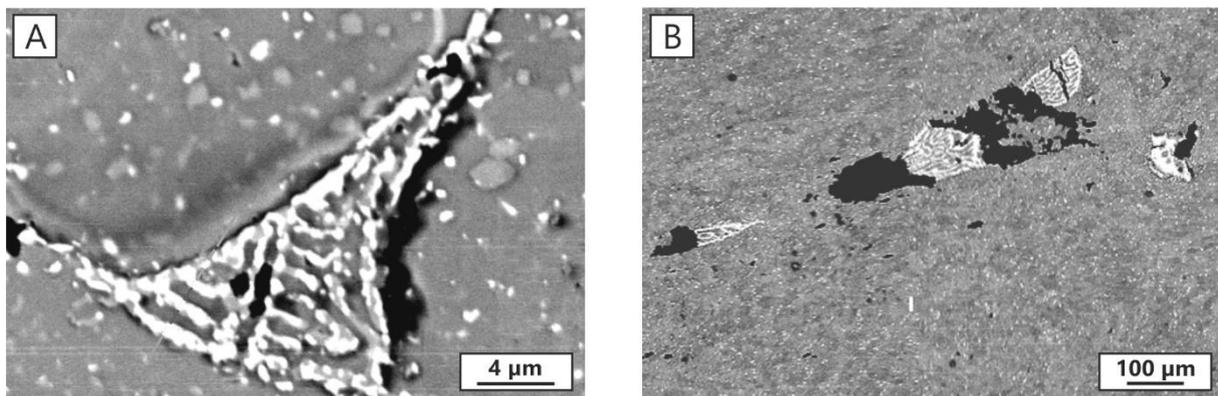


Abbildung 2.4.4.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Mikroseigerungen im Gefüge eines 9 % Cr-Stahls CB9 (A) und Porenbildung nach Zeitstandbelastung bei 650 °C, 105 MPa und einer Bruchzeit von 3.436 h, nach [22].

Zusammenfassend lässt sich auf Basis der Literaturrecherche erkennen, dass einige wenige Autoren über die Existenz von Mikroseigerungen berichten. Jedoch liegt der Fokus dieser Arbeiten meist auf anderen Themengebieten der 9 % Cr-Stähle, weshalb die Einflüsse der Mikroseigerungen auf das Werkstoffverhalten nicht näher untersucht werden. Aus der Literaturrecherche wird jedoch ersichtlich, dass es sich bei den beschriebenen Phasen meist um Boride handelt. Einige Autoren berichten über die Existenz von wichtigen Legierungselementen wie Chrom, Molybdän, Vanadium oder Niob in den beobachteten Mikroseigerungen. Zusätzlich zeigte sich, dass es unter Zeitstandbeanspruchung zur starken Kriechschädigung im Bereich der Mikroseigerungen kommt.

### 3 Inhalt und Zielsetzung

Diese Arbeit soll einen Beitrag zum Verständnis der mikrostrukturellen und eigenschaftsbezogenen Wirkung von Mikroseigerungen im Gefüge von hochwarmfesten 9 % Cr-Stählen der Güte MARBN leisten. Inhaltlich liegt das Hauptaugenmerk auf der Charakterisierung und Beschreibung der Wirkung von Mikroseigerungen auf die Gefügeentwicklung und auf die mittelfristigen Zeitstandeigenschaften von drei unterschiedlichen MARBN-Chargen im inhomogenen Ausgangszustand und im homogenisierten Zustand. Eine umfassende Charakterisierung der Ausgangszustände bildet hierbei den Ausgangspunkt und eine wichtige Grundlage zum Verständnis des Werkstoffverhaltens während des Einsatzes und der Verarbeitung. Um die Wirkung der mikroseigerungsbehafteten Gefüge auf das Werkstoffverhalten untersuchen zu können, werden die MARBN-Güten typischen, während der Verarbeitung und des Einsatzes wirkenden Einflussgrößen wie Wärmebehandlungszyklen, Schweißzyklen und Zeitstandsbeanspruchungen ausgesetzt. Durch eine anschließende Charakterisierung der erzeugten Zustände und zeitstandsbeanspruchten Proben auf qualitativer und quantitativer Ebene sollen dabei wichtige Erkenntnisse über die Gefügeausbildung und den Einfluss von Mikroseigerungen gewonnen werden. Hierbei soll insbesondere die Rolle der Mikroseigerungen in Bezug auf die ermittelten Eigenschaften und die resultierenden Gefüge diskutiert werden. Ein weiterer wesentlicher Inhaltspunkt ist die Entwicklung eines theoretischen Konzepts zur Homogenisierung der mikroseigerungsbehafteten MARBN-Chargen unter Berücksichtigung gewonnener mikrostruktureller Erkenntnisse sowie chargenabhängiger und legierungstypischer Randbedingungen. Für die Umsetzung des Homogenisierungskonzeptes wird ein iterativer, experimentellbasierter Ansatz verfolgt. Das Potential der Homogenisierungsbehandlungen soll anhand äquivalenter Untersuchungen bezüglich des Verhaltens nach thermo-physikalischer Schweißsimulation und Zeitstandsbeanspruchung aufgezeigt werden. Durch eine vergleichende Evaluierung der Ergebnisse mit den Ausgangszuständen soll auf die mikrostrukturelle Wirksamkeit der Homogenisierung eingegangen werden können. Inhaltlich können folgende Arbeitshypothesen formuliert werden, welche durch die systematischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit überprüft werden sollen:

- 1) Eine genaue Kenntnis über die Ausprägung der Mikroseigerungen erlaubt eine korrelative Beurteilung des Werkstoffverhaltens mit dem Gefüge, sowie die Entwicklung geeigneter Homogenisierungsbehandlungen.
- 2) Mikroseigerungen leisten einen Beitrag zur Schädigung während der Zeitstandsbeanspruchung.
- 3) Mikroseigerungen beeinflussen die Ausbildung von Wärmeeinflusszonen- und Grundwerkstoffgefügen nach einem Schweiß- oder Wärmebehandlungszyklus.
- 4) Die Homogenisierungsbehandlungen haben eine positive Wirkung auf die Gefüge und die Zeitstandeigenschaften der MARBN-Güten

## 4 Experimentelles

Dieses Kapitel dient der Beschreibung der durchgeführten Experimente und Versuchsmethodik, sowie der untersuchten Werkstoffe. Es wird auf die unterschiedlichen verwendeten Methoden der Charakterisierung, wie die Zeitstandprüfung und Mikrostrukturanalyse zur qualitativen und quantitativen Beschreibung der Mikroseigerungen eingegangen. Weiterhin werden die verwendeten Methoden der thermodynamischen und thermo-physikalischen Simulation sowie der konventionellen Wärmebehandlung vorgestellt. Zunächst wird auf die generelle Vorgehensweise in dieser Arbeit eingegangen.

### 4.1 Vorgehensweise

Die Inhalte dieser Arbeit lassen sich im Wesentlichen in vier Hauptarbeitspunkte gliedern, die sechs Teilarbeitspunkte umfassen. Die Abbildung 4.1.1 veranschaulicht die Vorgehensweise schematisch sowie die Inhalte und entsprechende experimentelle Untersuchungen. Innerhalb des ersten Arbeitspunktes erfolgt mit Hilfe unterschiedlicher mikroskopischer Methoden eine Charakterisierung der Ausgangszustände der Werkstoffe. Hierbei steht die Charakterisierung der Mikroseigerungen hinsichtlich Phasenart, -größe, -flächenanteil, -dichte, und chemischer Zusammensetzung im Mittelpunkt der Untersuchungen. Zusätzlich wird ein Vergleich der drei Werkstoffchargen bezogen auf die vorhandenen Mikroseigerungen vorgenommen.

Der zweite Arbeitspunkt umfasst die Untersuchung der Einflussgrößen, die während der Verarbeitung und des Einsatzes wirksam werden in drei separaten Teilen. Neben dem Zeitstandverhalten werden hier Einflüsse von Schweiß- und Wärmebehandlungsvorgängen untersucht. Der Fokus liegt auf den Auswirkungen der wirksamen Schweißzyklen, unterschiedlicher Wärmebehandlungen und der Zeitstandbelastung auf die mikrostrukturelle Entwicklung der Mikroseigerungen sowie deren Einfluss. Wesentliche Experimente und Untersuchungsmethoden sind die thermo-physikalische Simulation, Zeitstandprüfung sowie Mikrostrukturanalyse zur Beurteilung der Einflüsse.

Basierend auf den Untersuchungen zum Einfluss von Schweißzyklen, Wärmebehandlungen und Zeitstandbelastung auf die Entwicklung der Mikroseigerungen wird im dritten Arbeitspunkt dieser Arbeit auf die Entwicklung einer Homogenisierungsbehandlung eingegangen. Die experimentell ermittelten Resultate der Einflussgrößen, legierungstypische Effekte, sowie zusätzliche thermodynamische Simulationen bilden die Basis für das Verständnis des Verhaltens von Mikroseigerungen. Auf dieser Grundlage wird ein geeignetes Konzept zur Gefügehomoenisierung der Werkstoffe unter Berücksichtigung der entsprechenden Randbedingungen entwickelt. Der Umsetzung dient zunächst die thermo-physikalische Simulation der Zeit-Temperaturzyklen im Labormaßstab. Nach der chargenabhängigen Entwicklung erfolgt eine Übertragung der Homogenisierung auf Bauteilmaßstab unter Nutzung des konventionellen Wärmebehandlungsofens.

Im letzten Arbeitspunkt der Arbeit werden die Auswirkungen der Homogenisierung untersucht. Ziel ist es, eine Aussage über die Wirksamkeit der Homogenisierung zu treffen durch den Vergleich des Werkstoffverhaltens der mikroseigerungsbehafteten Ausgangszustände und der homogenisierten Zustände. Die Untersuchungen beinhalten die Charakterisierung der Mikrostruktur nach der Homogenisierung und anschließender erneuter Schweißzyklen-simulation sowie die Prüfung des Zeitstandverhaltens im homogenen Zustand. Zusätzlich wird der Effekt der Homogenisierung hinsichtlich der Elementverteilung mit Hilfe von thermodynamischer Simulation unter Berücksichtigung der Chargenabhängigkeit und im Vergleich zur konventionellen Wärmebehandlung beschrieben.

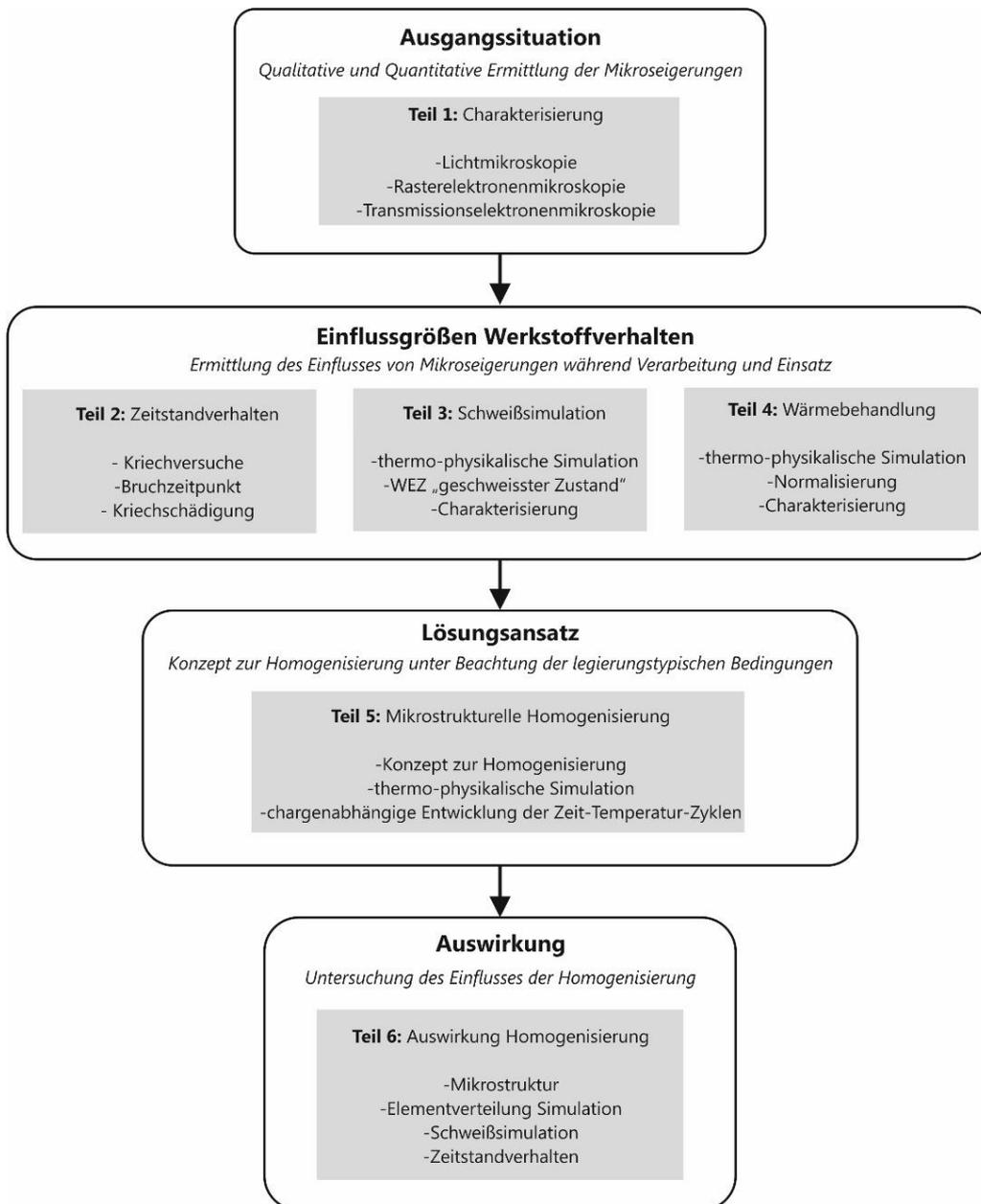


Abbildung 4.1.1: Schema zur Übersicht der Vorgehensweise und entsprechend durchgeführte Untersuchungen.

## 4.2 Untersuchte Werkstoffe

Im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen drei 9% Cr-Stähle der Güte MARBN, welche in unterschiedlichen Halbzeugen und Zuständen vorliegen. Die Ergebnisse der chemischen Analyse, die Abmaße und Abbildungen der drei Untersuchungsgegenstände sind in Tabelle 4.2.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.2.1: Übersicht der verwendeten Chargen des Typs MARBN, deren chemische Zusammensetzung in Gew.-% (Basiselement: Fe), sowie deren Abmaße der Halbzeuge.

Bezeichnung	MARBN A	MARBN B	MARBN C	
Abbildung				
Bemerkung	Schmiedeteil	Dünnwandiges Rohr	Dickwandiges Rohr	
Abmaße in mm	200 x 200 x 350	89 Ø x 12,5 x 1.000	408 Ø x 38 x 500	
Elementgehalte in Gew.-%	C	0,068	0,063	0,09
	Si	0,27	0,26	0,28
	Mn	0,43	0,44	0,49
	Cr	8,83	8,83	8,96
	S	0,001	0,002	0,002
	P	0,022	0,022	0,009
	Mo	0,046	0,045	0,024
	Ni	0,15	0,15	0,077
	W	2,91	2,87	3,03
	V	0,18	0,18	0,17
	Nb	0,066	0,069	0,067
	Co	2,74	2,74	2,99
	Al	0,008	0,007	0,01
	B	0,0108	0,011	0,012
N	0,010	0,013	0,011	
Nd	-	-	0,04	

Bei der Charge MARBN A handelt es sich um einen geschmiedeten Block, welcher aus einer 15 t Schmelze erzeugt wurde. Das Schmiedeteil wurde bei 1200 °C auf die Maße 200 x 200 x 350 mm umgeformt. MARBN B ist ein Rohrwerkstoff welcher auf der 15 t Großschmelze basiert. Hierzu wurden Teile der Großschmelze zu Rohren der Güte MARBN weiterverarbeitet. Der Außendurchmesser des Rohrs beträgt 88,9 mm bei einer Wandstärke von 12,5 mm und einer Länge von 1 m. Das industriell hergestellte Rohr der Güte MARBN C hat einen Außendurchmesser von 408 mm bei einer Wandstärke von 38 mm und ist 500 mm lang. Die chemische Zusammensetzung der Werkstoffe wurde mittels Emissionsspektroskopie (OES) sowie der Trägerheißgasextraktion ermittelt. Sämtliche Legierungselemente liegen im Bereich der spezifizierten MARBN Zielzusammensetzung. Insbesondere das Bor-Stickstoff-Verhältnis liegt bei allen drei Chargen unterhalb der beschriebenen experimentellen Löslichkeitsgrenze. Die industriell hergestellte Charge MARBN C wurde zusätzlich mit dem Element Neodym legiert.

### 4.3 Thermo-physikalische Simulation

#### 4.3.1 Schweißsimulation

Untersuchungen zur Wirkung eines Schweißprozesses auf die Gefügeentwicklung innerhalb der Wärmeeinflusszone der drei MARBN-Chargen soll mittels thermo-physikalischer Simulation erfolgen. Zur Simulation der einzelnen Bereiche der Wärmeeinflusszone dient das Abschreck- und Umformdilatometer *Bähr DIL 805* des Herstellers *Bähr*. Bei den Proben handelt es sich um Rundproben von 10 mm Länge und einem Durchmesser von 5 mm. Sie wurden mit Quarzglasstangen entsprechend der Abbildung 4.3.1.1 positioniert und unter Vakuum induktiv auf die jeweilige Spitzentemperatur aufgeheizt. Eine Abkühlung erfolgte mit Hilfe von Argon 4.6, um eine ausreichend hohe Abkühlgeschwindigkeit zu erreichen. Es wurde eine  $t_{8/5}$ -Abkühlzeit von 20 s ausgewählt, da diese einen typischen Lichtbogenprozess abbildet. Die Temperaturregelung und -messung erfolgte über ein an der Probe appliziertes Thermoelement des Typs S (Pt-Pt/Rh), dessen Drahtdurchmesser 0,1 mm betrug.

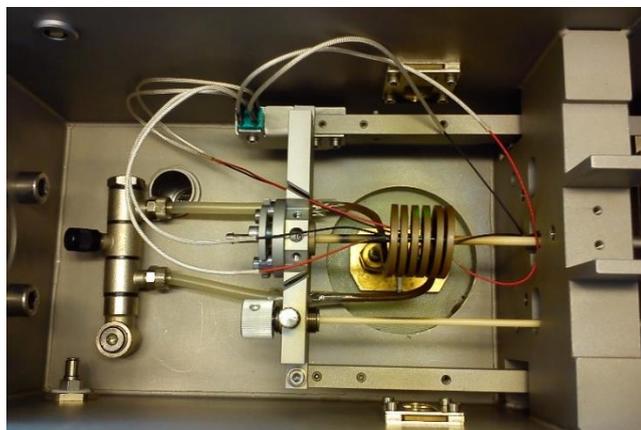


Abbildung 4.3.1.1: Probenkammer des Abschreck- und Umformdilatometers *Bähr DIL 805*.

Der Versuchsplan zur Abbildung des Schweißprozesses umfasst die sechs Spitzentemperaturen 900 °C, 1.000 °C, 1.100 °C, 1.200 °C, 1.300 °C und 1.400 °C zur Simulation der wesentlichen Bereiche der Wärmeeinflusszone (Interkritische Zone, Feinkornzone, Grobkornzone, Fusionslinie). Diese Zustände werden als AW („as welded“) gekennzeichnet.

#### 4.3.2 Wärmebehandlungssimulation

Für langzeitige Wärmebehandlungsversuche, wie bspw. Homogenisierungsglühungen, wurde der thermo-physikalische Schweiß- und Umformsimulator *Gleeble 3800* des Herstellers *DSI* verwendet. Die Proben werden hierzu mit einem Thermoelement des Typs S (Pt-Pt/Rh) zur Temperaturregelung und -messung versehen. Die Erwärmung erfolgt unter Vakuum mittels Widerstandserwärmung (konduktiv) und unter Verwendung von Kupferbacken als Einspannvorrichtung. Die Versuchsanordnung innerhalb der Probenkammer ist in der Abbildung 4.3.2.1 dargestellt. Die *Gleeble 3800* ermöglicht eine spannungsfreie Einspannung der Proben während der thermo-physikalischen Simulation. Dadurch werden Effekte der phasenumwandlungsinduzierten Umformung der Probe verhindert. Die experimentelle Versuchsdurchführung beinhaltet sowohl die Simulation konventioneller Wärmebehandlungen als auch langzeitige Diffusionsglühungen.

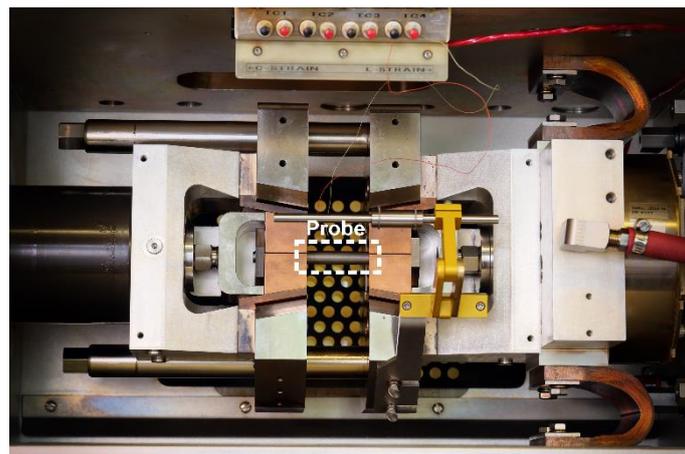


Abbildung 4.3.2.1: Probenkammer des thermo-physikalischen Schweiß- und Umformsimulators *Gleeble 3800*.

#### 4.4 Wärmebehandlungen

Zur Übertragung der mittels thermo-physikalischer Simulation entwickelten Homogenisierung auf Bauteilmaßstab wurden die entsprechenden Zeit-Temperatur-Zyklen in einem konventionellen Wärmebehandlungsofen realisiert. Zum Einsatz kam das Kammerofenmodell *KC128/14* des Herstellers *Thermconcept*. Der Ofen verfügt über ein Fassungsvermögen von 125 l, eine Nennleistung von 18 kW und eine maximale Betriebstemperatur von 1.400 °C. Aufgrund der langen Glühdauern und hohen Temperaturen der Homogenisierungsbehandlung wurde mit einer Schutzgaspatrone gearbeitet. Die Bauteile wurden unter Schutzgasatmosphäre in die jeweilige Patrone geschleust und luftdicht

verschlossen. Diese Vorgehensweise schützt die Bauteile vor unerwünschtem Abbrand von Legierungselementen und Zunderbildung. Als Schutzgas wurde Argon 4.6 verwendet. Die Temperaturüberwachung erfolgte über ein zusätzliches Thermoelement vom Typ N (NiCrSi-NiSi) in unmittelbarer Nähe der Schutzgaspatrone.

## **4.5 Charakterisierung der Werkstoffe**

Ein wesentlicher Schwerpunkt dieser Arbeit ist die mikrostrukturelle Charakterisierung der MARBN-Chargen. Zur Identifizierung der Mikroseigerungen im Ausgangszustand und Charakterisierung der thermo-physikalisch simulierten sowie zeitstandbelasteten Zustände sind unterschiedliche Methoden der Mikroskopie notwendig. Um das Verhalten der Mikroseigerungen beurteilen zu können, wurden sowohl lichtmikroskopische als auch elektronenmikroskopische Methoden verwendet. Diese werden innerhalb der folgenden Abschnitte näher beschrieben.

### **4.5.1 Lichtmikroskopische Untersuchungen**

Zur Beurteilung von Mikroseigerungen mit Hilfe von lichtmikroskopischen Methoden wurden die drei MARBN-Chargen einer umfangreichen metallographischen Präparation unterzogen. Diese beinhaltet zunächst das Trennen der Halbzeuge in Segmente geeigneter Größe mittels *Discotom-5* und anschließendes Einbetten. Für weiterführende rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurde zur Schliffherstellung die Methode der Warmeinbettung unter Verwendung von leitfähigem Einbettgranulat *PolyFast* und der Einbettpresse *Prestopresse-3* des Herstellers *Struers* verwendet. Im Anschluss an den Einbettvorgang wurden die Probenschliffe in mehreren Schritten unter ständigen Reinigungsvorgängen schleifend bearbeitet. Das sich anschließende Polieren der Probenschliffe wurde ebenfalls in mehreren Schritten unter der Verwendung von unterschiedlichen Diamantsuspensionen durchgeführt. Nach erfolgter Endpolitur schließt sich ein Reinigungsvorgang der Probenoberfläche zur Entfernung der Suspensionsreste an. Der abschließende Ätzvorgang mittels modifizierter *Lichtenegger-Bloech* Farbätzung ermöglicht die Charakterisierung der Probe mit lichtmikroskopischen Untersuchungsmethoden. Tabelle 4.5.1.1 fasst die Präparationsschritte und -parameter zusammen.

Tabelle 4.5.1.1: Präparationsschritte und -parameter sowie verwendete Ätzung für die lichtmikroskopischen Untersuchungen der MARBN-Werkstoffchargen.

Schritt		Scheibe	Körnung/ Partikelgröße	Schmiermittel/ Medium	Umdrehungszahl, Laufrichtung	Zeit
Schleifen	1	SiC	400	Wasser	150 UpM Gleichlauf	1 min
	2		800			2 min
	3		1.200			2 min
	4		2.400			3 min
Polieren	5	MasterTex PSA	9 µm	MetaDi Fluid		4 min
	6		6 µm			4 min
	7		3 µm			4 min
	8		1 µm			4 min
	9		0,02 µm	MasterMet & dest. Wasser		5 min
Reinigen	10	Mastercloth PSA	-	Spülmittel & dest. Wasser		manuell
Endreinigen im Ultraschallbad	11	-	-	Ethanol	-	5 min
Ätzvorgang	12	Modifizierte Lichtenegger-Bloech (100 ml dest. Wasser, 0,75 g Ammoniumhydrogendifluorid, 0,9 g Kaliumdisulfit)				8-11 sek

Mit Hilfe des inversen Auflichtmikroskops *Axiovert 200 MAT* von *Zeiss* wurden lichtmikroskopische Gefügeanalysen der erzeugten Proben- und Schleifschleife durchgeführt. Zur quantitativen Gefügeauswertung wurde eine halbautomatische Auswerterroutine mit Hilfe des Programms *AxioVision* erstellt.

#### 4.5.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Um eine Charakterisierung der Mikroseigerungen hinsichtlich der Größe, Anzahl und Dichte vornehmen zu können, sind rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen notwendig. Für die Untersuchungen wurden die leitfähig eingebetteten Proben verwendet, welche bereits mit Hilfe der Lichtmikroskopie untersucht wurden. Die Präparation beschränkte sich lediglich auf ein erneutes Polieren mit *MasterMet* Suspension, eine Endreinigung und einen leichten Ätzvorgang von fünf bis sieben Sekunden mit modifizierter *Lichtenegger-Bloech* Ätzung. Ein abschließendes Ethanol-Ultraschallbad wurde durchgeführt, um Suspensionsreste und Fremdpartikel von der Probenoberfläche zu entfernen. Die Charakterisierungen erfolgten an einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop *MIRA3* von *Tescan*, unter Verwendung des Sekundärelektronendetektors (SE) und des Leicht-Element-Rückstreuelektronendetektors (LE-BSE). Während der SE-Detektor für topographische Bildinformationen genutzt wurde, diente der LE-BSE-Detektor für Untersuchungen hinsichtlich des Materialkontrasts.

Zur quantitativen Bestimmung des Verhaltens der Mikroseigerungen wurde der Materialkontrast zwischen den unterschiedlichen Phasen ausgenutzt. Mit Hilfe des LE-BSE-Detektors gelingt es, Phasen mit Elementen hoher Ordnungszahl, von Phasen mit Elementen niedrigerer Ordnungszahl innerhalb einer Abbildung zu differenzieren. Unter Ausnutzung dieses Materialkontrastunterschieds konnten unterschiedliche Ausscheidungstypen für die nachfolgende quantitative Auswertung erfasst werden. Die bildgebenden Untersuchungen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV, einem Strahlstrom von 260 pA und einem Arbeitsabstand von 15 mm realisiert. Die Auswertung der LE-BSE Aufnahmen erfolgte innerhalb der Software *MiraTC* unter Verwendung des Einzelbildanalysetools *Particle Advanced*. Die quantitative Analyse eines jeden Zustandes umfasst eine untersuchte Fläche von etwa  $2.880 \mu\text{m}^2$ , die durch mehrere Gefügebildaufnahmen aus unterschiedlichen Probenbereichen generiert wurde. So wird eine statistische Sicherheit hinsichtlich der untersuchten Gefüge gewährleistet.

Die Identifizierung der chemischen Zusammensetzung der Mikroseigerungen wurde mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) sowie Elektronenstrahlmikroanalyse (EMSA) durchgeführt. Hierzu diente das EDX-System *UltiMax 65* von *Oxford* sowie die mit einem WDX-Detektor ausgestattete Mikrosonde *JXA-8900 RL* des Herstellers *Jeol*. Neben Punkt- und Linienmessungen wurden zusätzlich Elementverteilungsmessungen durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung während der EMSA-Messung betrug 15 kV mit variierendem Sondenstrom von 20 nA bei Punkt- und Linienmessungen und 200 nA bei Elementverteilungsmessungen. Die EDX-Messungen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einem Strahlstrom von 560 pA bei einem Arbeitsabstand von 15 mm durchgeführt.

### **4.5.3 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen**

Zur detaillierteren Betrachtung der Mikroseigerungen wurden Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop *Fei Tecnai F20* durchgeführt. Das Mikroskop ist mit einer Feldemissions-Kathode und einem EDX-System *Apollo XLTW SDD* von *EDAX* ausgestattet.

Für die Probenpräparation wurden zunächst mit Hilfe eines Präzisionstrenngerätes (*Secotom*) der Firma *Struers* Scheiben aus den Chargen entnommen, deren Dicke zwischen 500 und 300  $\mu\text{m}$  lag. Im Anschluss erfolgte unter Verwendung von Schleifpapier (SiC 4000) die mechanische Bearbeitung der Proben bis auf eine Dicke von 80  $\mu\text{m}$ . Aus den entstandenen Folien wurden Ronden von 3 mm Durchmesser entnommen. Diese Ronden wurden unter Verwendung von 10 % Perchlorsäure und 90 % Ethansäure bei 10 °C und einer Spannung von 55 V elektrolytisch mit Hilfe des *TenuPol-5* von *Struers* bis zur Elektronentransparenz gedünnt.

Die Aufnahme der Proben im Transmissionselektronenmikroskop erfolgte in einem Doppelkippprobenhalter. Die zweiachsige Schwenkung und Kippung ermöglicht eine exakte Positionierung der Proben. Die Gefügebildaufnahmen wurden mit Hilfe eines HAADF-Detektors (engl. *High-Angle Annular Dark Field*) unter Nutzung des STEM-Modus erzeugt (engl. *Scanning*

*Transmission Electron Microscopy*). Die Beschleunigungsspannung für die Untersuchungen beträgt 200 kV.

Zur Identifizierung des Mikroseigerungstyps dienen Elektronenbeugungsversuche mittels Feinbereichsbeugung (engl.: *Selected Area Diffraction*, kurz: SAD). Die erzeugten Beugungsmuster werden genutzt, um zusätzlich zur chemischen Analyse mittels EDX, kristallographische Informationen zu erhalten. Dies dient einer detaillierteren Strukturanalyse der Mikroseigerungen.

#### 4.5.4 Zeitstandversuche

Zur Ermittlung des Kriechverhaltens der mikroseigerungsbehafteten Chargen gegenüber den homogenen Werkstoffzuständen dienen Zeitstandversuche in Anlehnung an DIN EN ISO 204 bei einer Prüftemperatur von 650 °C und unterschiedlichen Prüfspannungen. Für die Zeitstandprüfung der Proben wurde der in der Abbildung 4.5.4.1 links als CAD-Modell dargestellte Prüfstand entwickelt. Innerhalb dieses Multiprobenprüfstandes können bis zu acht Proben gleichzeitig einer Kriechbelastung ausgesetzt werden. Die homogene Prüftemperatur von 650 °C wird durch eine Kaskadenregelung mit drei Thermoelementen des Typs N über eine Länge von 800 mm gewährleistet. Die Last wird über ein Zahnradgetriebe mit einer Übersetzung von 6,91 auf den Probenstrang übertragen. Die geprüften Spannungsniveaus von 175, 150, 130, 120 und 110 MPa resultieren aus der Variation der Probendurchmesser. Die Abbildung 4.5.4.1 rechts zeigt die Probengeometrie am Beispiel einer Probe für 150 MPa. Die Erfassung der Längenänderung erfolgt während einer regelmäßigen Unterbrechung des Zeitstandversuchs durch ein taktiles Messsystem an den Messabsätzen der Proben. Dies dient der Erzeugung der jeweiligen Kriechkurve und dem Vergleich der einzelnen Kriechbereiche.

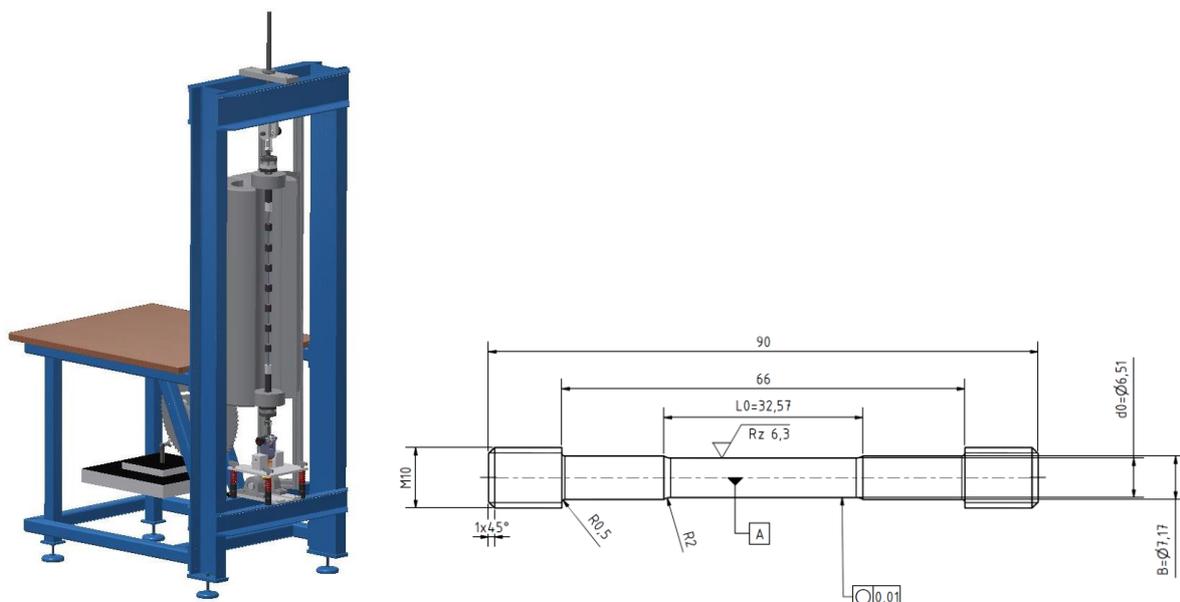


Abbildung 4.5.4.1: CAD-Modell des entwickelten Prüfstandes für Zeitstandprüfung bei 650 °C (links) sowie exemplarische Probengeometrie am Beispiel einer Probe für 150 MPa (rechts).

## 4.6 Thermodynamische Simulation

Mit Hilfe der Simulationssoftware *MatCalc<sup>TM</sup>* 5.6.1 wurden Simulationen und Gleichgewichtsbedingungen sowie 2D-Diffusionssimulationen durchgeführt [183-185]. Simulationen unter Gleichgewichtsbedingungen fanden Anwendung, um den Einfluss der in den Mikroseigerungen lokal vorliegenden Elemente auf die Deltaferritinitierung zu beschreiben. Zur Ermittlung des Diffusionsverhaltens der Legierungselemente während der Wärmebehandlung und der Homogenisierung der mikroseigerungsbehafteten Gefüge wurden 2D-Diffusionsrechnungen durchgeführt. Hierzu wurden auf Basis der Mikrostrukturuntersuchungen für die wesentlichen Elemente ein 50×50 Simulationsgitter modelliert, welche die unterschiedlich ausgeprägten Mikroseigerungen innerhalb der Matrix der drei MARBN-Chargen nachbilden sollen. Die Simulationen beziehen sich auf jeweils ein Element, welches innerhalb einer austenitischen Matrix vorliegt. Die Umwandlung von Martensit in Austenit während der Wärmebehandlung wird innerhalb der Simulation nicht berücksichtigt. Während der Simulation wird eine Fläche von 10.000  $\mu\text{m}^2$  betrachtet. Die Berechnungen wurden unter Verwendung der thermodynamischen Datenbank *mc\_fe\_2.059* und der Datenbank für Diffusionsmobilität *mc\_fe\_2.011* für Stahl durchgeführt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Mikrostrukturelle Charakterisierung

Der Fokus dieses Kapitels liegt auf der mikrostrukturellen Charakterisierung der Mikroseigerungen mittels lichtmikroskopischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen. Dabei werden die drei MARBN-Chargen bezüglich der vorliegenden Mikroseigerungen eingehend beschrieben. Zunächst erfolgt eine qualitative Beschreibung einer jeden MARBN-Charge hinsichtlich Auftreten, Morphologie, chemischer Zusammensetzung und Art der Mikroseigerungen. Eine Quantifizierung der Mikroseigerungen bezogen auf Größe, Dichte und Anteil erfolgt in einem Chargenvergleich am Ende des Kapitels. Dieser Vergleich dient der Herausstellung von chargenabhängigen Unterschieden. Die Kenntnis über die Charakteristik der Mikroseigerungen ist die Grundlage für weiterführende Untersuchungen hinsichtlich des Verhaltens während der Schweißsimulation, Wärmebehandlungen, Zeitstandprüfung und Homogenisierung des Gefüges.

#### 5.1.1 MARBN A – Schmiedeblock

Bei der Charge MARBN A handelt es sich wie in Kapitel 4.1 beschrieben um einen geschmiedeten Block, welcher aus einer Großschmelze stammt. Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der Abbildung 5.1.1.1 A und B zeigen die Mikrostruktur als Übersichts- und Detailaufnahme. Bei der Betrachtung der Übersichtsaufnahme fällt eine gravierende Abweichung vom typischen Gefüge der MARBN-Werkstoffgüten auf. Deutlich sichtbare schwarz erscheinende Sekundärphasen sind zu erkennen, die sich gleichmäßig in der martensitischen Matrix verteilen. Hierbei handelt es sich um Mikroseigerungsbereiche, die während der Erstarrung aufgrund der Löslichkeitsunterschiede zwischen erstarrendem Kristallit und der Restschmelze entstehen. Aus der Detailaufnahme der Abbildung 5.1.1.1 B geht hervor, dass diese Bereiche generell länglich erscheinen, jedoch in unterschiedlicher Ausprägung auftreten. So lassen sich makroskopisch größere Mikroseigerungsbereiche von bis zu 300  $\mu\text{m}$  Ausdehnung in Längsrichtung erkennen, aber auch kleinere Bereiche von 10 bis 50  $\mu\text{m}$  sind innerhalb der Matrix vertreten.

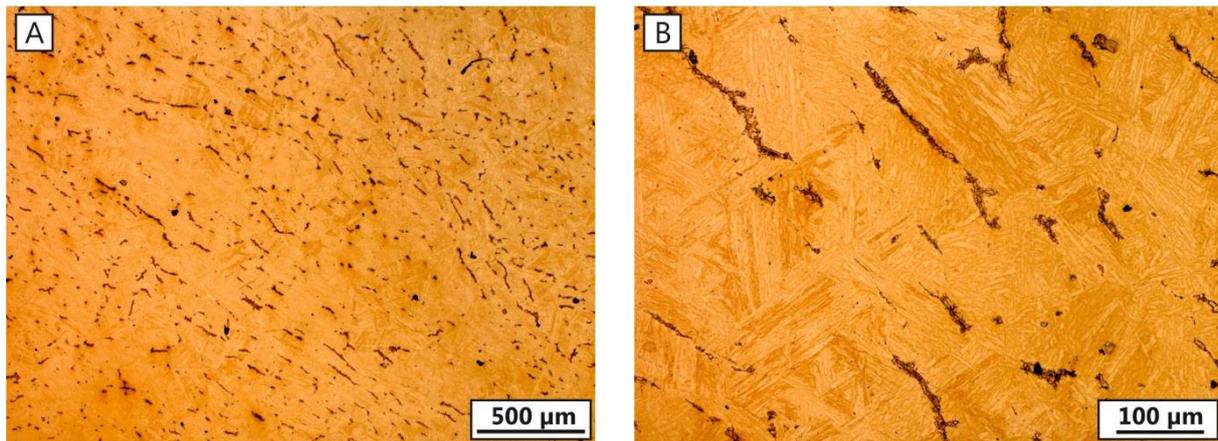


Abbildung 5.1.1.1: Lichtmikroskopische Gefügaufnahme der Charge MARBN A als Übersichts- (A) und Detailaufnahme (B) zeigt Mikroseigerungsbereiche unterschiedlicher Größenausdehnung.

Eine detailliertere Betrachtung der Mikroseigerungsbereiche erfolgte mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen. Die Abbildung 5.1.1.2 A zeigt eine SE-Aufnahme eines exemplarischen Seigerungsbereichs. Es ist deutlich zu erkennen, dass auf mikroskopischer Ebene eine Vielzahl von Sekundärphasen innerhalb derartiger Bereiche vorliegen. Diese erscheinen in ihrer Morphologie als Netzwerk schlierenförmiger Phasen. Ebenfalls zu erkennen ist aufgrund des hohen Topographiekontrastes der SE-Aufnahme, dass in unmittelbarer Umgebung der Mikroseigerungen keine martensitische Struktur vorliegt. Die Matrix hingegen weist eine deutlich sichtbare und MARBN charakteristische, martensitische Lattenstruktur auf. Dieser Zusammenhang wird in einem nachfolgenden Abschnitt unter Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung der Mikroseigerungen näher diskutiert.

Auf Basis der mittels SE-Detektor erzeugten Aufnahmen kann keine qualitative Beurteilung unterschiedlicher Elementzusammensetzungen erfolgen. Aus diesem Grund wurden weitere Untersuchungen unter Verwendung des LE-BSE-Detektors angeschlossen. Dieser erlaubt eine Darstellung und Unterscheidung verschiedenartig zusammengesetzter Phasen basierend auf dem jeweiligen Ordnungszahlkontrast. Die Abbildung 5.1.1.2 B veranschaulicht dies anhand einer Detailaufnahme eines Seigerungsbereichs. Es lassen sich nun zwei wesentliche Phasen unterschiedlicher Kontrastierung innerhalb der Matrix identifizieren. Zum einen können zahlreiche grau erscheinende Phasen beobachtet werden und zum anderen in geringerer Anzahl vorliegende Phasen weißer Kontrastierung. Der deutliche Kontrastunterschied deutet auf unterschiedliche chemische Zusammensetzungen der beiden Phasen hin, wobei die weiß erscheinenden Phasen Elemente höherer Ordnungszahlen widerspiegeln. Diese kontrastreichen Phasen erscheinen in ihrer Ausdehnung kleiner als die weniger kontrastreichen abgebildeten Phasen. Eine konkrete Erfassung der Größe, Dichte und des Anteils der Mikroseigerungen erfolgt innerhalb des Kapitels 5.1.4.

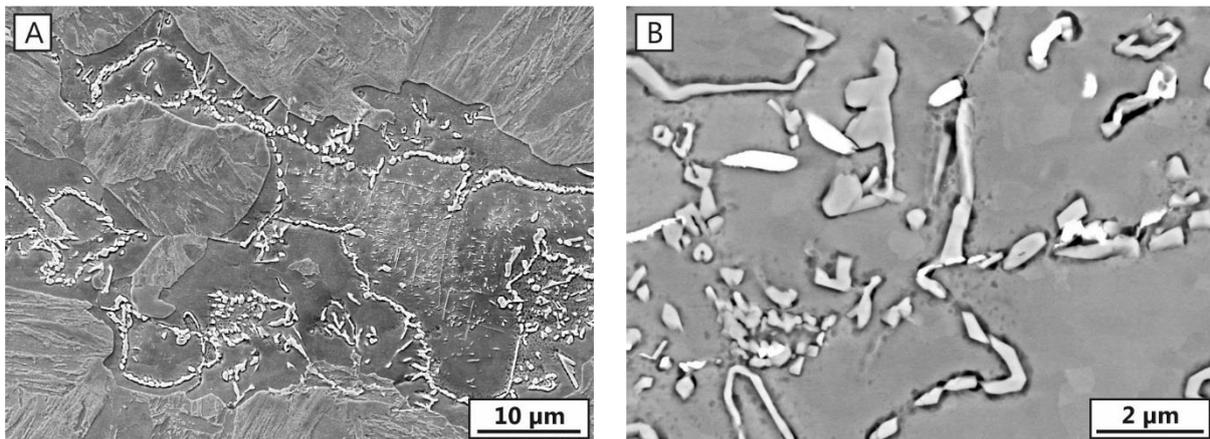


Abbildung 5.1.1.2: Sekundärelektronenaufnahme (SE) eines Seigerungsbereichs der Charge MARBN A (A) sowie höherauflösende Rückstreuelektronenaufnahme (LE-BSE) zur Verdeutlichung des unterschiedlichen Phasenkontrasts der Mikroseigerungen (B).

Im nächsten Schritt wurden Elementverteilungsbilder mittels EMSA-Messungen erzeugt, um eine Aussage über die chemische Zusammensetzung der beiden Phasen über einen großflächigen Bereich treffen zu können. Die Intensitäten der Elemente Kohlenstoff (C), Chrom (Cr), Vanadium (V), Wolfram (W), Niob (Nb) und Bor (B) sind in der Abbildung 5.1.1.3 zusammengefasst. Die sich überlagernden Intensitäten belegen die Existenz der Elemente innerhalb des untersuchten Bereichs, wobei die Konzentration der Elemente über die unterschiedliche Färbung wiedergegeben wird. In diesem Fall stehen rot gefärbte Bereiche für hohe Elementkonzentrationen und dunkelblau für entsprechend niedrige Konzentrationen. Die Interpretation der Übersicht ergibt, dass insbesondere die Elemente Wolfram, Vanadium, Niob, Bor und zu Teilen auch Chrom hohe sich überlagernde Intensitäten aufweisen. Zusätzlich zu den genannten Elementen werden in zahlreichen Bereichen die Intensitäten von Kohlenstoff, Chrom und zu geringeren Anteilen auch Wolfram als überlagernd beobachtet. Diese Ergebnisse unterstützen die Vermutung zweier vorliegender Phasen, die auf Grundlage der LE-BSE-Aufnahmen basiert. Die in der LE-BSE-Aufnahme weiß abgebildeten Phasen mit hohem Ordnungszahlkontrast sind demnach vorrangig wolframhaltig, während die gräulich erscheinenden Phasen mit niedrigem Ordnungszahlkontrast zu großen Teilen Chrom beinhalten. Da innerhalb eines Elementverteilungsbildes lediglich Intensitäten abgebildet werden und keine Quantifizierung möglich ist, werden zur Identifizierung der genauen chemischen Zusammensetzung beider Phasen EMSA-Punktmessungen durchgeführt.

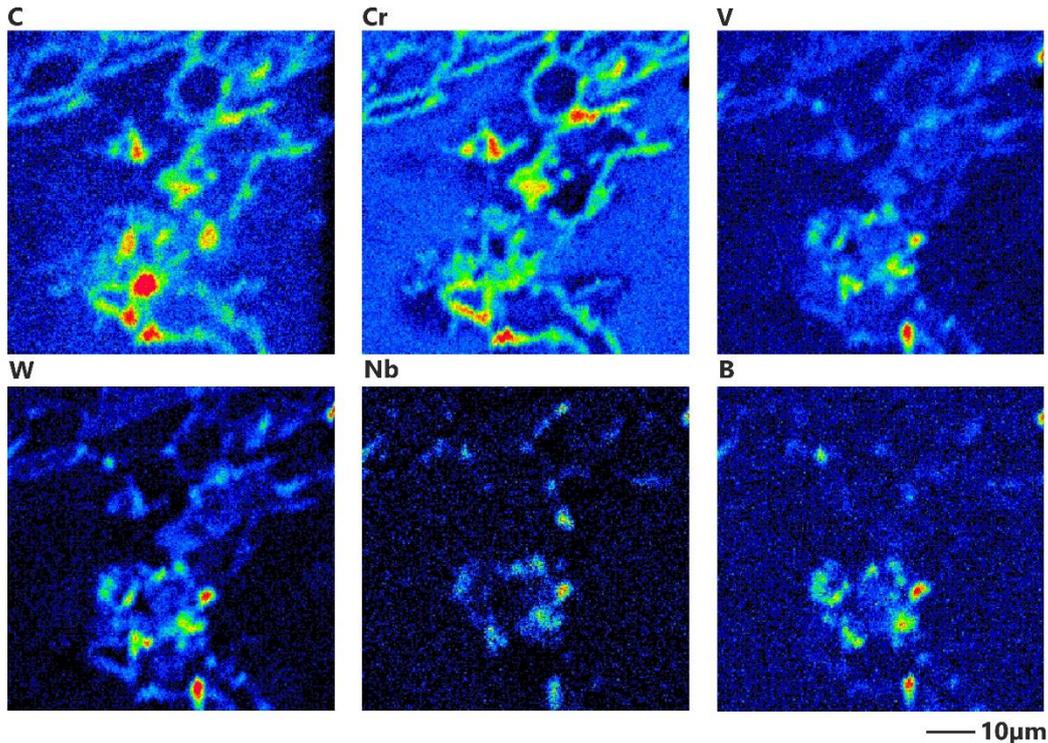


Abbildung 5.1.1.3: Mittels EMSA-Messung erzeugte Elementverteilungsbilder von Kohlenstoff (C), Chrom (Cr), Vanadium (V), Wolfram (W), Niob (Nb) und Bor (B) eines Seigerungsbereichs der Charge MARBN A.

Die Abbildung 5.1.1.4 zeigt die mittels EMSA-Punktanalyse gemessenen Phasen eines exemplarischen Mikroseigerungsbereichs. Es wurden jeweils zwei Phasen gemessen, um eine genauere Aussage über die chemische Zusammensetzung treffen zu können. Die zugehörigen Messwerte der analysierten Elemente sind in der Tabelle 5.1.1.1 als Gew.-% zusammengefasst. Die Punktmessungen eins und zwei der hell erscheinenden Phasen sowie drei und vier der grauen Phasen liegen jeweils in guter Übereinstimmung. Vereinzelt gering abweichende Elementgehalte sind auf Messschwankungen, wie unterschiedliche Dicke der Phasen und die Einbeziehung des angeregten Matrixvolumens zurückzuführen. Die Messergebnisse erlauben die Schlussfolgerung, dass es sich bei den gemessenen Phasen jeweils um eine Phase identischer Stöchiometrie handelt. So zeigt die weiß erscheinende Phase des Messpunktes eins einen Wolframgehalt von über 34,29 Gew.-% bei einem Chromgehalt von 12,88 Gew.-%. Zusätzlich lassen sich weitere wesentlich erhöhte Elementgehalte bei Vanadium (2,12 Gew.-%), Niob (1,11 Gew.-%) und vor allem Bor mit 6,09 Gew.-% identifizieren. Es handelt sich bei der hell erscheinenden Phase also um eine komplexe stark wolframhaltige Mikroseigerungsphase. Ähnliche Phasen wurden in der Literatur beobachtet und als Boride identifiziert [23, 182].

Am Beispiel des Messpunkts drei der grauen Phase zeigt sich ein wesentlicher Unterschied bezüglich der detektierten Elementgehalte. Es ist ein maßgeblich geringerer Wolframanteil (9,17 Gew.-%) vorhanden, jedoch wurden 21,02 Gew.-% Chrom detektiert. Die Gehalte an Vanadium und Niob sind im Vergleich als gering einzuschätzen. Bor konnte in dieser Phase in keinem Fall nachgewiesen werden. Neben Chrom ist insbesondere der Gehalt an Kohlenstoff

mit 4,31 Gew.-% wesentlich erhöht. Ein derartig hoher Kohlenstoffgehalt in Verbindung mit Chrom lässt die Schlussfolgerung zu, dass es sich hierbei um ein Chromkarbid handelt. Sonderegger berichtet in seiner Arbeit über Phasen ähnlicher Größe und Morphologie, die sich ebenfalls verstärkt im Bereich von Seigerungszone und Boriden auffinden ließen. Er wies nach, dass es sich hierbei um Karbide des Typs  $M_7C_3$  handelt [23]. Diese Beobachtungen stützen die Vermutung, dass es sich hierbei um Karbide handelt.

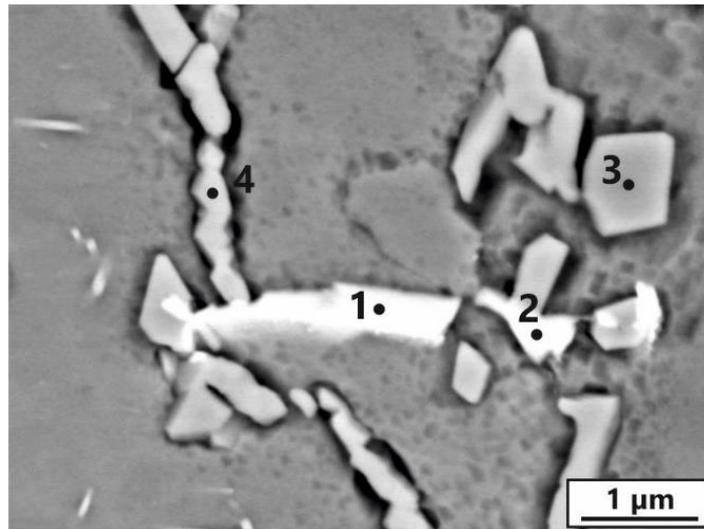


Abbildung 5.1.1.4: EMSA-Punktanalysen an unterschiedlichen Phasen eines Seigerungsbereichs der Charge MARBN A.

Tabelle 5.1.1.1: Chemische Zusammensetzung der mittels EMSA-Punktmessung analysierten Phasen eines Seigerungsbereichs der Charge MARBN A in Gew.-%.

Messpunkt	C	Si	Mn	Co	Cr	Mo	Ni	V	W	B	N	Nb	Fe
1	1,07	0,05	1,03	0,79	12,88	0,35	-	2,12	34,29	6,09	-	1,11	40,22
2	1,90	0,08	0,26	0,81	16,15	0,34	-	2,05	31,85	5,37	-	1,08	40,11
3	4,31	0,11	0,49	1,24	21,02	0,08	0,01	0,55	9,17	-	0,04	0,32	62,44
4	3,43	0,10	0,50	1,43	20,76	0,07	0,02	0,59	8,55	-	0,27	0,21	64,07

Eine weitere Charakterisierung der stark borhaltigen Phasen erfolgt durch Elektronenbeugungsmessung (engl.: Selected Area Diffraction, kurz: SAD) im Transmissionselektronenmikroskop. Hierzu müssen im elektronentransparenten Teil der Probe Phasen von geringer Dicke zur Messung vorliegen, um geeignete Reflexe im Beugungsmuster zu erhalten. Mit Hilfe der Elektronenbeugung werden die kristallographischen Eigenschaften der Phasen als regelmäßig angeordnete Reflexe in Beugungsmustern charakterisiert. Die gemessenen Beugungsmuster werden mit den theoretischen Mustern der möglichen Phasen

abgeglichen. Die Abbildung 5.1.1.5 A zeigt die Mikroseigerungen im Bereich der TEM-Probe nahe des Rondenlochs. Die Elektronenbeugung an diesen Phasen zeigt, dass es sich um Boride des Typs  $M_5B_3$  handelt. Im Teilbild B ist exemplarisch eine derartige Phase mit zugehörigem Beugungsmuster nachweislich dargestellt. Die gemessenen und theoretischen Muster stehen in guter Übereinstimmung. Somit kann geschlussfolgert werden, dass Elemente wie Chrom, Wolfram, Vanadium oder Niob gebunden als Borid vorliegen. Diese Ergebnisse decken sich mit den Beobachtungen aus der Literatur, in der ebenfalls von Boriden berichtet wird [23, 76, 183].

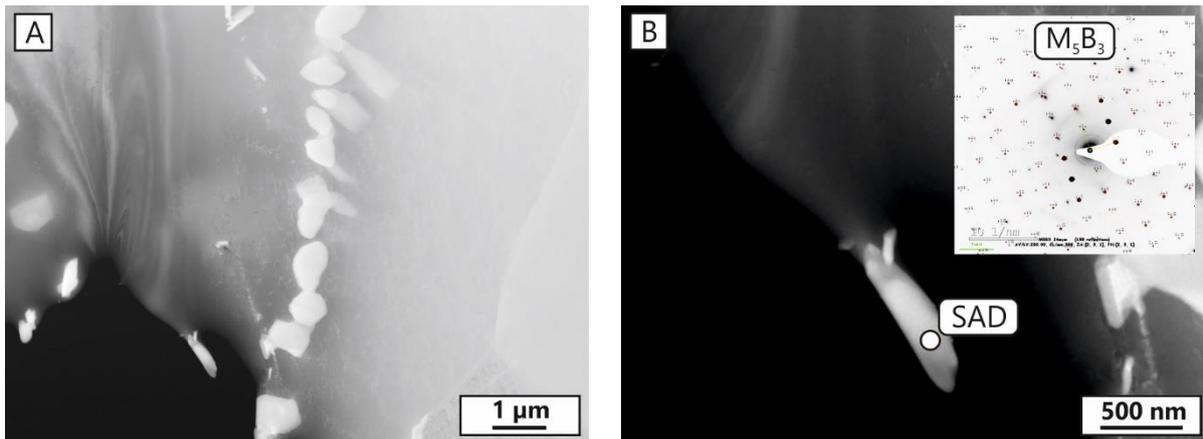


Abbildung 5.1.1.5: Übersichtsaufnahme der Mikroseigerungen im elektronentransparenten Bereich der TEM-Probe (A) und Detailaufnahme sowie Beugungsmuster der Mikroseigerung des Typs  $M_5B_3$  (B) der Charge MARBN A.

Unabhängig von der Art der Mikroseigerungen konnte gezeigt werden, dass für das Legierungssystem wichtige Elemente innerhalb dieser Phasen zu großen Anteilen vorliegen. Dies hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Gefügeausbildung der umgebenden Matrix. Die in der Abbildung 5.1.1.6 A beobachteten ferritischen Bereiche stehen eng im Zusammenhang mit den Seigerungen und verdeutlichen die Auswirkungen auf die umliegende Matrix. Typischerweise findet bei der Werkstoffgüte MARBN die Phasenumwandlung zu Martensit unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit statt. Aufgrund der seigerungsbedingt starken Konzentrationsunterschiede unterliegt diese Phasenumwandlung jedoch einer Zeitabhängigkeit. Das Ungleichgewicht der Legierungselemente führt dazu, dass die zur Martensitbildung notwendige kritische Abkühlgeschwindigkeit in den umgebenden Bereichen während der Abkühlung nicht erreicht werden kann. Dieser Zusammenhang führt zur beobachteten Ferritbildung in der unmittelbaren Umgebung der Mikroseigerungen (Abbildung 5.1.1.6 A).

Wesentlich stärker wirkt sich der Effekt im zentralen Bereich des Schmiedeblocks aus, wie die lichtmikroskopische Gefügeaufnahme der Abbildung 5.1.1.6 B zeigt. Deutlich zu erkennen sind die ausgeprägten ferritischen Körner, in deren Zentrum Mikroseigerungen vorliegen. Dieser Effekt der Ferritstabilisierung ist auf die unterschiedlichen Abkühlbedingungen im Inneren des

Schmiedeblocks gegenüber dem Blockrand zurückzuführen. Während randnahe Bereiche hohen Abkühlgeschwindigkeiten unterliegen, bleibt die Wärme im Inneren des Blocks wesentlich länger gespeichert, was eine vergleichsweise langsame Abkühlung dieser Bereiche zur Folge hat. Dieser Effekt, der veränderten zeitabhängigen Martensitbildung äußert sich in einem höherem ferritischen Phasenanteil.

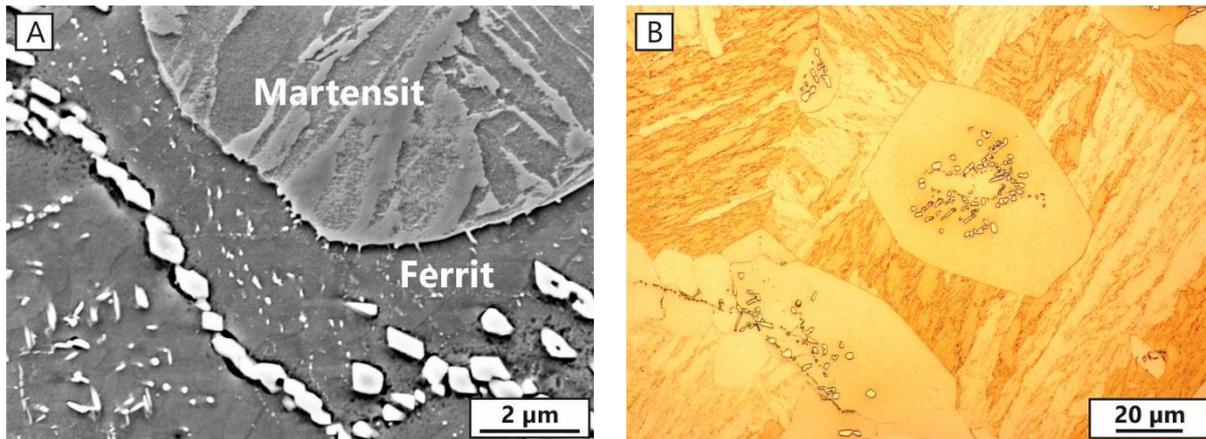


Abbildung 5.1.1.6: SE-Aufnahme eines Seigerungsbereichs mit ferritischen Bereichen in der unmittelbaren Umgebung der Mikroseigerungen (A) und lichtmikroskopische Gefügaufnahme von großflächigen seigerungsinduzierten Ferritkörnern im zentralen Bereich des MARBN A Schmiedeblocks (B).

### 5.1.2 MARBN B – Dünnwandiges Rohr

Innerhalb dieses Kapitels wird auf die Mikrostruktur des Rohrwerkstoffs MARBN B eingegangen. Das Rohr stammt aus der gleichen Großschmelze, aus der das Schmiedestück MARBN A erzeugt wurde. Die Abbildung 5.1.2.1 zeigt das Gefüge der Charge MARBN B innerhalb der lichtmikroskopischen Übersichtsaufnahme A und einer Detailaufnahme B. Die Schlieffebene liegt parallel zur Richtung der Rohrlängsachse. Aus den Gefügaufnahmen geht hervor, dass es durch die Rohrumformung zur Ausbildung einer deutlich zu erkennenden Anisotropie in Längsrichtung des Rohres kommt. Zahlreiche Bereiche des martensitischen Gefüges sind durch prägnante zeilenförmige Ausscheidungssäume gekennzeichnet. Anhand der lichtmikroskopischen Aufnahmen lässt sich erkennen, dass diese Ausscheidungen sowohl entlang der Korngrenzen als auch in Mitten der ehemaligen Austenitkörner verlaufen. Bei diesen Ausscheidungssäumen handelt es sich um nicht aufgelöste Seigerungsbereiche, welche aus der ursprünglichen Ausgangsschmelze stammen. Im Fall des Rohrwerkstoffs ist ein ausgeprägtes Seigerungsnetzwerk, wie es im Schmiedezustand zu erkennen war, nicht aufzufinden. Eine detailliertere Untersuchung der Charakteristik dieser Mikroseigerungen wurde mittels elektronenmikroskopischer Methoden durchgeführt.

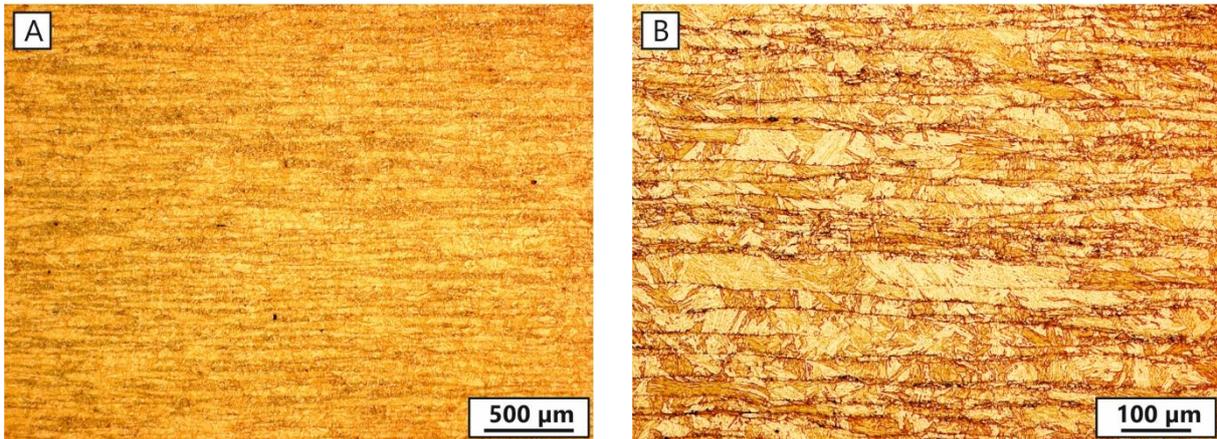


Abbildung 5.1.2.1: Lichtmikroskopische Gefügaufnahme der Charge MARBN B als Übersichts- (A) und Detailaufnahme (B) zeigt Mikroseigerungsbereiche in longitudinaler Ausrichtung in der martensitischen Matrix.

Die Ausprägung der Mikroseigerungen wird anhand der rasterelektronenmikroskopischen Gefügaufnahmen der Abbildung 5.1.2.2 deutlich. Anhand der SE-Aufnahme der Teilabbildung A ist zu erkennen, dass der Bereich, der in der lichtmikroskopischen Gefügaufnahme schwarz erscheint, aus mehreren rundlich erscheinenden Phasen besteht. Unter Ausnutzung des Phasenkontrastes können bei höherer Vergrößerung in der LE-BSE Aufnahme unterschiedlich kontrastierte Phasen beobachtet werden. In der Abbildung 5.1.2.2 B sind zum einen weiße größere Phasen zu erkennen und zum anderen einige wenige hellgrau erscheinende Phasen größeren Durchmessers, die neben zahlreichen feineren Phasen gleichen Kontrastes vorliegen. Verglichen mit der Charge MARBN A sind deutlich weniger der größeren gräulichen Seigerungsphasen vorhanden (vgl. Abbildung 5.1.1.2). Auch hinsichtlich der Phasengrößen lassen sich anhand einer qualitativen Betrachtung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wesentliche Unterschiede erkennen. So erscheinen diese weniger grob und eher rundlich statt schlierenförmig.

Diese Unterschiede zur Charge MARBN A sind auf den Prozess der Rohrherstellung zurückzuführen. Da es sich um eine komplexe Routine der Warmumformung handelt, werden durch die erhöhten Prozesstemperaturen ( $>A_{c3}$ ) Phasen teilweise oder vollständig aufgelöst. Größere stabilere Phasen bleiben innerhalb des Gefüges in geringerer Anzahl vorhanden und erfahren durch den Umformprozess eine zeilenförmige Anordnung in Umformrichtung. Basierend auf den exemplarischen Gefügaufnahmen kann jedoch keine genaue Bestimmung der Größe und Verteilung der Mikroseigerungen erfolgen. Daher wird im Kapitel 5.1.4 eine Quantifizierung der Mikroseigerungen hinsichtlich Dichte, Flächenanteile und mittlerem Durchmesser vorgenommen.

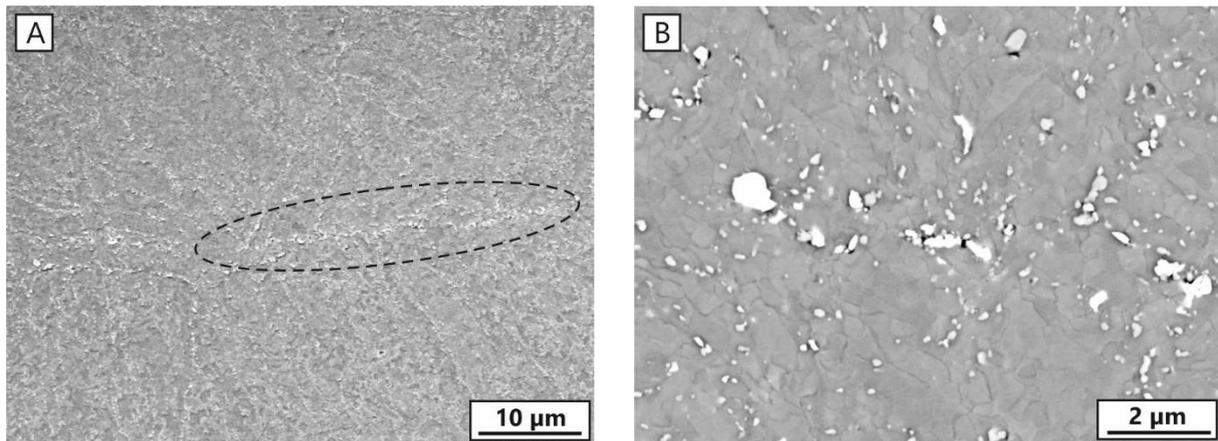


Abbildung 5.1.2.2: Sekundärelektronenaufnahme (SE) eines Seigerungsbereichs der Charge MARBN B (A) sowie höherauflösende Rückstreuerelektronenaufnahme (LE-BSE) zur Verdeutlichung des unterschiedlichen Phasenkontrasts der Mikroseigerungen (B).

Die Ergebnisse der EMSA-Messung sind in der Abbildung 5.1.2.3 als Intensitäten für die Elemente Kohlenstoff (C), Chrom (Cr), Vanadium (V), Wolfram (W), Niob (Nb) und Bor (B) qualitativ aufgeführt. Die grün und rot eingefärbten Bereiche verdeutlichen die höchsten lokalen Konzentrationen des jeweiligen Elements. Bei der Interpretation der einzelnen Verteilungsbilder wird deutlich, dass die Elemente Wolfram, Chrom, Vanadium Niob und Bor an identischen Positionen erhöhte Gehalte aufweisen. Vereinzelt lassen sich auch leicht erhöhte Chromgehalte an Positionen erhöhter Kohlenstoffgehalte erkennen. Die EMSA-Messungen zeigen auf, dass die gleichen Elemente als Mikroseigerungen vorliegen wie es bei der Charge MARBN A der Fall ist. Somit liegen zu großen Teilen stark wolframhaltige Phasen neben einzelnen überwiegend chromhaltigen Phasen vor.

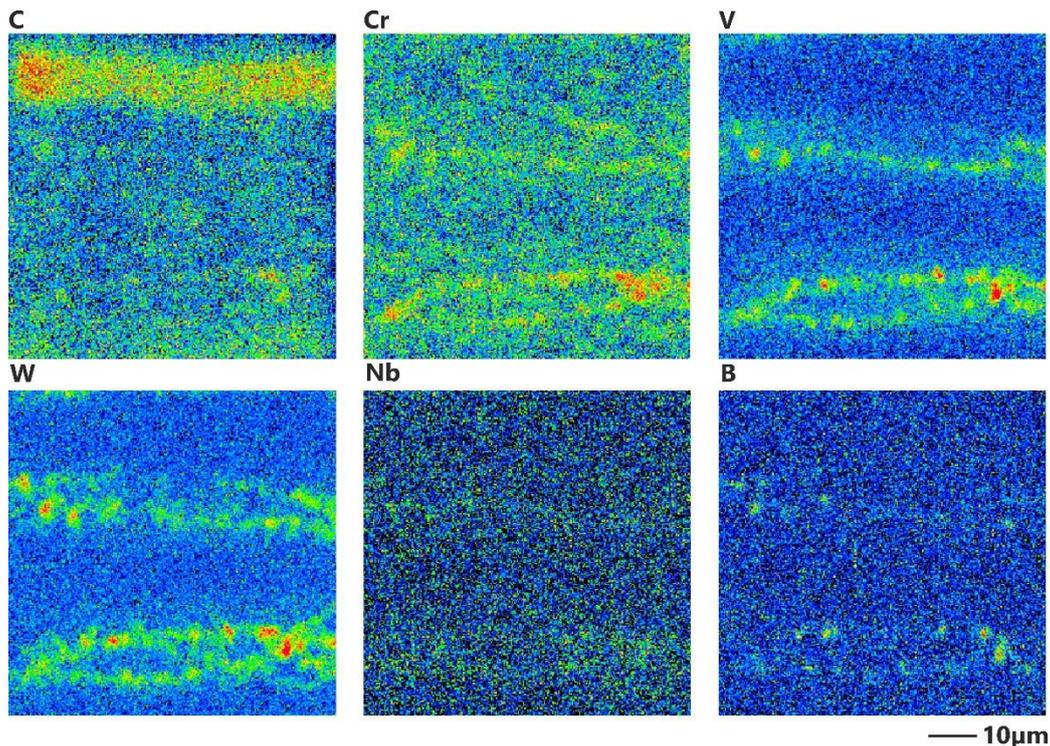


Abbildung 5.1.2.3: Mittels EMSA-Messung erzeugte Elementverteilungsbilder von Kohlenstoff (C), Chrom (Cr), Vanadium (V), Wolfram (W), Niob (Nb) und Bor (B) zweier länglicher Seigerungsbereiche der Charge MARBN B.

Eine genaue Analyse der chemischen Zusammensetzung der identifizierten Phasen wurde mittels EMSA-Punktmessungen vorgenommen. Die Abbildung 5.1.2.4 zeigt einen Ausschnitt aus einem Mikroseigerungsbereich unter Nutzung des Rückstreuelektronendetektors. Die Punkte eins bis vier markieren die realisierten EMSA-Punktmessungen an den jeweiligen weiß und grau erscheinenden Phasen. Die resultierenden chemischen Zusammensetzungen sind in der Tabelle 5.1.2.1 in Gew.-% zusammengefasst. Die Messpunkte eins und zwei sowie drei und vier haben jeweils ähnliche Resultate, weshalb nachfolgend lediglich auf die Werte eines der beiden jeweiligen Messpunkte eingegangen wird.

Der Gehalt an Wolfram innerhalb der gemessenen Mikroseigerung des Messpunktes 1 liegt bei 15,68 Gew.-% und umfasst neben Eisen den höchsten Anteil. Die Elemente Chrom mit 11,1 Gew.-%, Vanadium mit 0,96 Gew.-%, Niob mit 0,30 Gew.-% und Bor mit 1,38 Gew.-% sind wesentliche Bestandteile dieser Mikroseigerung. Betrachtet man die Gehalte der Elemente im Vergleich zur äquivalenten Mikroseigerung des Schmiedeblocks MARBN A fällt auf, dass die Elementkonzentrationen insgesamt geringer ausfallen. Unter Berücksichtigung der Phasengröße und des erhöhten gemessenen Eisenanteils kann dies auf den Effekt der Matrixanregung zurückgeführt werden. Die Anregung der eisenhaltigen Matrix bei kleinen Phasen mit geringerem Volumen beeinflusst das Messergebnis stärker als bei großen, volumenhaltigen Phasen. Dies äußert sich in erhöhten Eisenanteilen und prozentual reduzierten Restelementgehalten.

Der Messpunkt 3 der grauen Phase zeigt, dass Chrom und Wolfram ähnliche Anteile von 10,21 Gew.-% und 9,75 Gew.-% verzeichnen. Kohlenstoff ist weniger stark erhöht (0,53 Gew.-%) und Bor konnte innerhalb dieser Phase nicht detektiert werden. Es ist unklar, ob es sich hierbei um Mikroseigerungsphasen handelt. Diese Phasen lassen sich aufgrund der geringen Größe und Anzahl nur schwer charakterisieren. Ergebnisse aus der Literatur [23] und die örtliche Nähe zu den stark wolframhaltigen Phasen legen die Vermutung nahe, dass es sich um Karbide handelt, die während der Rohrumformung durch Auflösungsprozesse in ihrer Anzahl und Größe stark reduziert wurden.

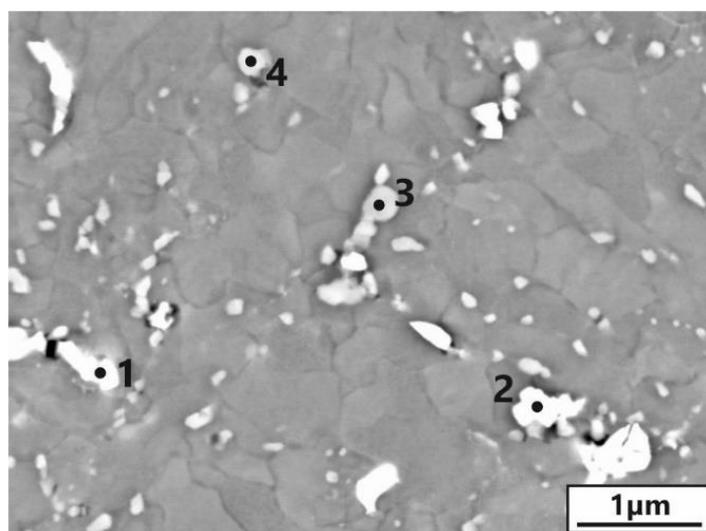


Abbildung 5.1.2.4: EMSA-Punktanalysen an unterschiedlichen Phasen eines Seigerungsbereichs der Charge MARBN B.

Tabelle 5.1.2.1: Chemische Zusammensetzung der mittels EMSA-Punktmessung analysierten Phasen eines Seigerungsbereichs der Charge MARBN B in Gew.-%.

Messpunkt	C	Si	Mn	Co	Cr	Mo	Ni	V	W	B	N	Nb	Fe
1	0,30	0,21	0,34	1,56	11,1	0,12	0,03	0,96	15,68	1,38	0,33	0,30	67,69
2	0,32	0,13	0,36	1,73	11,29	0,18	0,06	1,15	14,60	1,53	0,33	0,24	68,08
3	0,53	0,17	0,48	1,95	10,21	0,16	0,02	0,61	9,75	-	0,29	0,10	75,73
4	0,63	0,26	0,51	2,17	9,95	0,05	-	0,42	10,23	-	0,03	0,13	75,62

Zusätzlich zur Analyse der Elementgehalte werden kristallographische Informationen genutzt, um die borhaltige Phase weiter zu charakterisieren. Hierzu werden Elektronenbeugungsmessungen an den betreffenden Phasen durchgeführt. Zur Identifikation der zu messenden Phase wird der starke Materialkontrast des Elements Wolfram ausgenutzt. Die TEM-Aufnahme der Abbildung 5.1.2.5 A zeigt die deutlich sichtbaren hell erscheinenden

Mikroseigerungen im Gefüge der Charge MARBN B. Auch hier zeigte sich durch Elektronenbeugungsversuche anhand des Abgleichs der gemessenen und theoretischen Beugungsmuster, dass es sich um Mikroseigerungen des Typs  $M_5B_3$  handelt. Die Teilabbildung B zeigt beispielhaft ein Borid in der Detailaufnahme sowie das zugehörige Beugungsmuster.

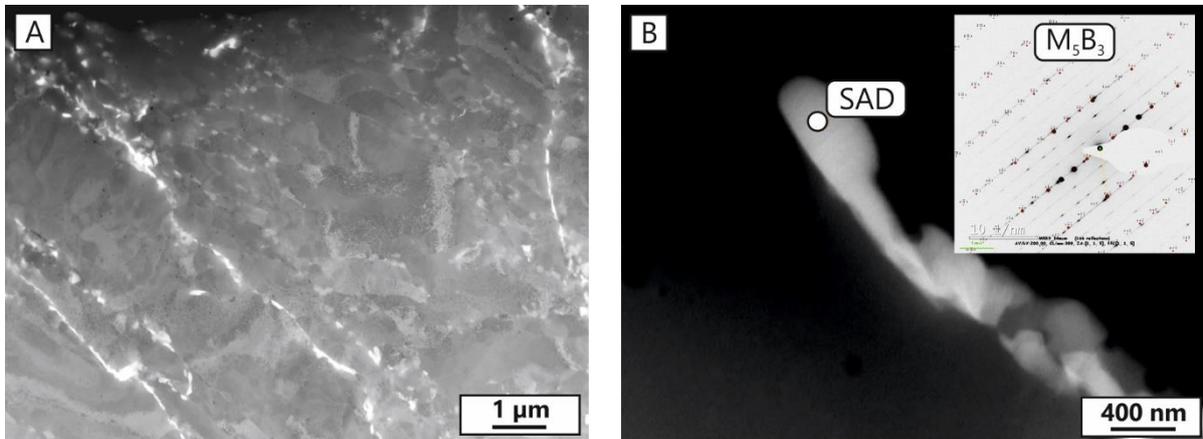


Abbildung 5.1.2.5: Übersichtsaufnahme der Mikroseigerungen im elektronentransparenten Bereich der TEM-Probe (A) und Detailaufnahme sowie Beugungsmuster der Mikroseigerung des Typs  $M_5B_3$  (B) der Charge MARBN B.

### 5.1.3 MARBN C – Dickwandiges Rohr

In diesem Abschnitt wird die Mikrostruktur des im industriellen Maßstab gefertigten Rohrs MARBN C beschrieben. Die Abbildung 5.1.3.1 A zeigt eine lichtmikroskopische Gefügeaufnahme in der Übersicht. Die Mikrostruktur ist gekennzeichnet durch eine martensitische Matrix in der sich einige unregelmäßig auftretende, länglich erscheinende Seigerungszonen befinden (siehe Markierungen). Diese lassen sich sowohl entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen als auch innerhalb der Körner identifizieren. Die longitudinale Ausdehnung der Seigerungsbereiche kann aufgrund der starken Größenvariation nicht sinnvoll angegeben werden. Es sind unterschiedlich große Zonen zu erkennen, die im Bereich von 100 µm bis ca. 700 µm Ausdehnung liegen. Die Abbildung 5.1.3.1 B zeigt zwei dieser Bereiche und verdeutlicht, dass auch im Fall des MARBN C die geseigerten Zonen aus einem Zusammenschluss mehrerer einzelner Ausscheidungen bestehen. Eine genauere Charakterisierung dieser Bereiche hinsichtlich auftretender Phasen, chemischer Zusammensetzung und Morphologie wird mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Methoden beschrieben.

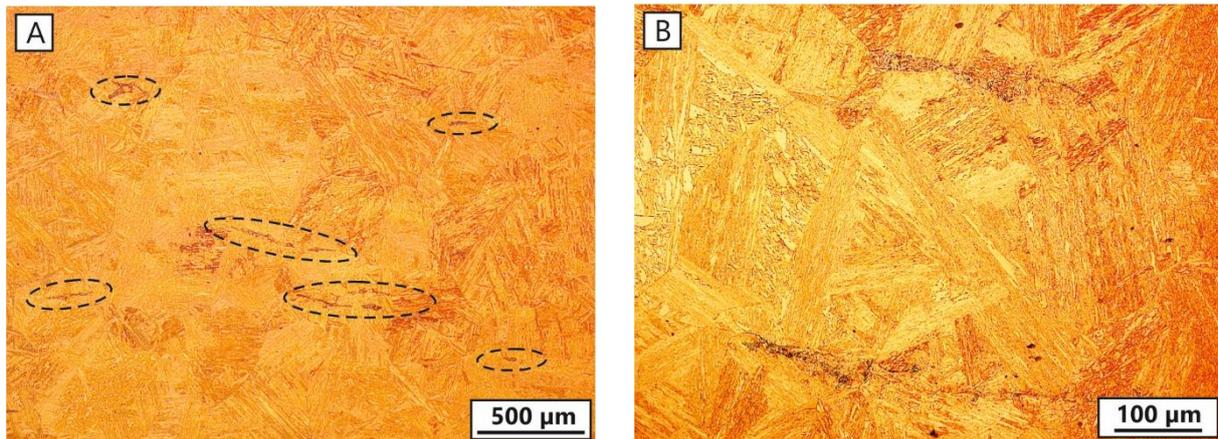


Abbildung 5.1.3.1: Lichtmikroskopische Gefügeaufnahme der Charge MARBN C als Übersichtsaufnahme (A) und Detailaufnahme (B) zeigt Mikroseigerungsbereiche in unregelmäßiger Verteilung und longitudinaler Ausrichtung.

Die Abbildung 5.1.3.2 A zeigt die SE-Aufnahme eines Seigerungsbereichs der Charge MARBN C. Dieser ist gekennzeichnet durch zahlreiche Phasen, die verglichen mit den feinen Matrixausscheidungen entlang der Subkorgrenzen ( $M_{23}C_6$ ) um ein Vielfaches größer erscheinen. Die LE-BSE-Aufnahme der Abbildung 5.1.3.2 B belegt, dass der Großteil der größeren Phasen einen von den Matrixausscheidungen abweichenden, helleren Ordnungszahlkontrast aufweist. Diese weiß erscheinenden Phasen sind in ihrer Morphologie als überwiegend rundlich bis stäbchenförmig zu beschreiben. Zusätzlich lassen sich vereinzelte Phasen geringeren Durchmessers erkennen, die einen Ordnungszahlkontrast aufweisen, der dem der Matrixausscheidungen ähnelt.

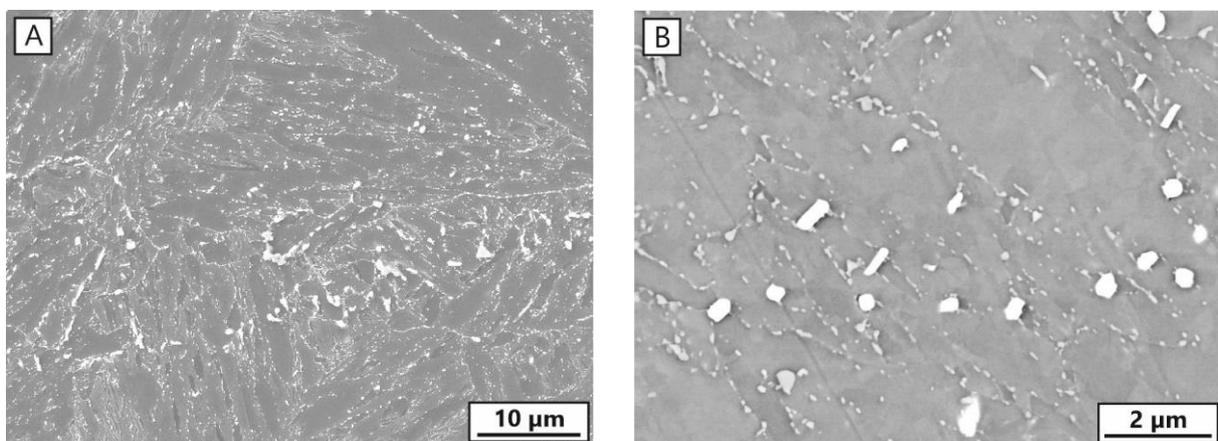


Abbildung 5.1.3.2: Sekundärelektronenaufnahme (SE) eines Seigerungsbereichs der Charge MARBN C (A) sowie höherauflösende Rückstreuerelektronenaufnahme (LE-BSE) zur Verdeutlichung des unterschiedlichen Phasenkontrasts der Mikroseigerungen (B).

Die durchgeführten EMSA-Verteilungsmessungen erlauben eine Aussage über den Elementcharakter der Mikroseigerungen. Die resultierenden Intensitäten der Elemente Kohlenstoff (C), Chrom (Cr), Vanadium (V), Wolfram (W), Niob (Nb) und Bor (B) sind in der Abbildung 5.1.3.3 zusammengefasst. Die Konzentrationen eines jeweiligen Legierungselements sind anhand der unterschiedlichen Farbgebung zu erkennen und nehmen

von dunkelblau, über grün bis hin zu rot zu. Ein Vergleich der einzelnen Verteilungsbilder zeigt, dass insbesondere Wolfram, Vanadium, Niob und Bor in identischen Bereichen erhöhte Konzentrationen aufweisen. Das Element Chrom zeigt ebenfalls an einigen Stellen erhöhte Konzentrationen, jedoch sind diese aufgrund des starken Matrixsignals nur schwer zu identifizieren. Kohlenstoff lässt sich ebenfalls nur schwer zuordnen. Die Elementverteilungsmessungen verdeutlichen, dass keine homogene Verteilung der gemessenen Elemente vorliegt. Mikroseigerungen binden im Vergleich zur Matrix wesentliche Legierungselemente.

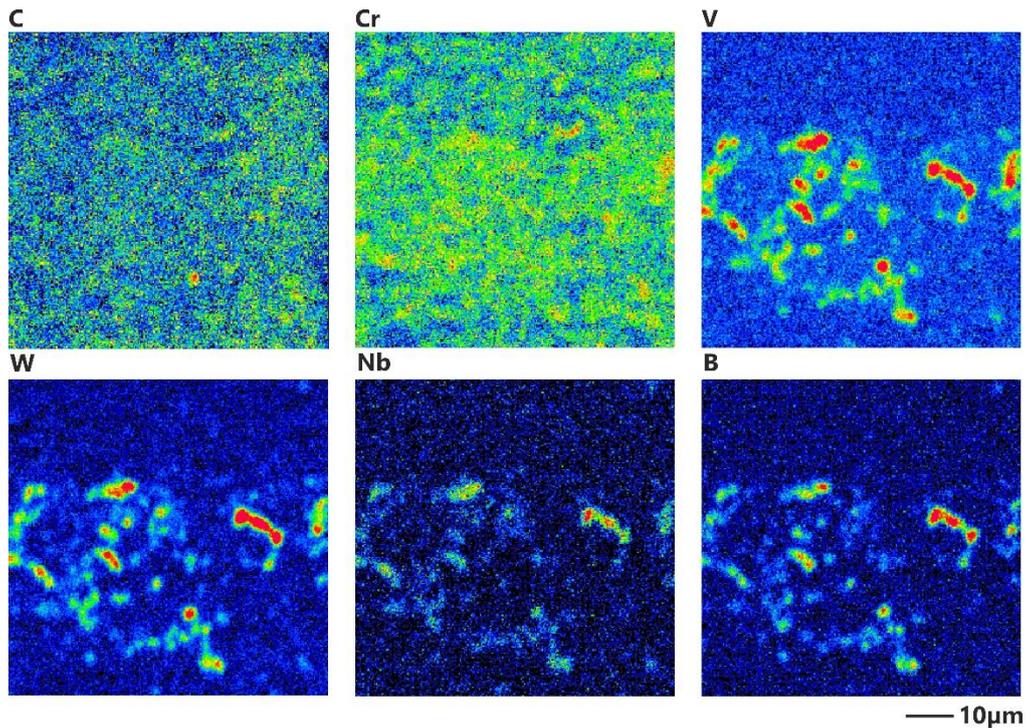


Abbildung 5.1.3.3: Mittels EMSA-Messung erzeugte Elementverteilungsbilder von Kohlenstoff (C), Chrom (Cr), Vanadium (V), Wolfram (W), Niob (Nb) und Bor (B) eines Seigerungsbereichs der Charge MARBN C.

Die quantitative Ermittlung der chemischen Zusammensetzung dieser Phasen erfolgt mittels EMSA-Punktmessungen. Insgesamt wurden vier Messungen an den Phasen eines Seigerungsbereichs durchgeführt. Die Abbildung 5.1.3.4 zeigt die Messpunkte 1 bis 4 anhand einer LE-BSE-Aufnahme. Messung 1 und 2 wurden jeweils an einem weiß erscheinenden Partikel durchgeführt. Messung 3 und 4 wurden an groben Phasen mit gräulichem Kontrast vorgenommen. Die Ergebnisse der Messungen 1 bis 4 sind in der Tabelle 5.1.3.1 zusammengefasst. Die Parallelmessungen stehen in guter Übereinstimmung und weisen nur geringe Unterschiede auf. Deshalb wird nachfolgend lediglich auf eine der jeweils ähnlichen Messungen näher Bezug genommen.

Aus der Messung eins geht hervor, dass Wolfram mit 44,72 Gew.-% einen maßgeblichen Anteil in dieser Phase hat. Darüber hinaus lässt sich Vanadium mit 1,86 Gew.-%, Niob mit 0,69 Gew.-%, Chrom mit 9,20 Gew.-% und ein sehr hoher Anteil von 5,21 Gew.-% Bor messen. Diese

Elemente konnten auch bei Mikroseigerungen der Charge MARBN A und MARBN B nachgewiesen werden, was den Schluss zulässt, dass es sich hierbei um Phasen einer Population handelt. Die Messung vier zeigt im Vergleich einen deutlich reduzierten Wolframanteil (25,64 Gew.-%) bei leicht erhöhtem Chromanteil (11,74 Gew.-%) sowie die Existenz von Bor (3,82 Gew.-%). Aufgrund der Existenz von Bor ist unklar, ob es sich bei diesen Phasen um ein Chromkarbid oder um ein komplexes Borid handelt. Die äußerst geringe Häufigkeit dieser Phasen lässt die Schlussfolgerung zu, dass es sich hierbei ebenfalls um Phasen handelt, die während der Rohrherstellung nicht vollständig aufgelöst wurden.

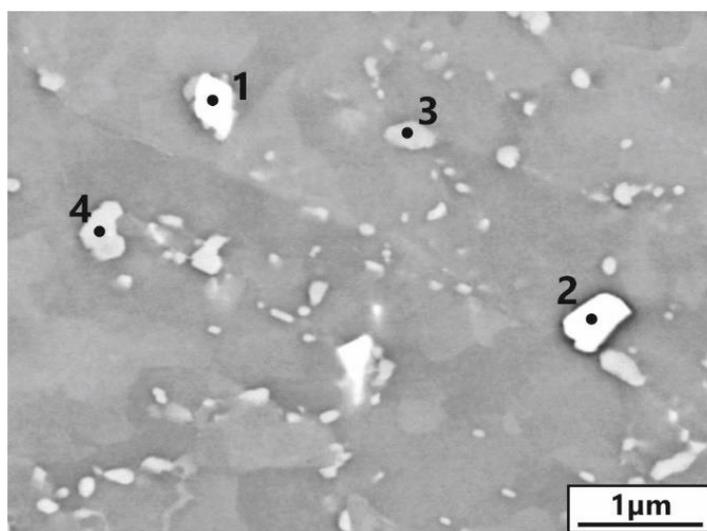


Abbildung 5.1.3.4: EMSA-Punktanalysen an unterschiedlichen Phasen eines Seigerungsbereichs der Charge MARBN C.

Tabelle 5.1.3.1: Chemische Zusammensetzung der mittels EMSA-Punktmessung analysierten Phasen eines Seigerungsbereichs der Charge MARBN C in Gew.-%.

Messpunkt	C	Si	Mn	Co	Cr	Mo	Ni	V	W	B	N	Nb	Fe
1	0,85	0,08	0,20	0,86	9,20	0,10	-	1,86	44,72	5,21	-	0,69	38,48
2	0,60	0,04	0,25	0,91	8,84	0,11	-	1,83	41,80	4,94	0,18	0,74	37,14
3	0,78	0,06	0,40	1,33	11,74	0,10	-	1,52	25,32	3,42	0,35	0,37	55,74
4	1,28	0,05	0,33	1,31	11,38	0,06	-	1,45	25,64	3,82	0,06	0,33	56,84

Zusätzliche TEM-Untersuchungen und Elektronenbeugungsmessungen dienen der weiteren Charakterisierung der stark wolframhaltigen Mikroseigerungen der Charge MARBN C. Die Abbildung 5.1.3.5 A zeigt in diesem Zusammenhang eine Übersichtsaufnahme des Gefüges im randnahen, elektronentransparenten Teil der TEM-Probe. Anhand des hellen Materialkontrasts

sind einzelne Mikroseigerungen leicht zu erkennen. Die Beugungsmessungen mittels Elektronenstrahl dieser Phasen ergeben charakteristische Beugungsmuster. Die Abbildung 5.1.3.5 B stellt das an der markierten Position gemessene Beugungsmuster einer Mikroseigerung dar. Die Auswertung des Musters ergibt, ähnlich wie es bei den Chargen MARBN A und MARBN B nachgewiesen werden konnte, eine kristallographische Struktur, die der eines Borids des Typs  $M_5B_3$  gleicht.

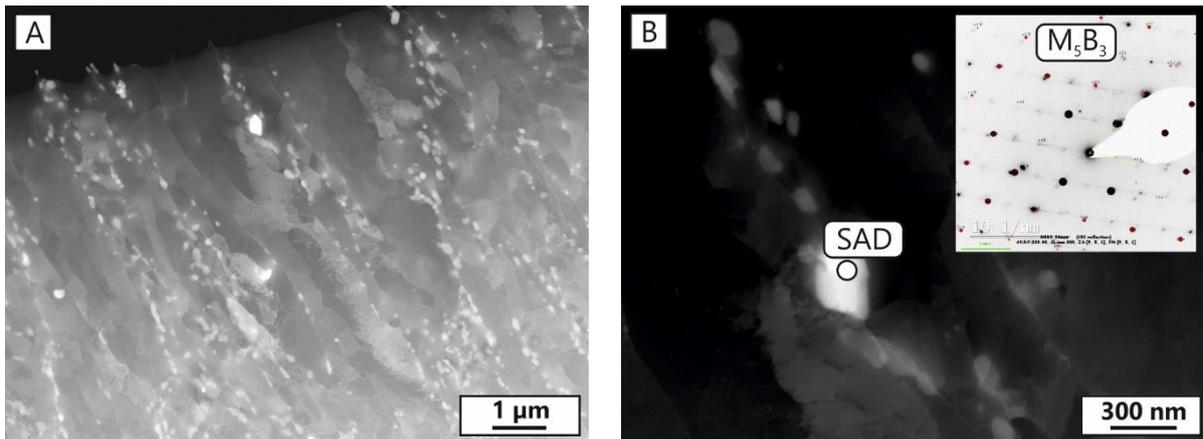


Abbildung 5.1.3.5: Übersichtsaufnahme der Mikroseigerungen im elektronentransparenten Bereich der TEM-Probe (A) und Detailaufnahme sowie Beugungsmuster der Mikroseigerung des Typs  $M_5B_3$  (B) der Charge MARBN C.

### 5.1.4 Quantifizierung und Chargenvergleich

Bereits anhand der Gefügeuntersuchungen lassen sich auf qualitativer Ebene sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch wesentliche Unterschiede zwischen den Chargen bezüglich der Ausprägung der Mikroseigerungen erkennen. In diesem Abschnitt werden die Mikroseigerungsbereiche einer jeden Charge auf quantitativer Ebene beschrieben und vergleichend betrachtet. Der makroskopische Anteil der Seigerungsbereiche am Gefüge der jeweiligen Charge ist im Diagramm der Abbildung 5.1.4.1 dargestellt. Den höchsten Seigerungsanteil mit 5,6 % hat die Charge MARBN A gefolgt von der Charge MARBN B mit einem Anteil von 3,3 %. Durch das Verarbeiten des Schmiedeteils zum Rohrwerkstoff kommt es demnach neben der Ausbildung der Anisotropie des Gefüges zu einer Reduzierung des makroskopischen Mikroseigerungsanteils. Den niedrigsten Anteil von Seigerungsbereichen im Gefüge verzeichnet die Charge MARBN C mit 0,9 % der untersuchten Gefügefläche.

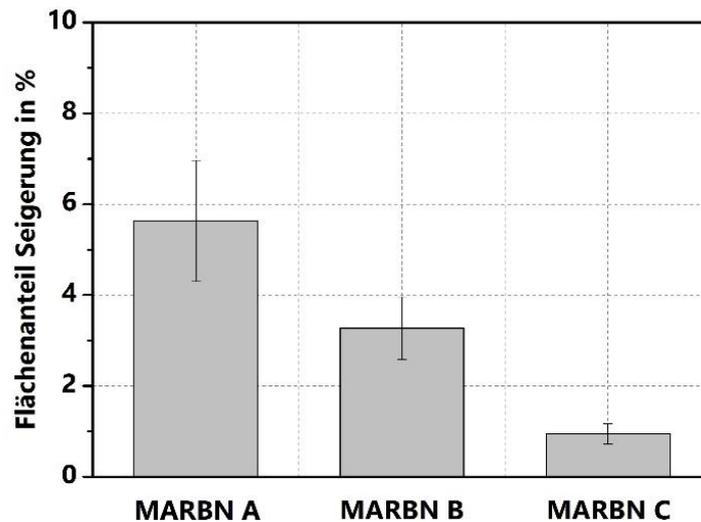


Abbildung 5.1.4.1: Makroskopischer Anteil der Mikroseigerungsgebiete am Gefüge der Chargen MARBN A, MARBN B und MARBN C.

Neben der makroskopischen Quantifizierung der Mikroseigerungsgebiete wurden die dort identifizierten Phasen auf mikroskopischer Ebene quantifiziert. Hierzu wurde der Flächenanteil  $A$ , der mittlere äquivalente Durchmesser  $D_m$  sowie die Dichte  $n$  der identifizierten Phasen ermittelt. Die Tabelle 5.1.4.1 fasst die ermittelten Kennwerte zusammen. Die Charge MARBN A beinhaltet zwei wesentlich detektierbare und quantifizierbare Typen von Mikroseigerungen, die sich hinsichtlich ihrer Ausprägung unterscheiden. Die Quantifizierung zeigt, dass die chromhaltige Phase mit 478,4 nm wesentlich größer erscheint als die wolframhaltige Phase mit lediglich 268,0 nm. Zusätzlich nimmt sie mit 8,4 % Flächenanteil fast das Vierfache der Fläche ein gegenüber der chromreichen Phase mit 2,3 %. Lediglich die Teilchendichte der wolframhaltigen Phase ist gegenüber der chromhaltigen Phase erhöht.

Die Quantifizierung der Mikroseigerungsphasen der Chargen MARBN B und MARBN C beschränkt sich auf die stark wolframhaltigen Phasen. Vereinzelt auftretende chromhaltige Phasen wurden aufgrund der sehr geringen Anzahl nicht in die quantifizierenden Betrachtungen aufgenommen. Die Mikroseigerungen der Charge MARBN B verzeichnen einen mittleren Durchmesser von 220,4 nm bei einem Flächenanteil von 2,0 % und einer Dichte von  $7,6 \cdot 10^{-13}/\text{m}^2$ . Im Fall der Charge MARBN C konnte der Durchmesser auf 384,9 nm bestimmt werden bei einem Flächenanteil von 1,9 % und einer Dichte von  $1,1 \cdot 10^{-13}/\text{m}^2$ .

Vergleicht man auf Basis der Daten die Chargen untereinander so fällt auf, dass der Flächenanteil der wolframhaltigen Phase in allen Chargen nahezu identisch ist. Die mittleren Durchmesser und die Dichten unterscheiden sich jedoch wesentlich voneinander. Die höchste Dichte ( $7,6 \cdot 10^{-13}/\text{m}^2$ ) bei geringstem Durchmesser (220,4 nm) wurde bei der Charge MARBN B beobachtet. Den größten Durchmesser von durchschnittlich 384,9 nm verzeichneten die Mikroseigerungen der Charge MARBN C. Jedoch ist deren Anzahl pro Fläche im Vergleich sehr gering.

Tabelle 5.1.4.1: Flächenanteile A, mittlerer äquivalenter Durchmesser  $D_m$  und Teilchendichte n, der in den Mikroseigerungsbereichen vorliegenden Phasen der Chargen MARBN A, MARBN B und MARBN C.

Charge	Phase	A [%]	$D_m$ [nm]	n [ $10^{-13}/m^2$ ]
MARBN A	W-reich	2,3 ± 0,9	268,0 ± 23,8	3,6
	Cr-reich	8,4 ± 3,3	478,4 ± 129,9	2,8
MARBN B	W-reich	2,0 ± 0,6	220,4 ± 43,4	7,6
MARBN C	W-reich	1,9 ± 0,6	384,9 ± 53,5	1,1

Zusätzlich wurde eine Auswertung hinsichtlich der Größenklassen der jeweiligen Mikroseigerungen unternommen. Zur besseren Darstellbarkeit wurden die beiden Mikroseigerungspopulationen der Charge MARBN A zusammengefasst betrachtet. Das erzeugte Histogramm ist in der Abbildung 5.1.4.2 dargestellt und veranschaulicht die Ausprägung der Phasen im jeweiligen Mikroseigerungsbereich. Es ist zu erkennen, dass die Charge MARBN B über vielzählige kleine Phasen im Bereich von 150 bis 200 nm verfügt. Grobe Phasen über 400 nm sind in den Seigerungsbereichen kaum vertreten. Die Charge MARBN A weist ebenfalls einen hohen Anteil an Phasen im Bereich von 150 bis 200 nm auf. Jedoch lassen sich in den Größenklassen 300 nm bis 1 µm nahezu konstante Anzahlen an Mikroseigerungen identifizieren. Die Charge MARBN C hingegen verzeichnet generell eine geringe Anzahl an Phasen innerhalb des Seigerungsbereichs. Die meisten Phasen lassen sich in die Größenklassen 350 bis 400 nm einordnen.

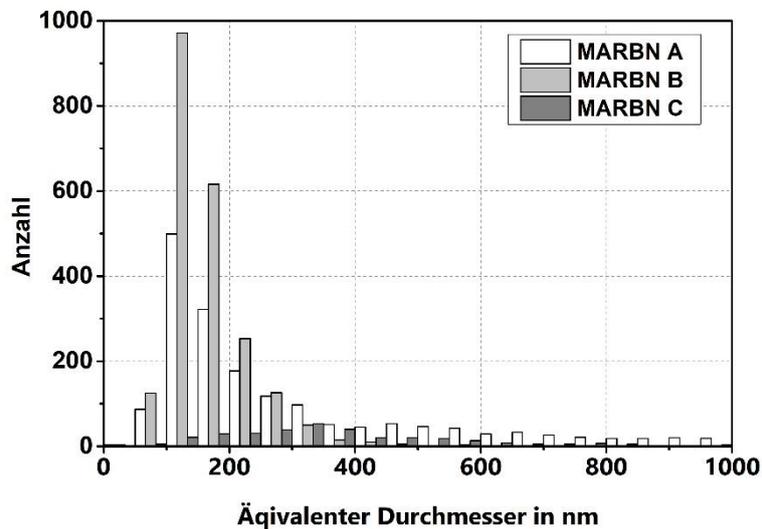


Abbildung 5.1.4.2: Histogramm der Größenverteilung von Mikroseigerungen der Chargen MARBN A, MARBN B und MARBN C im Vergleich.

Die Kenntnis über die Natur der Mikroseigerungen auf mikroskopischer und makroskopischer Ebene ist notwendig, um Zusammenhänge zwischen der Entwicklung der Mikrostruktur und dem Werkstoffverhalten während des Einsatzes sowie der Verarbeitung beschreiben zu

können. Die thermische Stabilität der Mikroseigerungen hängt maßgeblich von den gebundenen Legierungselementen sowie von der makroskopischen und mikroskopischen Verteilung ab. Basierend auf den Ergebnissen der Charakterisierung der Ausgangszustände erfolgt im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Untersuchung des Werkstoffverhaltens während der konventionellen Wärmebehandlung, des Schweißens, sowie während des Einsatzes unter Zeitstandbelastung in Hinblick auf die Veränderung der Mikroseigerungen.

## 5.2 Zeitstandverhalten

In diesem Kapitel wird auf die Ergebnisse der Untersuchungen bezüglich des Verhaltens der einzelnen Chargen unter Zeitstandbelastung bei 650 °C eingegangen. In diesem Zusammenhang werden die Zeitstandfestigkeiten beschrieben und chargenabhängig verglichen. Zusätzlich erfolgt eine Charakterisierung der Schädigung an gebrochenen Proben im Querschliff unter Nutzung von lichtmikroskopischen und rasterelektronenmikroskopischen Methoden. In diesem Zusammenhang wird die Rolle der Mikroseigerungen sowie deren chargenabhängige Ausprägung an der Zeitstandschädigung diskutiert.

### 5.2.1 Zeitstandfestigkeit

Das Werkstoffverhalten unter Kriechbedingungen kann mit Hilfe von Zeitstandversuchen auf quantitativer Ebene beschrieben werden. Ein wichtiger Kennwert zur vergleichenden Betrachtung des Kriechverhaltens ist die Zeitstandfestigkeit. Diese beinhaltet die Dauer bis zum Bruch einer Probe bei einer entsprechenden statischen Prüfspannung und erhöhter Temperatur. Proben gleicher Prüfspannungen können so sehr gut hinsichtlich der erreichten Zeitstandfestigkeiten miteinander verglichen werden. Da das Werkstoffverhalten bei hohen Spannungen stark von dem bei niedrigen Spannungen abweichen kann [155], wurden Versuche bei unterschiedlichen Spannungen durchgeführt. Zur Veranschaulichung der Zeitstandfestigkeit dient das in Abbildung 5.2.1.1 dargestellte Zeitstandschaubild. Es beinhaltet die unter Kriechbedingungen erreichte Zeit bis zum Bruch der Chargen MARBN A, MARBN B, MARBN C sowie die Literaturwerte der Charge MARBN 2 [35] für unterschiedliche Prüfspannungen und einer Prüftemperatur von 650 °C.

Durch den Vergleich der Zeitstandkurven fällt auf, dass sämtliche im Rahmen dieser Arbeit untersuchten MARBN-Chargen im betrachteten Spannungsbereich unterhalb der Zeitstandfestigkeiten der Charge MARBN 2 liegen. Ein Vergleich der Zeitstandfestigkeiten bei einer Prüfspannung von 150 MPa zeigt sehr geringe Bruchdauern von 39 h für MARBN A, 169 h für MARBN B und 1.070 h für MARBN C. Der MARBN 2 verzeichnet hingegen bei dieser Prüfspannung eine Zeitstandfestigkeit von 3.937 h [35]. Auch im Mittelfristbereich ist dieser Trend deutlich zu erkennen. Die bei einer niedrigeren Prüfspannung von 120 MPa ermittelten Bruchdauern liegen bei 5.606 h für MARBN A, 6.512 h für MARBN B sowie 12.124 h für MARBN C und damit deutlich unter der Zeitstandfestigkeit von 16.475 h der Charge MARBN 2 [35].

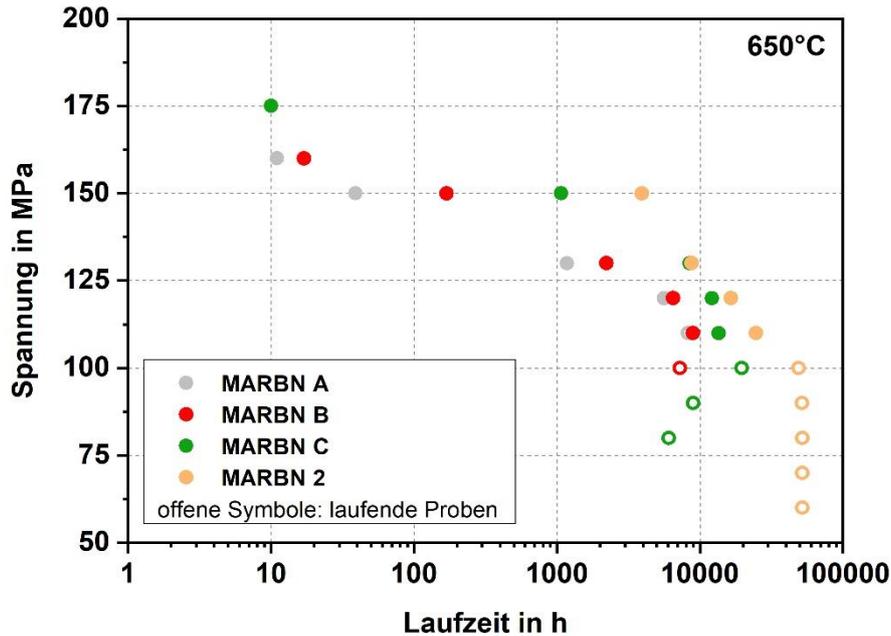


Abbildung 5.2.1.1: Zeitstanddiagramm der Chargen MARBN A, MARBN B, MARBN C und zum Vergleich MARBN 2 [35] bei 650 °C.

Auf Basis dieser Daten lässt sich erkennen, dass der Widerstand gegen Kriechen und damit die mikrostrukturelle Stabilität der hier betrachteten MARBN-Chargen A bis C eingeschränkt ist, was sich in den vergleichsweise geringen Zeitstandfestigkeiten äußert. Die mikrostrukturelle Stabilität hängt maßgeblich von der chemischen Zusammensetzung und den daraus resultierenden Festigkeitsmechanismen ab. Eine wichtige Rolle zur Stabilisation des Ausscheidungsgefüges spielt die Wirkung des Legierungselements Bor und seine Affinität zu Stickstoff. Es ist bekannt, dass ein Legieren von Bor und Stickstoff über die experimentelle Löslichkeitsgrenze (vgl. Gl. 3.2.3.1) zur Bildung von Bornitriden führt und dies die Verstärkungswirkung der beiden Elemente einschränkt [28, 116, 129]. Dies führte bei den betreffenden Werkstoffen zu einem Verlust der Zeitstandfestigkeit. Die hier betrachteten Chargen verfügen in jedem Fall über ein Bor-Stickstoffverhältnis, welches unterhalb der beschriebenen experimentellen Löslichkeitsgrenze liegt.

Zusätzlich konnten keinerlei Bornitride im Gefüge der drei Chargen identifiziert werden. Ein Zeitstandfestigkeitsabfall, der durch die Existenz von Bornitriden hervorgerufen wird, ist demnach auszuschließen. Auch hinsichtlich der chemischen Zusammensetzungen der Chargen sind keine Abweichungen von der normativen Zusammensetzung zu erkennen. Ein wesentlicher Punkt, der das Zeitstandverhalten beeinflussen kann, ist die mikrostrukturelle Homogenität der MARBN-Chargen. Innerhalb dieser Arbeit wurden in den Gefügen der Chargen MARBN A bis C deutliche Inhomogenitäten in Form von Mikroseigerungen nachgewiesen. Schlacher [35] und Mayr [9] hingegen berichten über keine Inhomogenitäten in der martensitischen Mikrostruktur der Charge MARBN 2. Mikroseigerungen wie sie innerhalb der Chargen MARBN A bis C vorhanden sind, wurden nicht identifiziert.

Aus den Untersuchungen des Kapitels 5.1 geht hervor, dass die Mikroseigerungen für das Legierungskonzept wichtige Elemente binden, welche dadurch lediglich in eingeschränkter Form zu einer Stabilisierung der Mikrostruktur beitragen. Der reduzierte Anteil an freiem Chrom, Vanadium und Niob beeinträchtigt die Bildung wichtiger  $M_{23}C_6$ - und MX-Ausscheidungen und damit die Ausscheidungsverfestigung. Die mischkristallverfestigende Wirkung wird durch fehlende Gehalte an Wolfram reduziert. Wesentlich beeinflusst wird der Widerstand gegen Kriechen durch die reduzierten Anteile an freiem Bor. Eine Stabilisation der  $M_{23}C_6$ -Karbide durch die Einlagerung von Boratomen in die freien Gitterplätze kann nicht effektiv stattfinden. Somit ist die martensitische Struktur wesentlich anfälliger gegen kriechbedingte Erholungsvorgänge, was sich innerhalb der verkürzten Dauern bis zum Bruch äußert.

Zusätzlich fällt eine Chargenabhängigkeit der Zeitstandfestigkeiten auf, die im Zusammenhang mit dem jeweiligen Mikroseigerungsanteil steht und sich sowohl im Kurzzeitbereich als auch im Mittelfristbereich nachweisen lässt. So verzeichnet die Charge MARBN A, welche den höchsten Mikroseigerungsanteil besitzt, bei jeder Spannung den geringsten Widerstand gegen Zeitstandbelastung und die niedrigsten Bruchdauern. Eine demgegenüber leicht erhöhte Zeitstandfestigkeit zeigt hingegen die weniger mikroseigerungsbehaftete Charge MARBN B. Die höchste Zeitstandfestigkeit der drei getesteten MARBN-Chargen verzeichnet die Charge MARBN C, die den niedrigsten Anteil an Mikroseigerungen im Gefüge besitzt. Inwieweit sich dieser Zusammenhang innerhalb der Mikrostruktur widerspiegelt, soll im weiteren Verlauf untersucht werden.

### 5.2.2 Charakterisierung der geschädigten Proben

Durch die Analyse gebrochener Zeitstandproben der drei Chargen soll beurteilt werden, ob sich das beschriebene Zeitstandverhalten in Verbindung mit den mikroseigerungsbehafteten Gefügen der drei Chargen bringen lässt. Hierzu wird zunächst auf die Mikrostruktur der Zeitstandproben der stark mikroseigerungsbehafteten Charge MARBN A näher eingegangen. Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der geprüften Zeitstandproben verdeutlichen die Existenz von makroskopisch sichtbaren Poren im bruchnahen Bereich (Abbildung 5.1.2.1). Die Schädigung lässt sich insbesondere im Bereich der Mikroseigerungen deutlich erkennen. Während die Seigerungsbereiche im Ausgangszustand unregelmäßig verteilt vorliegen, erfahren sie aufgrund der plastischen Verformung im eingeschnürten Bereich eine bevorzugte longitudinale Ausrichtung. Die Schädigung erscheint makroskopisch im Bereich der Mikroseigerungen als Zusammenschluss von einzelnen Porenketten zu größeren Hohlräumen. Das martensitische Matrixgefüge zeigt im Vergleich eine geringe makroskopische Schädigung. Jedoch erleidet das Gefüge durch die wirksamen Vorgänge der Erholung und der plastischen Verformung einen Strukturverlust. Dies äußert sich in der Mikrostruktur der Abbildung 5.2.2.1 B durch in Belastungsrichtung langgestreckte Körner, deren martensitische Substruktur kaum mehr zu erkennen ist.

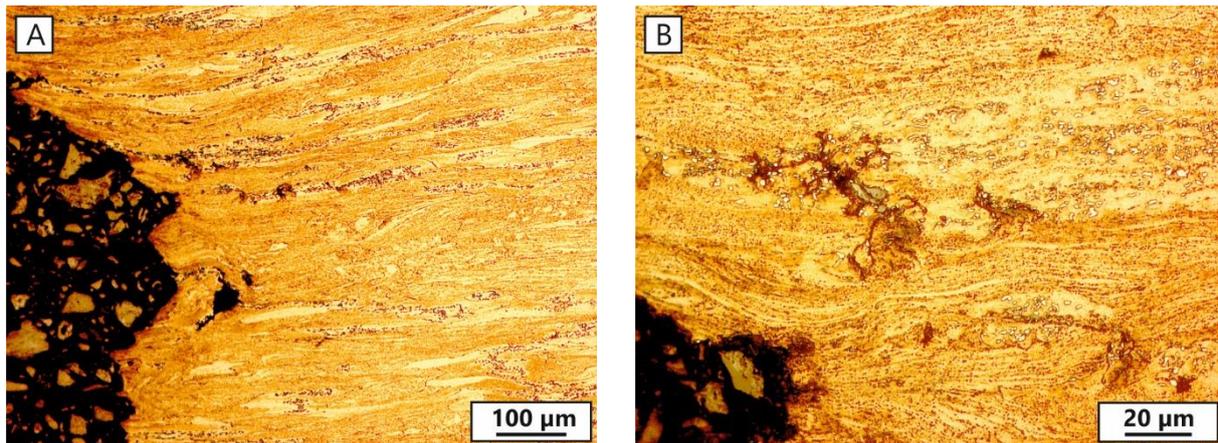


Abbildung 5.2.2.1: Lichtmikroskopische Gefügeaufnahme der bei 650 °C, 1.173 h und 130 MPa geprüften Zeitstandprobe der Charge MARBN A im bruchnahen Bereich (A) und eine Detailaufnahme des bruchnahen Bereichs (B).

In wie weit die Schädigung auf mikroskopischer Ebene stattfindet, soll unter Verwendung von rasterelektronenmikroskopischen Methoden beschrieben werden. Die Abbildung 5.2.2.2 A zeigt die Schädigung im Bereich der Mikroseigerungen. Deutlich zu erkennen sind Porennetzwerke sowie größere Makroporen in der unmittelbaren Umgebung von mehreren Mikroseigerungen. Weiterhin lassen sich auf mikroskopischer Ebene Einzelporen erkennen. Die Abbildung 5.2.2.2 B zeigt eine Detailaufnahme der Mikroseigerungsgebiete zur Verdeutlichung der Schädigung auf mikroskopischer Ebene. Die Einzelporen treten bevorzugt an der Grenzfläche der Mikroseigerungen zur Matrix auf. Diese Fehlstellen bilden während der Zeitstandbeanspruchung den Ausgangspunkt der makroskopischen Schädigung im Bereich der Mikroseigerungen. Mit andauernder Beanspruchung kommt es zum Zusammenschluss der Einzelporen zu Porennetzwerken und Makroporen im Bereich der Mikroseigerungen. Die Schädigung dieser Bereiche leistet somit einen Beitrag zur Gesamtschädigung der Charge unter Zeitstandbeanspruchung. Diese auf mikroskopischer Ebene wirksamen Schädigungsmechanismen äußern sich makroskopisch in einer Reduzierung der Zeitstandfestigkeit. In der Arbeit von Dimmler [22] wurde ebenfalls eine stärkere Porenbildung in der unmittelbaren Umgebung von Mikroseigerungsstrukturen nach der Zeitstandbeanspruchung beobachtet.

Zusätzlich ist zu erkennen, dass sich neben den Mikroseigerungen einige hell erscheinende Ausscheidungen geringerer Größe innerhalb der LE-BSE Aufnahme identifizieren lassen. Diese sind im Vergleich zu den Mikroseigerungen als wesentlich kleiner und vielzähliger zu charakterisieren. Hierbei handelt es sich aufgrund des hellen Materialkontrastes mit hoher Wahrscheinlichkeit um wolframhaltige Laves-Phase, welche sich typischerweise während der Zeitstandbelastung aus der Matrix ausscheidet. Auffallend ist, dass die Laves-Phase bevorzugt in weitreichend mikroseigerungsfreien Bereichen aufzufinden ist. In der unmittelbaren Umgebung der Mikroseigerungen sind sie kaum zu identifizieren. Dieses inhomogene Ausscheidungsverhalten der Laves-Phase steht im Zusammenhang mit den Legierungselementen, die in den Mikroseigerungen gebunden sind. Im Kapitel 5.1.1 wurde gezeigt, dass

die Mikroseigerungen über einen hohen Anteil des Legierungselements Wolfram verfügen. Die umgebende Matrix ist durch die Mikroseigerungsbildung demnach bereits an Wolfram verarmt. Dies führt zur Beeinträchtigung der Laves-Phasen-Bildung in der Umgebung der Mikroseigerungen.

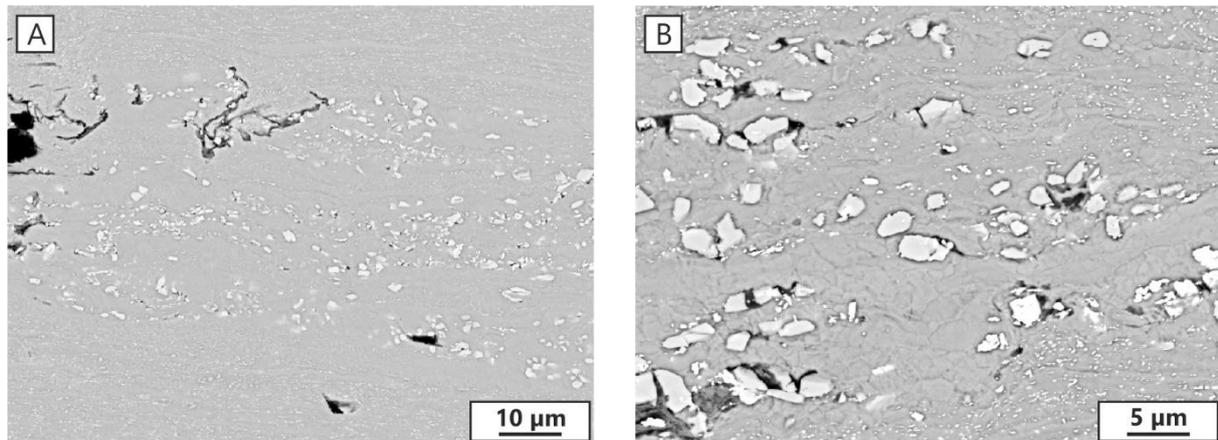


Abbildung 5.2.2.2: LE-BSE Aufnahme eines zeitstandgeschädigten Mikroseigerungsbereichs (A) und der Schädigung entlang der Grenzfläche Matrix-Mikroseigerung (B) nach dem Zeitstandversuch der Charge MARBN A bei 130 MPa, 1.173 h und 650 °C.

Weiterführende Untersuchungen zur Charakterisierung der Phasen, die im Zusammenhang mit der Schädigung stehen, erfolgen durch die Ermittlung der Elementverteilung. Die Abbildung 5.2.2.3 zeigt eine LE-BSE Aufnahme eines geschädigten Bereichs sowie dessen ermittelte Elementverteilungsbilder der Elemente Chrom, Wolfram, Niob und Vanadium. Anhand der Intensitäten und deren Überlagerungen lässt sich die Existenz der Mikroseigerungen nachweisen. Während die starken Intensitäten von Wolfram mit den Elementen Niob und Vanadium übereinstimmen, zeigt sich eine Überlagerung der schwächeren Intensitäten mit starken Chromintensitäten. Dieser Zusammenhang belegt neben der charakteristischen Form und den unterschiedlichen Materialkontrasten der Phasen, dass es sich um die im Ausgangszustand beobachteten chrom-, und wolframreichen Mikroseigerungen handelt. Unabhängig von der Art der Phasen tragen beide durch die Schädigung im Bereich der Grenzfläche zwischen Matrix und Mikroseigerungen zur Gesamtschädigung während der Zeitstandsbeanspruchung bei.

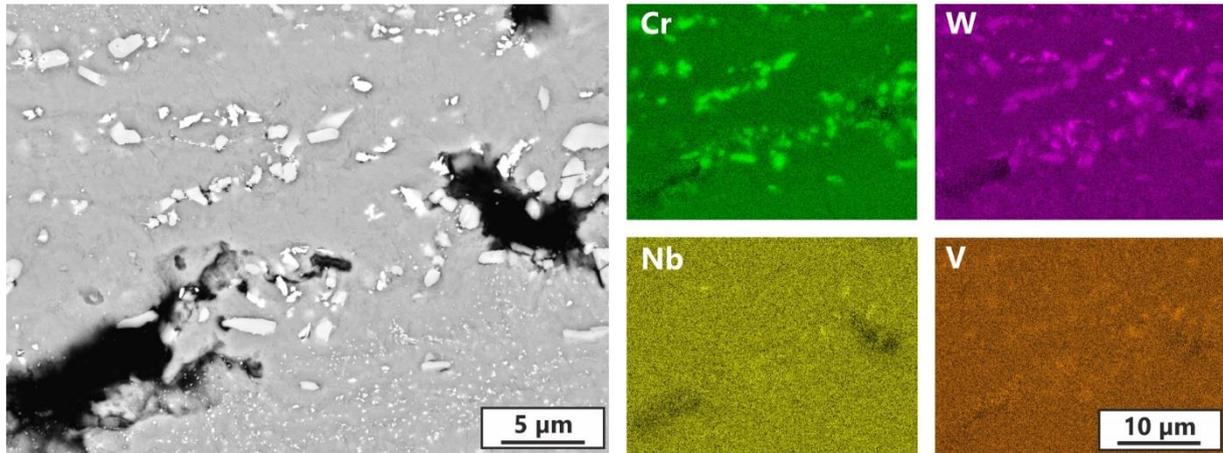


Abbildung 5.2.2.3: LE-BSE Aufnahme und Elementverteilungsbilder von Chrom, Wolfram, Niob und Vanadium im Bereich von Mikroseigerungen und Schädigung nach dem Zeitstandversuch der Charge MARBN A bei 130 MPa, 1.173 h und 650 °C.

Anhand der Charakterisierung der Zeitstandproben der Charge MARBN B soll gezeigt werden, welchen Einfluss das mikroseigerungsbehaftete Gefüge auf die Schädigungsentwicklung und somit auf das Zeitstandverhalten hat. Hierzu dienen Untersuchungsergebnisse zweier Zeitstandproben unterschiedlicher Laufzeiten und Prüfspannungen. Die lichtmikroskopische Gefügaufnahme der Abbildung 5.2.2.4 A verdeutlicht am Beispiel der Probe mit der Prüfspannung von 110 MPa die Entwicklung der Poren auf makroskopischer Ebene. Die Porenbildung während des Zeitstandversuchs erfolgt makroskopisch sichtbar längs zur Belastungsrichtung. Die zeilenförmige und regelmäßig auftretende Porenverteilung ist stark am umgeformten Gefüge des Ausgangszustandes orientiert. Meist erscheinen die Poren in einer Ebene und ebenso anisotrop verteilt, wie das Ausgangsgefüge und die identisch orientierten Mikroseigerungszeilen.

In der Abbildung 5.2.2.4 B wird eine Detailaufnahme des Gefügebereichs dargestellt. Die Matrix der Charge MARBN B lässt nach der Zeitstandbelastung im Bereich der Einschnürung kaum mehr eine martensitische Struktur erkennen. Stattdessen ist das Gefüge aufgrund der Erholungsvorgänge durch stark vergrößerte Ausscheidungen und in Belastungsrichtung deformierte Körner geprägt. Weiterhin lassen sich im Bereich der Poren selbst anhand der lichtmikroskopischen Aufnahme besonders grobe Ausscheidungen erkennen.

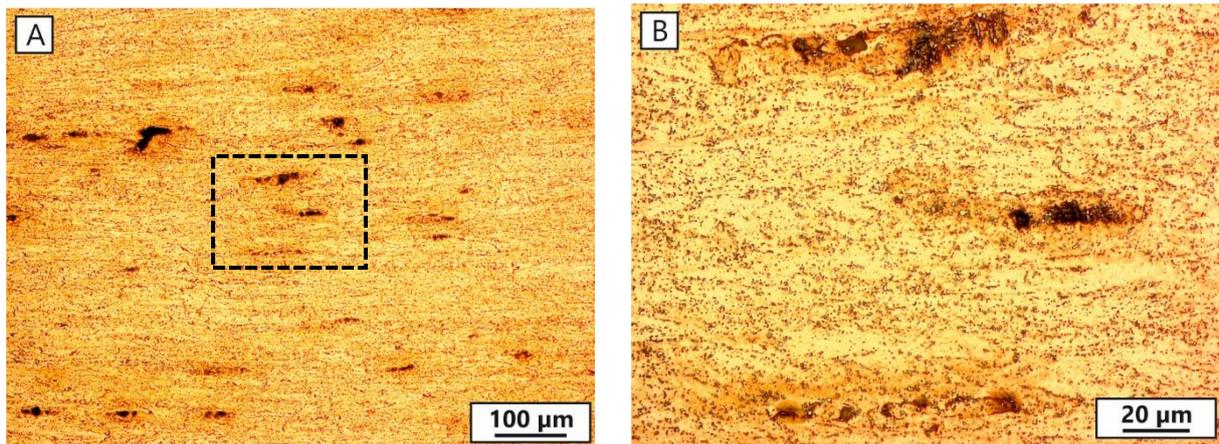


Abbildung 5.2.2.4: Lichtmikroskopische Gefügeaufnahme der bei 650 °C, 8.943 h und 110 MPa geprüften Zeitstandprobe der Charge MARBN B im bruchnahen Bereich (A) und dessen Detailaufnahme (B).

Anhand der rasterelektronenmikroskopischen LE-BSE Aufnahme der Abbildung 5.2.2.5 A lässt sich die Schädigung in der Nähe des Bruchufers erkennen. Die Poren haben eine längliche Ausdehnung und richten sich entlang der Verformung aus, die durch die Einschnürung während des Zeitstandversuchs erfolgt. Die Matrix ist gekennzeichnet durch eine Vielzahl hell erscheinender Ausscheidungen. Die Abbildung 5.2.2.5 B verdeutlicht dies innerhalb einer vergrößerten LE-BSE Aufnahme. Während des Zeitstandversuches kommt es legierungstypisch zur Bildung der wolframhaltigen Laves-Phase. Diese besitzt aufgrund ihres hohen Wolframgehaltes im LE-BSE Modus einen identisch erscheinenden Phasenkontrast wie die bereits im Ausgangszustand vorhandenen Mikroseigerungen. Deutlich zu erkennen ist, dass eine Schädigung im Bereich dieser hell erscheinenden Phasen auftritt. Ob es sich hierbei um Laves-Phasen oder Mikroseigerungsbereiche handelt, kann auf Grundlage des Materialkontrasts und der Morphologie im Fall der Charge MARBN B nicht beurteilt werden. Aus diesem Grund wurden im Bereich der Schädigung Elementanalysen durchgeführt.

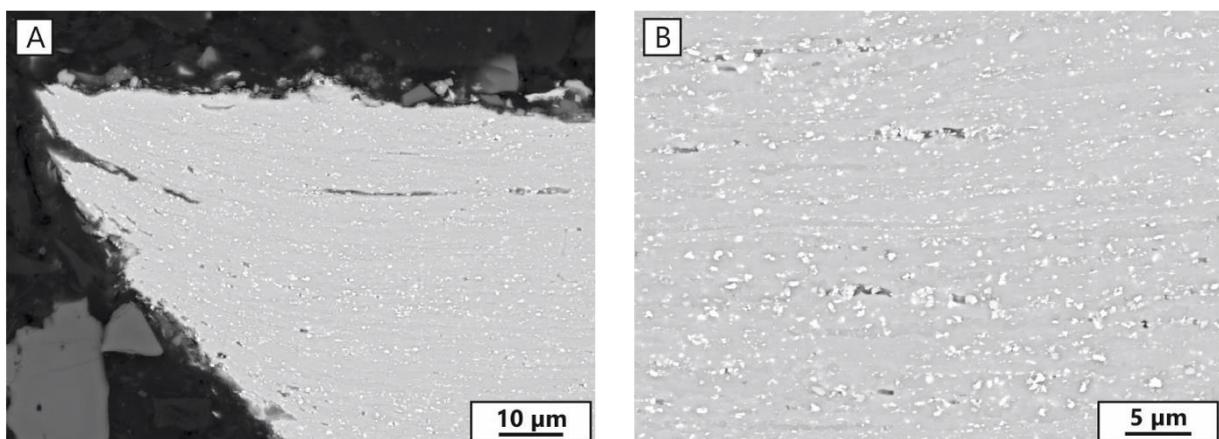


Abbildung 5.2.2.5: LE-BSE Aufnahme des Bruchufers (A) und der Schädigung im Bereich von Mikroseigerungen (B) nach dem Zeitstandversuch der Charge MARBN B bei 130 MPa, 2.218 h und 650 °C.

Die Abbildung 5.2.2.6 zeigt die LE-BSE Aufnahme eines derartig geschädigten Bereichs sowie die Elementverteilungsbilder der Elemente Chrom, Wolfram, Niob und Vanadium. In der unmittelbaren Umgebung der hell erscheinenden Phasen ist eine Schädigung in Form von Porenbildung zu erkennen. Anhand der Intensitätsüberlagerung von Wolfram, Niob und Vanadium lässt sich nachweisen, dass es sich bei zahlreichen Phasen um die betreffenden Mikroseigerungen handelt und nicht um Laves-Phase. Als Laves-Phase können diejenigen Phasen identifiziert werden, welche sich im Elementverteilungsbild der Abbildung 5.2.2.6 lediglich der Wolframintensität zuordnen lassen. Chromhaltige Phasen, die im LE-BSE Modus über einen grauen Materialkontrast verfügen, können als chromhaltige  $M_{23}C_6$ -Karbide charakterisiert werden. Die Untersuchungen der gebrochenen Zeitstandproben zeigten, dass die Schädigung während der Zeitstandbelastung zu wesentlichen Teilen im Bereich der Mikroseigerungen stattfindet. Die Existenz der Mikroseigerungen und das häufige Auftreten führt dazu, dass es während des Zeitstandversuchs zu einem vergleichsweise frühen Versagen kommt.

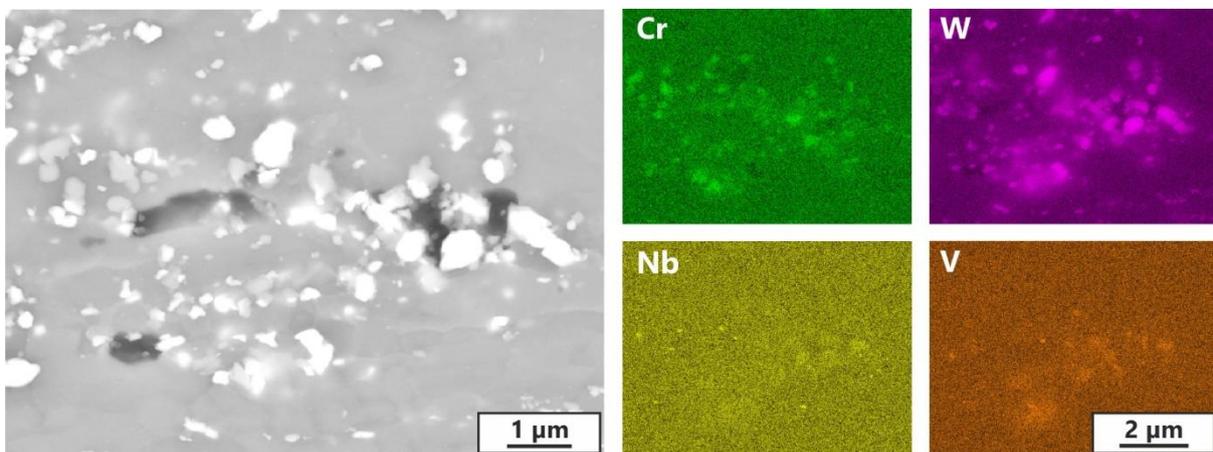


Abbildung 5.2.2.6: LE-BSE Aufnahme und Elementverteilungsbilder von Chrom, Wolfram, Niob und Vanadium im Bereich von Mikroseigerungen und der Schädigung nach dem Zeitstandversuch der Charge MARBN B bei 130 MPa, 2.218 h und 650 °C.

Im weiteren Verlauf soll auf die kriechgeschädigte Mikrostruktur der Charge MARBN C näher eingegangen werden. Hierzu wurde die bei 650 °C und 110 MPa zeitstandbelastete Probe einer eingehenden Charakterisierung unterzogen. Im Bereich des Bruchufers lässt sich die Mikrostruktur mit Hilfe der Abbildung 5.2.2.7 beschreiben. Die Teilabbildung A zeigt die kriechverformte martensitische Matrix, welche sowohl einige große Poren als auch einige lokale kleinere Porenansammlungen beinhaltet. Die lichtmikroskopische Gefügaufnahme der Teilabbildung B verdeutlicht dies in einer höheren Vergrößerung. Auffallend ist, dass sich diese Porenansammlungen in Bereichen von Ausscheidungsanhäufungen befinden. Diese treten innerhalb der Matrix unregelmäßig auf und verfügen über eine charakteristische längliche Ausdehnung ähnlich der Mikroseigerungsgebiete des Ausgangsgefüges. Die martensitische Substruktur ist aufgrund der Kriechverformung in Richtung der Belastung stark verformt.

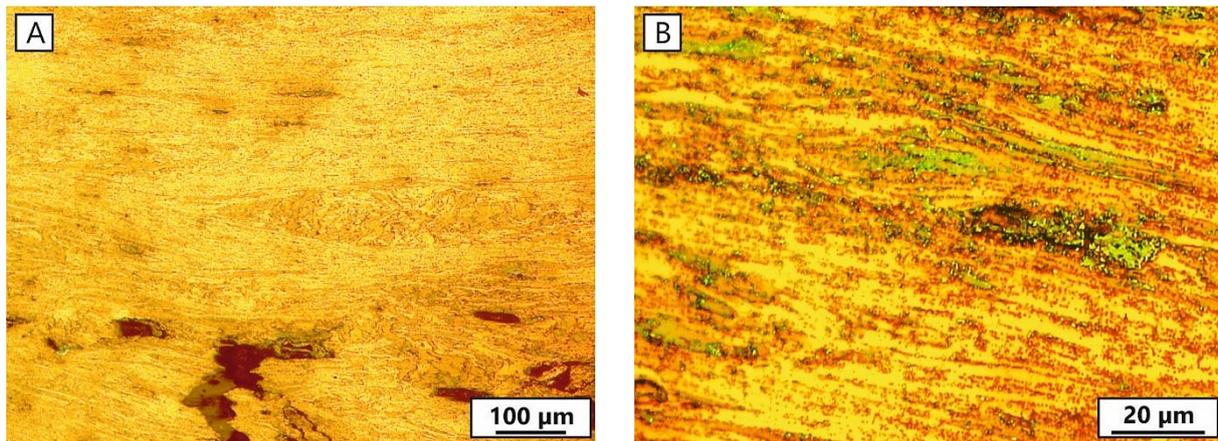


Abbildung 5.2.2.7: Lichtmikroskopische Gefügaufnahme der bei 650 °C, 13.532 h und 110 MPa geprüften Zeitstandprobe der Charge MARBN C im bruchnahen Bereich (A) sowie eine Detailaufnahme eines geschädigten Mikroseigerungsbereichs (B).

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden durchgeführt, um die kriechgeschädigten Bereiche detaillierter zu charakterisieren. Die Abbildung 5.2.2.8 A zeigt eine LE-BSE Aufnahme dieser Bereiche in der Nähe des Bruchufers. Deutlich zu erkennen ist, dass diese Bereiche einer bevorzugten Schädigung und einer kriechinduzierten Verformung unterliegen. Das martensitische Gefüge ist in Belastungsrichtung stark verformt und weist eine deutliche Porenbildung auf. Im markierten Bereich, der eine sichtbar erhöhte Dichte an hell erscheinenden Ausscheidungen aufweist, sind einige längliche Poren zu erkennen. Die Abbildung 5.2.2.8 B zeigt die LE-BSE Aufnahme eines dieser Bereiche fern vom Bruchufer der Probe. Das Gefüge unterliegt im Gegensatz zum bruchnahen eingeschnürten Bereich einer geringeren plastischen Verformung. Dies äußert sich in einer deutlich sichtbaren martensitischen Lattenstruktur der Matrix. Auch im Bereich geringerer plastischer Verformung lässt sich die Existenz von Poren innerhalb der Zonen angehäufter Ausscheidungen erkennen. Aufgrund des charakteristischen Aussehens dieser Bereiche kann vermutet werden, dass es sich hierbei um Mikroseigerungszonen handelt.

Eine genaue Identifizierung erfolgt unter Verwendung der EDX-Elementmessungen. Die Abbildung 5.2.2.9 beinhaltet eine im LE-BSE Modus erzeugte Übersichtsaufnahme eines derartig kriechgeschädigten Bereichs sowie eine weitere Detailaufnahme. Die Gefügaufnahmen zeigen vielzählige im Materialkontrast hell erscheinende Ausscheidungen sowie lokal konzentrierte Kriechporen innerhalb des beschriebenen Bereichs. Zur Charakterisierung dieser Bereiche wurden Elementmessungen durchgeführt. Die ermittelten Elementverteilungsbilder von Chrom, Wolfram, Niob und Vanadium der Detailaufnahme sind in der Abbildung 5.2.2.9 aufgeführt. Sie erlauben eine Zuordnung der sich überlagernden Elemente zu den jeweiligen Phasen und eine Differenzierung gegenüber der während des Kriechens gebildeten Laves-Phase. Die sich überlagernden Intensitäten von Wolfram, Niob, Vanadium und zu geringen Teilen Chrom belegen die Existenz der Mikroseigerungen innerhalb der geschädigten Bereiche. Auf Basis der Elementverteilungsbilder lässt sich erkennen, dass insbesondere nahe der Mikroseigerungen Kriechporen auftreten.

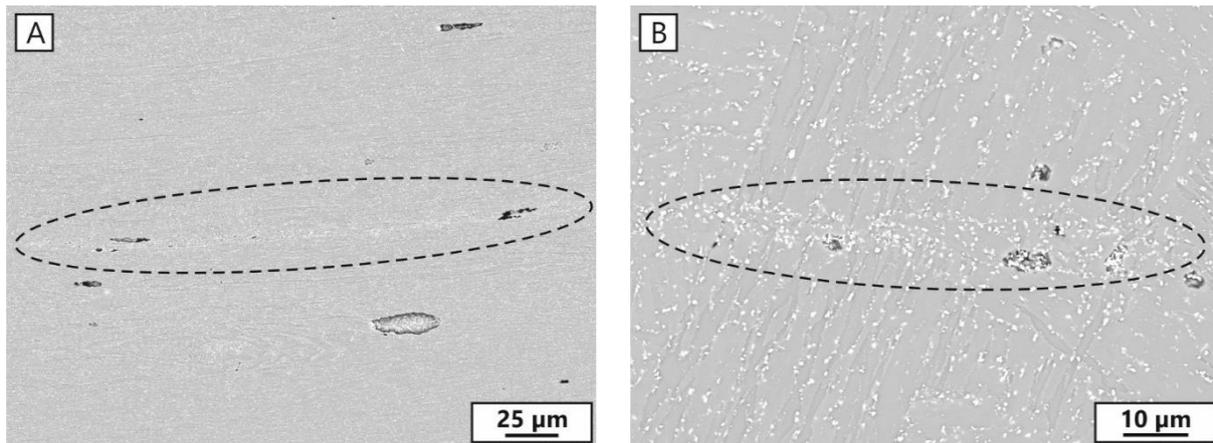


Abbildung 5.2.2.8: LE-BSE Aufnahme eines Mikroerigerungsbereichs nach der Zeitstandbelastung bei 110 MPa, 13.532 h und 650 °C der Charge MARBN C nahe des Bruchufers (A) und fern vom Bruchufer (B).

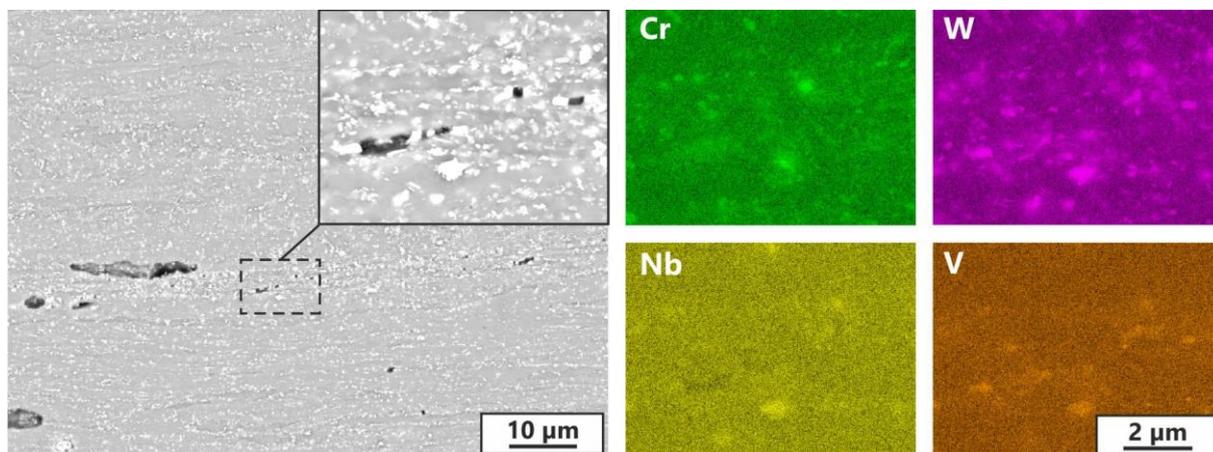


Abbildung 5.2.2.9: LE-BSE Aufnahme und Elementverteilungsbilder von Chrom, Wolfram, Niob und Vanadium (Gew.-%) der Schädigung im Bereich von Mikroerigerungen nach dem Zeitstandversuch der Charge MARBN C bei 110 MPa, 13.532 h und 650 °C.

### 5.2.3 Chargenabhängige Betrachtung

Innerhalb dieses Kapitels wird zusammenfassend die chargenabhängige Wirkung der mikroerigerungsbehafteten Gefüge auf das unterschiedliche Zeitstandverhalten diskutiert. Dabei werden die Ergebnisse der Untersuchungen hinsichtlich des Zeitstandverhaltens mit den Ergebnissen aus der Charakterisierung der gebrochenen Proben in Zusammenhang gebracht.

Wie im Kapitel 5.2.1 dargestellt, zeigten sich im untersuchten Spannungsbereich deutliche Unterschiede der Zeitstandfestigkeiten der drei MARBN-Chargen. Die Charge MARBN A zeigte hierbei die niedrigste Zeitstandfestigkeit, gefolgt von der Charge MARBN B. Die höchste Zeitstandfestigkeit verzeichnete die Charge MARBN C. Auf Basis der mikrostrukturellen Charakterisierung der Ausgangszustände wurde bereits vermutet, dass dies im Zusammenhang

mit dem Grad der Inhomogenität steht. Auf dieser Grundlage wurden Untersuchungen der gebrochenen Zeitstandproben durchgeführt. Die Charakterisierung der gebrochenen Zeitstandproben zeigt, dass alle drei Chargen unter Zeitstandbelastung bei 650 °C Kriechschädigung in der Nähe von Mikroseigerungen aufweisen. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Mikroseigerungsanteile der Chargen MARBN A, MARBN B und MARBN C kann geschlussfolgert werden, dass die chargenabhängige Zeitstandfestigkeit unmittelbar auf den Grad der Inhomogenität zurückgeführt werden kann. Stark seigerungsbehaftete Gefüge weisen demnach mehr potentiell poreninitiierende Bereiche auf, als weniger seigerungsbehaftete Gefüge. Dies konnte durch die Gefügecharakterisierung der zeitstandbelasteten Proben nachgewiesen werden. Der daraus resultierende Zusammenhang zwischen seigerungsbedingter Schädigung und Bruchzeitpunkt ist in der schematischen Darstellung der Kriechkurven in der Abbildung 5.2.3.1 für die drei Chargen vergleichend zusammengefasst.

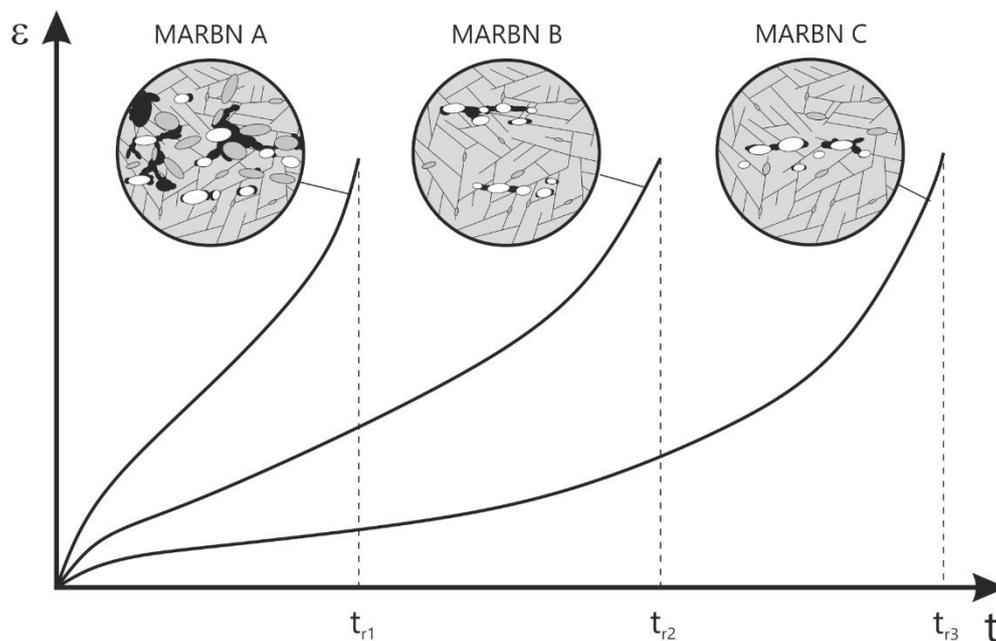


Abbildung 5.2.3.1: Schematische Darstellung der chargenabhängigen Schädigung und des Kriechverhaltens während des Zeitstandversuchs bei 650 °C.

Ein weiterer Aspekt, den es zu betrachten gilt, ist die seigerungsbedingte, chargenabhängige Reduzierung verfügbarer Legierungselemente, welche zur Stabilisierung der Mikrostruktur benötigt werden. Generell kann das Potential eines Werkstoffs im inhomogenen Zustand nicht vollständig genutzt werden, da die Legierungselemente in unerwünschter Form als Mikroseigerungen gebunden vorliegen. So fehlt es an effektiv nutzbaren Anteilen von Chrom, Bor, Niob und Vanadium zur Erzeugung temperaturstabiler  $M_{23}C_6$  und MX-Ausscheidungen. Reduzierte Gehalte an Wolfram beeinflussen zusätzlich die Mischkristallhärtung der

umliegenden Matrix negativ. Dies führt in Summe zur Einschränkung der Temperaturstabilität der Mikrostruktur, da diese wesentlich anfälliger gegen kriechbedingte Erholungsvorgänge ist. Makroskopisch äußert sich dies bezogen auf das Werkstoffverhalten in einer reduzierten Zeitstandfestigkeit gegenüber homogenen Werkstoffzuständen. Dieser Zusammenhang ist ebenfalls in Hinblick auf den unterschiedlichen Grad der Inhomogenität der jeweiligen Chargen zu sehen. Der Anteil im Gefüge, die Größe und die Dichte der Mikroseigerungen beeinflusst auch den effektiv verfügbaren Anteil der Legierungselemente. Gefüge deren Mikroseigerungsanteil hoch ist, haben bedeutend weniger Legierungselemente für stabilisierende Ausscheidungen zur Verfügung als Gefüge mit einem geringeren Mikroseigerungsanteil. Dies äußert sich ebenfalls in einem voneinander abweichenden Zeitstandverhalten.

Die beiden beschriebenen Effekte der lokal bevorzugten Schädigung und der eingeschränkten Stabilisierung basieren auf der Existenz der Mikroseigerungen und tragen wesentlich zur Gesamtschädigung bei. In Abhängigkeit des Mikroseigerungsanteils bewirken sie eine unterschiedlich stark ausgeprägte Reduzierung der Zeitstandfestigkeit.

### 5.3 Schweißsimulation

Der thermische Einfluss von Schweißzyklen auf die Entwicklung der Mikroseigerungen innerhalb der Wärmeeinflusszone soll im Folgenden dargestellt und diskutiert werden. Hierzu wurden zur Abbildung der unterschiedlichen Wärmeeinflusszonenbereiche sechs verschiedene Spitzentemperaturen mit einer  $t_{8/5}$ -Zeit von 20 s thermisch simuliert. Die Charakterisierung der resultierenden Gefüge wurde mit lichtoptischen und rasterelektronenmikroskopischen Methoden realisiert.

Die Abbildungen 5.3.1 bis 5.3.3 A bis F verdeutlichen die strukturelle Entwicklung der Gefüge während der Schweißzyklensimulation aller drei MARBN-Chargen auf qualitativer Ebene. Anhand der lichtmikroskopischen Gefügebildungen der Mikroseigerungsgebiete der Charge MARBN A lässt sich deren Entwicklung während eines Schweißzyklus sehr gut nachvollziehen (Abbildung 5.3.1). Während einer thermischen Simulation der Spitzentemperatur von 900 °C sind bezogen auf den Ausgangszustand kaum makroskopisch sichtbare Veränderungen zu erkennen. Mit zunehmender Spitzentemperatur hingegen lässt sich die Ausbildung von hell erscheinenden Bereichen in der unmittelbaren Nähe der Mikroseigerungen beobachten. Bei diesen Bereichen handelt es sich um die Hochtemperaturphase Deltaferrit. Bereits bei einer Spitzentemperatur von 1.000 °C (Teilabbildung B) findet die Initiierung des Deltaferrits statt. Verglichen mit homogenen MARBN-Werkstoffen ist mit der Ausbildung des Deltaferrits bei wesentlich höheren Temperaturen zu rechnen. Mayr et al. [94] identifizierten beispielsweise in ihrer Arbeit mit Hilfe von In-situ-Röntgenbeugung den Beginn der Deltaferritbildung während der Schweißsimulation einer MARBN-Güte bei 1.220 °C. Die in den beschriebenen Versuchen

zu tieferen Temperaturen verschobene Deltaferritinitiiierung ist auf die Wirkung der in den Mikroseigerungen gebundenen Elemente zurückzuführen. Legierungselemente wie Chrom, Wolfram, Vanadium und Niob wirken ferritstabilisierend, was eine Erweiterung des Hochtemperaturphasenbereichs zu niedrigeren Temperaturen zur Folge hat. Dieser Effekt der lokal erhöhten Elementkonzentration durch Ausscheidungsauflösung wird in der Literatur ebenfalls beschrieben [94, 95, 101].

Die Mikrostruktur des simulierten Temperaturbereichs von 1.000 °C bis 1.100 °C (Feinkornzone) ist durch die Existenz von Deltaferrit und nicht-umgewandelten Mikroseigerungen gekennzeichnet. Eine weitere Erhöhung der Spitzentemperatur auf 1.200 °C und 1.300 °C (Grobkornzone) äußert sich in einer deutlichen Zunahme des Anteils an Deltaferrit und einer sichtbaren Reduktion der Mikroseigerungen (Teilabbildung D und E). Die Ferritphase erscheint in ihrer Morphologie länglich bis elliptisch entsprechend der ursprünglichen Anordnung der Seigerungsbereiche. Eine Abbildung des Gefüges der Charge MARBN A nahe der Fusionslinie erfolgt durch die thermische Simulation der Spitzentemperatur von 1.400 °C. Die Ausbildung des Deltaferrits in diesem Bereich ist morphologisch gekennzeichnet durch deutlich sichtbare Korngrenzen und eine typische kantige Struktur der einzelnen Körner.

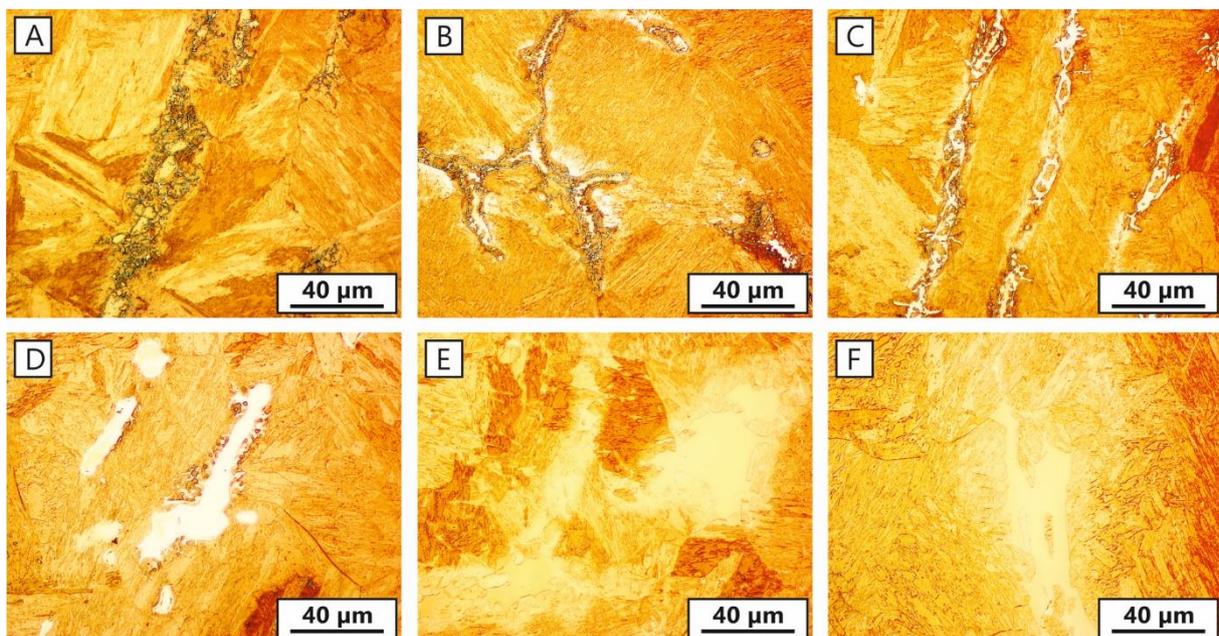


Abbildung 5.3.1: Lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen von Seigerungsbereichen der Charge MARBN A nach der thermo-physikalischen Simulation der Spitzentemperatur 900 °C (A), 1.000 °C (B), 1.100 °C (C), 1.200 °C (D), 1.300 °C (E) und 1.400 °C (F).

Die Charge MARBN B zeigt grundsätzlich ein ähnliches Verhalten während der thermischen Simulation der Wärmeeinflusszone. Die Abbildung 5.3.2 beschreibt die Entwicklung des Gefüges bezüglich der Mikroseigerungen in Abhängigkeit der Spitzentemperaturen (900 °C bis 1.400 °C). Steigt diese, kommt es zur Ausbildung von länglich erscheinenden Ferritzeilen entsprechend der Ausrichtung der Mikroseigerungsbereiche. Die Initiierung einzelner

Deltaferritkeime starten bei einer Spitztemperatur von 1.000 °C in der unmittelbaren Umgebung der Mikroseigerungen.

Die Teilabbildung B zeigt den hell erscheinenden Deltaferritbereich in der Umgebung der Mikroseigerungszeilen. Verglichen mit der Charge MARBN A ist die Ausprägung jedoch als sehr gering einzuschätzen. Erst höhere Temperaturen, die den Bereichen der Grobkornzone entsprechen (1.200 °C bis 1.400 °C) führen zu einer deutlich verstärkten Ausbildung der Deltaferritbereiche. Die Teilabbildungen D, E und F zeigen im Vergleich das Wachstum der Ferritkörner mit zunehmender Spitztemperatur. Während bei 1.200 °C die Bereiche aus einer kettenförmigen Agglomeration einzelner Deltaferritkörner bestehen, bilden sich bei 1.300 °C und 1.400 °C großflächigere, langgezogene Deltaferritkörner aus. Gegenüber der Charge MARBN A ergeben sich wesentliche Unterschiede hinsichtlich des Phasenanteils und der Orientierung im Gefüge. Basierend auf den lichtmikroskopischen Aufnahmen der Abbildung 5.3.2 ist der Anteil als geringer einzuschätzen. Die Orientierung der Deltaferritkörner ist aufgrund der umformbedingten anisotropen Ausbildung der Seigerungsgebiete bevorzugt längs zur Rohrumformrichtung zu identifizieren.

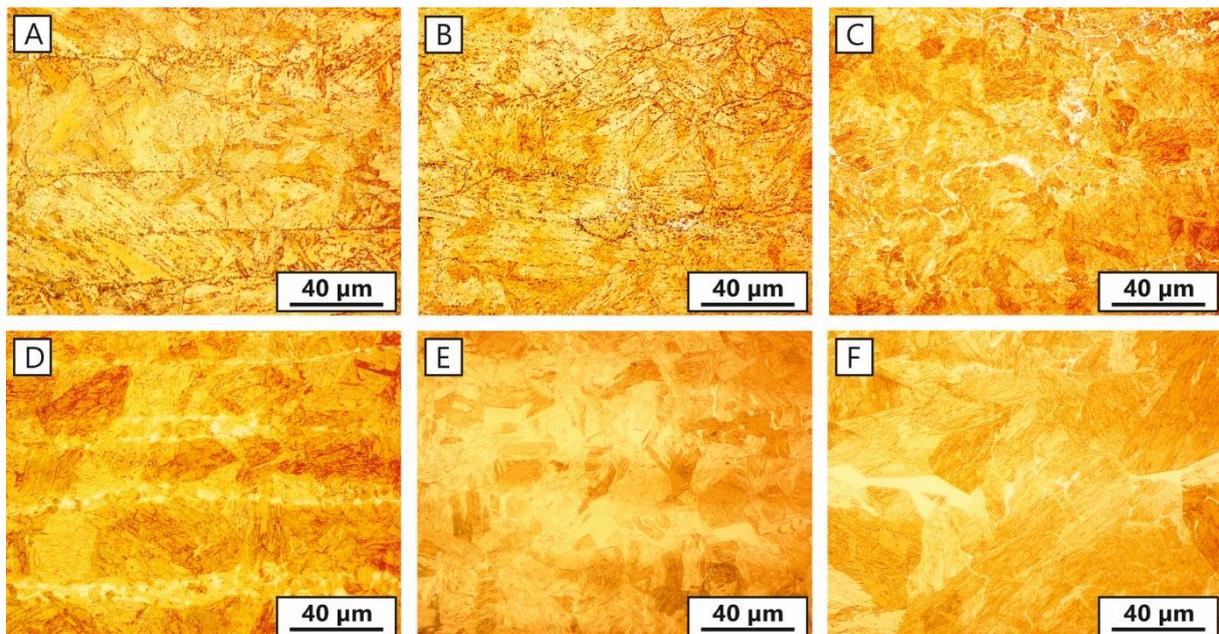


Abbildung 5.3.2: Lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen von Seigerungsgebieten der Charge MARBN B nach der thermo-physikalischen Simulation der Spitztemperatur 900 °C (A), 1.000 °C (B), 1.100 °C (C), 1.200 °C (D), 1.300 °C (E) und 1.400 °C (F).

Die lichtmikroskopische Charakterisierung des dickwandigen Rohrs der Charge MARBN C nach erfolgter Schweißzyklensimulation ist in der Abbildung 5.3.3 zusammengefasst. Aus den einzelnen Gefügeaufnahmen lässt sich erkennen, dass das Verhalten der Mikroseigerungsgebiete bezüglich der Deltaferritumwandlung ähnlich abläuft. Bei einer Spitztemperatur von 1.000 °C kommt es zur anfänglichen Keimbildung der Deltaferrite im Bereich der Mikroseigerungen. In der Abbildung 5.3.3 B ist ein derartiger Deltaferritkeim zu

sehen. Diese Keime wachsen innerhalb der Feinkornzone mit der Erhöhung der Spitztemperatur auf 1.100 °C (Teilabbildung C). Eine fortgeschrittene Umwandlung auf makroskopischer Ebene beginnt ab 1.200 °C (Teilabbildung D).

Das Wachstum der Deltaferrite geht mit einem Rückgang der Mikroseigerungen mit steigender Spitztemperatur einher. Insbesondere im Bereich der Grobkornzone ist mit verstärkter Deltaferritbildung zu rechnen. Zusätzlich zur seigerungsbedingten Deltaferritbildung lässt sich bei der höchsten Spitztemperatur von 1.400 °C entlang der Subkorn Grenzen netzwerkartiger Deltaferrit erkennen. Ähnlich wie bei dem aus der Charge MARBN B gefertigten dünnwandigen Rohr erscheinen die Deltaferritzeilen in longitudinaler Ausdehnung entlang der Mikroseigerungen. Verglichen mit den Chargen MARBN A und B erscheint der Deltaferritanteil auf Basis der qualitativen Gefügebetrachtungen jedoch deutlich geringer.

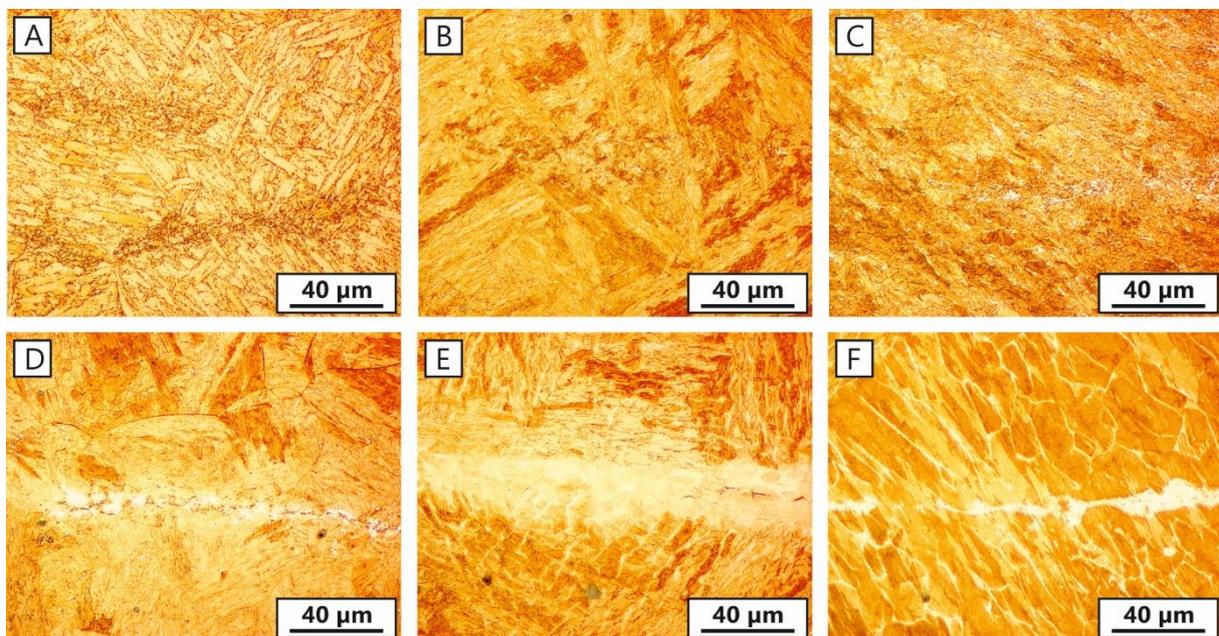


Abbildung 5.3.3: Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen von Seigerungsbereichen der Charge MARBN C nach der thermo-physikalischen Simulation der Spitztemperatur 900 °C (A), 1.000 °C (B), 1.100 °C (C), 1.200 °C (D), 1.300 °C (E) und 1.400 °C (F).

Um einen quantitativen Vergleich der einzelnen Chargen hinsichtlich des Verhaltens der unterschiedlich mikroseigerungsbehafteten Gefüge vornehmen zu können, wurden relevante Gefügekenngrößen ermittelt. Zur Quantifizierung diente die Auswertung der mit Hilfe des LE-BSE-Detektors erzeugten rasterelektronenmikroskopischen Gefügaufnahmen. Die Abbildung 5.3.4 zeigt in den Diagrammen A bis D die Flächenanteile der identifizierten Mikroseigerungen, deren äquivalenter Durchmesser, deren Dichte sowie den Anteil des entstandenen Deltaferrits. Die Interpretation des Verhaltens der Mikroseigerungen während eines simulierten Schweißzyklus ist auf quantitativer Ebene unter Verwendung aller vier Diagramme möglich. Die Darstellung der Kennwerte erfolgt für jede Spitztemperatur als addierter Säulenstapel der jeweiligen Mikroseigerung/Charge.

Betrachtet man die Verläufe aller Diagramme, lässt sich ein genereller Trend erkennen. Beginnend mit den Kennwerten des unbeeinflussten Ausgangszustandes nehmen mit zunehmender Spitzentemperatur der Flächenanteil, der Durchmesser sowie die Dichte der Mikroseigerungen ab. Bereits nach einer Spitzentemperatur von 900 °C lässt sich eine signifikante Reduktion der Flächenanteile und der Dichte der Mikroseigerungen erkennen. Die mittleren Durchmesser hingegen erfahren nur eine geringfügige Reduktion. Dies lässt den Schluss zu, dass insbesondere zahlreiche kleine Phasen bei 900 °C aufgelöst werden.

Ab einer Spitzentemperatur von 1.000 °C findet eine kontinuierliche Abnahme des Durchmessers, der Flächenanteile und der Dichten bis 1.200 °C statt. Ab 1.300 °C verzeichnen mit Ausnahme der Charge MARBN C alle Chargen eine vollständige Auflösung der Mikroseigerungen. Mit der kontinuierlichen Reduktion der Mikroseigerungen während der Erhöhung der Spitzentemperatur geht eine Zunahme des Deltaferritanteils einher. Die Initiierung lässt sich bereits ab einer Spitzentemperatur von 1.000 °C beobachten. Dies kann am Beispiel der LE-BSE-Aufnahme der Charge MARBN A mikrostrukturell belegt werden (Abbildung 5.3.5). Die Initiierung des Deltaferrits beginnt entlang der chrom- und wolframhaltigen Mikroseigerungen, was zur Ausbildung der charakteristischen Form des Deltaferrits führt.

Quantitativ verzeichnen die Chargen MARBN B und MARBN C nur sehr geringe Deltaferritanteile von 0,07 % bzw. 0,09 % bei 1.000 °C. Die Charge MARBN A hingegen weist einen wesentlich höheren Anteil von 2,00 % auf. Dies hängt mit der chargenabhängigen Ausbildung der Seigerungsbereiche des Ausgangszustandes zusammen. Zusätzlich zu den wolframhaltigen Seigerungsphasen, die auch in den Chargen MARBN B und C nachgewiesen wurden, zeigt die Charge MARBN A eine Vielzahl chromhaltiger Mikroseigerungen. Diese führen aufgrund der zusätzlichen ferritstabilisierenden Wirkung zu dem beobachteten Effekt der verstärkten Deltaferritbildung der Charge MARBN A bei der Initiierungstemperatur von 1.000 °C. Der Gehalt an Deltaferrit erfährt im Gefüge der Chargen ab 1.100 °C einen prozentual gesehen großen Zuwachs. Die Anteile belaufen sich auf 3,4 % (MARBN A), 2,8 % (MARBN B) und 0,7 % (MARBN C). Mit zunehmender Spitzentemperatur steigen die Anteile chargenabhängig unterschiedlich stark an und laufen ab etwa 1.300 °C in eine Sättigung. Im Hinblick auf die maximalen Anteile des Deltaferrits ist hervorzuheben, dass diese für jede Charge unterschiedlich hoch ausfallen. So verzeichnet die Charge MARBN A einen maximalen Anteil von 4,9 %, wohingegen MARBN B 3,2 % und MARBN C lediglich 2,8 % aufweisen. Dieser Zusammenhang lässt sich auf die unterschiedlich stark ausgeprägten Mikroseigerungsanteile der einzelnen Chargen zurückführen. Stark mikroseigerungsbehaftete Gefüge wie die der Charge MARBN A zeigen nach der Schweißsimulation mehr Deltaferritanteile als weniger inhomogene Ausgangsgefüge.

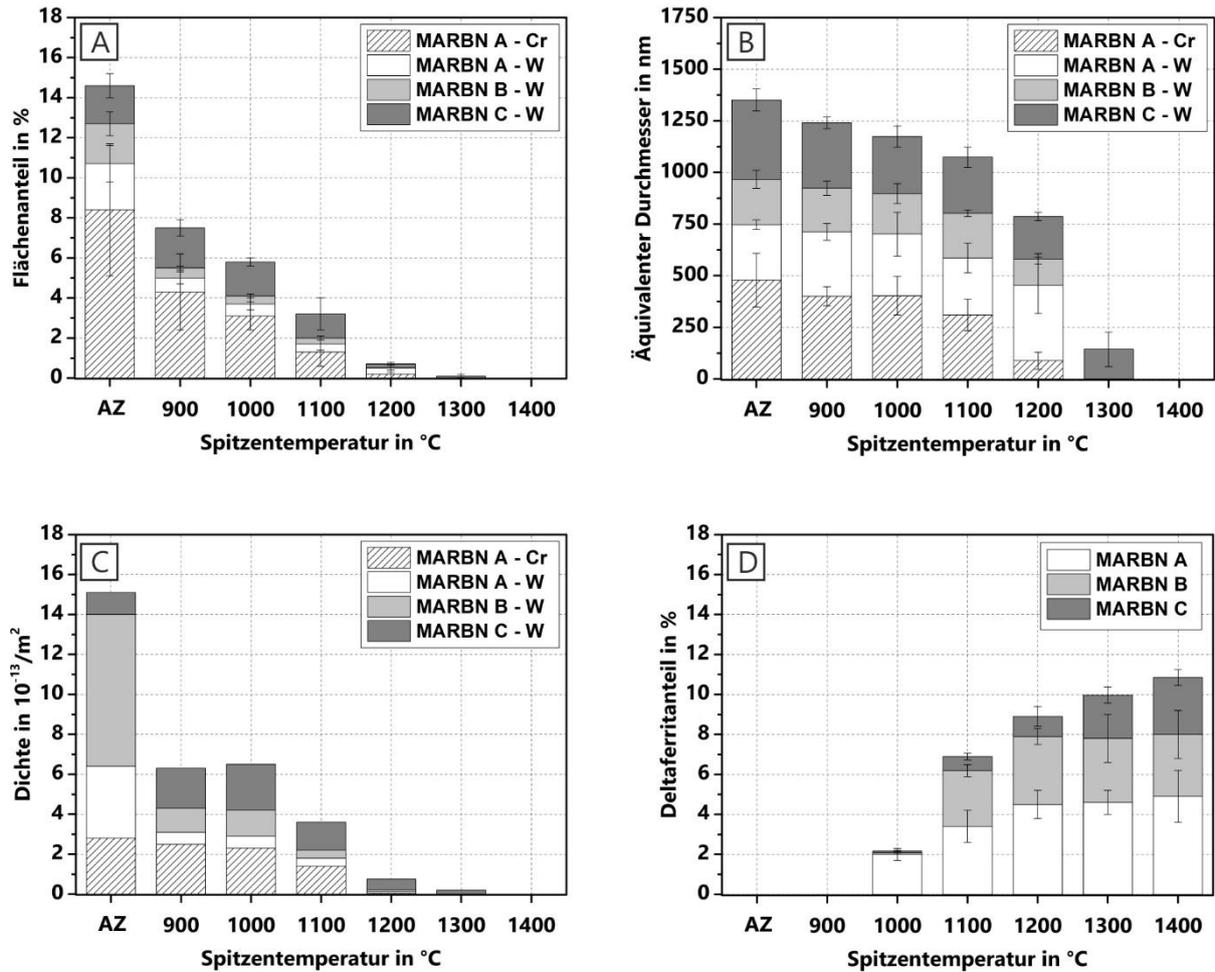


Abbildung 5.3.4: Diagramme zur Darstellung der Entwicklung der Flächenanteile der Mikroseigerungen (A), deren äquivalenter Durchmesser (B), deren Teilchendichten (C) und des Deltaferritanteils (D) der Chargen MARBN A, MARBN B und MARBN C in Abhängigkeit der simulierten Spitztemperaturen und des Ausgangszustandes (AZ).

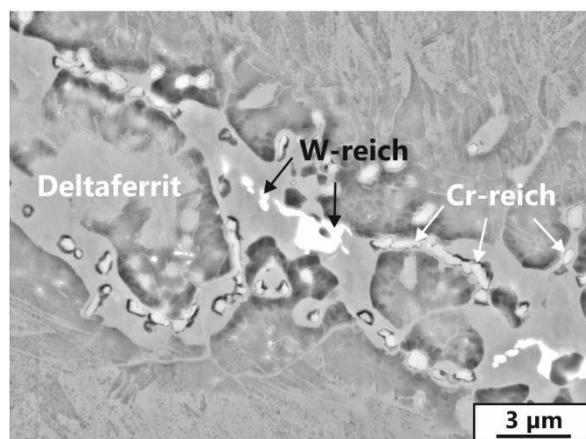


Abbildung 5.3.5: LE-BSE-Aufnahme der Deltaferritbildung im Bereich der Mikroseigerungen der Charge MARBN A nach erfolgter thermischer Simulation bei 1.000 °C.

Die Ergebnisse der Schweißsimulation zeigen, dass während eines Schweißzyklus mit einer seigerungsbedingten Ausbildung von Deltaferrit im Bereich der Wärmeeinflusszone zu rechnen ist. Der Phasenanteil des Deltaferrits hängt maßgeblich von der Ausprägung der jeweiligen Mikroseigerungsgebiete der Grundwerkstoffe sowie von der wirksamen Spitztemperatur ab. Stark mikroseigerungsbehaftete Gefüge zeigen nach der Schweißsimulation mehr Deltaferritanteile als weniger inhomogene Grundwerkstoffgefüge. Bezogen auf die Eigenschaften einer Schweißverbindung bedeutet dies, dass insbesondere im Bereich der Grobkornzone mit einer Versprödung und somit einer Beeinträchtigung der mechanisch-technologischen Güterwerte zu rechnen ist. Dies ist im Einklang mit den in der Literatur erzielten Erkenntnissen [28, 35, 95-97].

## 5.4 Konventionelle Wärmebehandlung

In diesem Kapitel soll der Einfluss von konventionellen Wärmebehandlungen auf die mikroseigerungsbehafteten Gefüge der MARBN-Chargen untersucht werden. Hierzu werden die Chargen einer werkstofftypischen Normalisierungsbehandlung mit Hilfe der thermo-physikalischen Simulation unterzogen und anschließend lichtmikroskopisch und rasterelektronenmikroskopisch charakterisiert. Die wirksamen Effekte im Bereich der Mikroseigerungen werden beschrieben und hinsichtlich einer Chargenabhängigkeit diskutiert. Am Beispiel der Charge MARBN A wird im weiteren Verlauf auf den Effekt der Änderung der Wärmebehandlungsdauer und -temperatur auf das Verhalten der Mikroseigerungen eingegangen.

### 5.4.1 Normalisierungsbehandlung

Die mikroseigerungsbehafteten Chargen MARBN A, MARBN B und MARBN C zeigen in Abhängigkeit des Seigerungsanteils zum einen reduzierte Zeitstandfestigkeiten und zum anderen Deltaferritbildung im Bereich der Wärmeeinflusszone während der Schweißsimulation. Eine Möglichkeit zur Beseitigung der Mikroseigerungen bilden Normalisierungsbehandlungen bei Temperaturen weit über der  $A_{c3}$ -Temperatur. In der Literatur wird berichtet, dass die Werkstoffklassen, welche auf dem MARBN-Legierungskonzept beruhen, eine normalisierende Wärmebehandlung bei mindestens 1.150 °C benötigen [129, 143]. Dies bewirkt eine Reduzierung der Anteile von Bornitriden und stellt sicher, dass genügend Bor zur Stabilisierung des Ausscheidungsgefüges zur Verfügung steht.

Unter Berücksichtigung dieses Zusammenhangs wurden einstündige Normalisierungen bei 1.150 °C und 1.200 °C für alle drei MARBN-Chargen durchgeführt, um die Wirkung auf die mikroseigerungsbehafteten Gefüge zu untersuchen. Die resultierenden Mikrostrukturen sind in den lichtmikroskopischen Gefügebildern der Abbildung 5.4.1.1 A bis F zusammengefasst. Generell lässt sich anhand der Teilabbildungen erkennen, dass sämtliche thermo-physikalisch simulierten Proben Deltaferrit in der martensitischen Matrix aufweisen.

Diese ferritischen Bereiche stehen, ähnlich wie es bei der Schweißsimulation der Fall war, im engen Zusammenhang mit den vorhandenen Mikroseigerungen der einzelnen Chargen. Dies wird besonders deutlich durch die Betrachtung der Gefüge, die bei 1.150 °C normalisiert wurden (Teilabbildung D bis F). Hier kommt es zur teilweisen Umwandlung der Mikroseigerungsbereiche zu Deltaferrit. Diese nehmen die makroskopisch charakteristische Orientierung und Ausdehnung der Mikroseigerungsbereiche an. Keine der drei Chargen zeigt eine vollständige Auflösung der Mikroseigerungsbereiche nach der einstündigen Normalisierung bei 1.150 °C. Die Erhöhung der Normalisierungstemperatur auf 1.200 °C führt zur verstärkten Auflösung der Mikroseigerungen. Gleichzeitig erscheinen die umgewandelten Deltaferritbereiche jedoch wesentlich ausgeprägter.

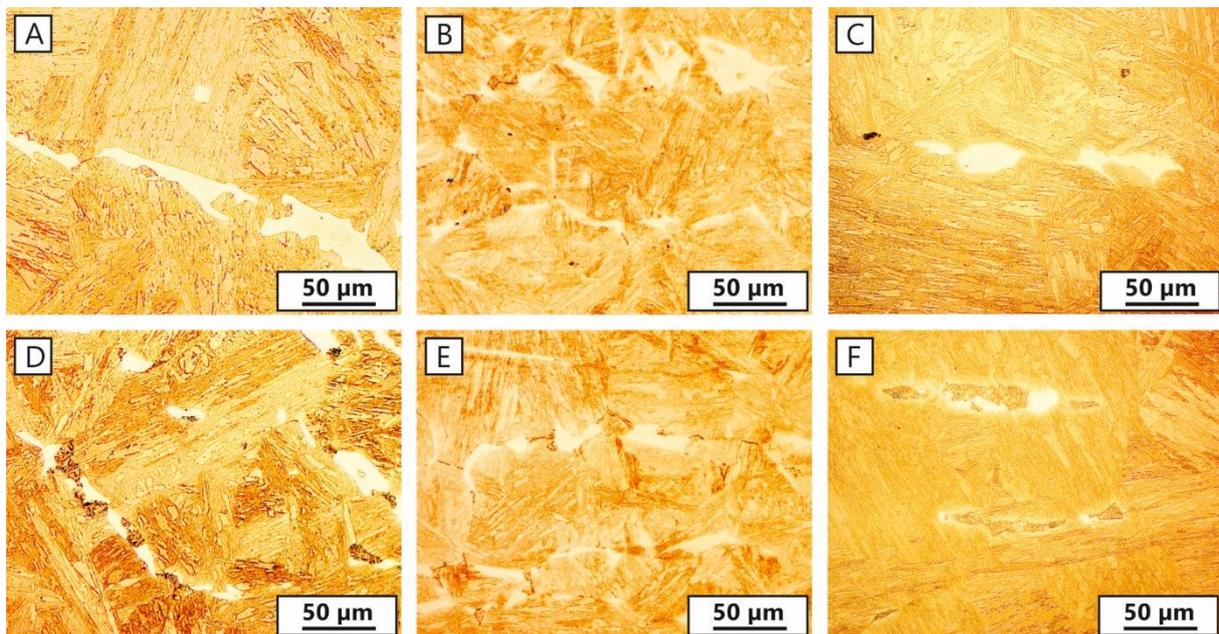


Abbildung 5.4.1.1: Lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen der Charge MARBN A nach einstündiger Normalisierung bei 1.200 °C (A) und 1.150 °C (D), der Charge MARBN B nach einstündiger Normalisierung bei 1.200 °C (B) und 1.150 °C (E) sowie der Charge MARBN C nach einstündiger Normalisierung bei 1.200 °C (C) und 1.150 °C (F).

Um eine Aussage hinsichtlich des Deltaferritgehaltes nach der Normalisierung erhalten zu können, wurden die Gefüge quantitativ ausgewertet. Die Quantifizierung des makroskopisch sichtbaren Flächenanteils des Deltaferrits zeigt, dass dieser sowohl temperatur- als auch chargenabhängig ist. Das Diagramm in der Abbildung 5.4.1.2 verdeutlicht diesen Zusammenhang. Im Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit ist beispielsweise im Fall der Charge MARBN A ein Anstieg des ermittelten Deltaferritgehaltes von 2,9 % bei 1.150 °C auf 3,4 % bei 1.200 °C zu verzeichnen. Auch bei den Chargen MARBN B und MARBN C wird ein ähnliches Verhalten beobachtet. Die Erhöhung der Normalisierungstemperatur um 50 K führt zu einem Anstieg des ermittelten Deltaferritgehaltes um 0,6 % bei der Charge MARBN B und um 0,14 % bei der Charge MARBN C. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt demnach einen Anstieg des Deltaferritgehaltes bei gleicher Wärmebehandlungsdauer.

Ein Vergleich der Chargen untereinander verdeutlicht den Effekt der chargenabhängigen Deltaferritbildung. Das Gefüge der Charge MARBN A verzeichnet mit 3,5 % den größten Deltaferritanteil. Die Charge MARBN B hingegen zeigt einen geringeren Anteil von 3,1 % bei gleichen Wärmebehandlungsparametern. Der geringste Deltaferritanteil von 0,8 % wurde im Gefüge der Charge MARBN C ermittelt. Dieser Zusammenhang der chargenabhängigen Deltaferritbildung kann sowohl nach der einstündigen Normalisierung bei 1.150 °C als auch bei 1.200 °C beobachtet werden. Dieser Effekt steht im Zusammenhang mit dem Anteil der Mikroseigerungen am Gefüge. Ein erhöhter Mikroseigerungsanteil bewirkt nach einer Normalisierung einen Anstieg des Deltaferritanteils. Der Effekt der Deltaferritbildung während der konventionellen Normalisierung soll im weiteren Verlauf unter Zuhilfenahme von thermodynamischen Simulationsmethoden diskutiert werden.

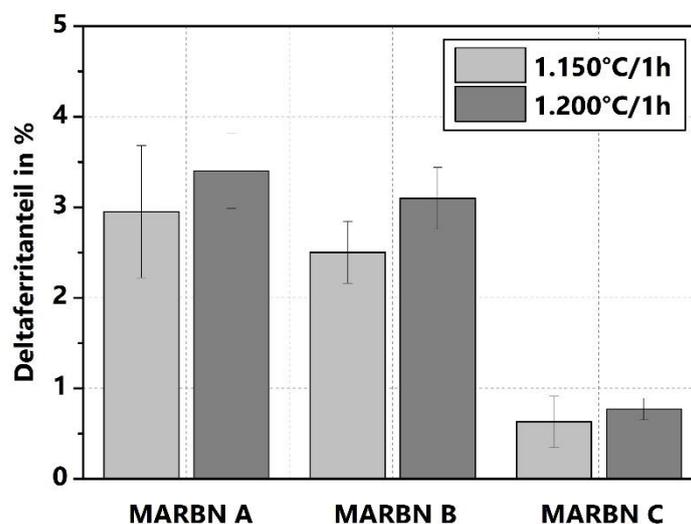


Abbildung 5.4.1.2: Deltaferritanteil der Chargen MARBN A, MARBN B und MARBN C nach einer einstündigen Normalisierung bei 1.150 °C und 1.200 °C.

#### 5.4.2 Effekt der Deltaferritbildung

Die lichtmikroskopische Charakterisierung der normalisierten Proben zeigt die Ausbildung des Deltaferrits im Bereich der Mikroseigerungen. Mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen soll dieser Effekt am Beispiel der bei 1.150 °C normalisierten Charge MARBN A eingehend untersucht und diskutiert werden. Die Abbildung 5.4.2.1 beinhaltet eine LE-BSE Aufnahme eines teilweise zu Deltaferrit umgewandelten Mikroseigerungs Bereichs sowie deren Elementverteilungsbilder von Chrom, Wolfram, Niob und Vanadium. Neben der Existenz der stark wolframhaltigen Mikroseigerungen lässt sich erkennen, dass im Bereich der Deltaferrite eine erhöhte Konzentration an Chrom und Wolfram vorliegt. Weiterhin ließen sich keinerlei chromhaltige Mikroseigerungen, wie sie im Ausgangszustand beobachtet wurden, nachweisen. Auf Grundlage dieser Ergebnisse kann geschlossen werden, dass insbesondere im Bereich stark chromhaltiger Mikroseigerungen eine bevorzugte Deltaferritbildung bei 1.150 °C stattfindet.

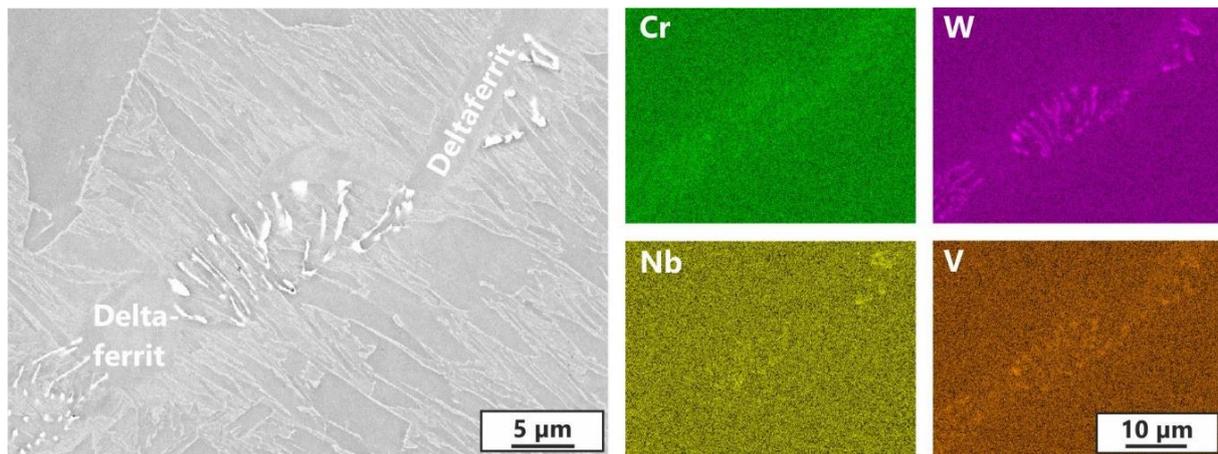


Abbildung 5.4.2.1: LE-BSE Aufnahme und Elementverteilungsbilder der Elemente Chrom, Wolfram, Niob und Vanadium eines teilweise zu Deltaferrit umgewandelten Mikroseigerungsbereichs der Charge MARBN A nach einstündiger Normalisierungsbehandlung bei 1.150 °C.

Um diesen Effekt der seigerungsbedingten Deltaferritbildung besser verstehen zu können, wurden thermodynamische Simulationsrechnungen durchgeführt. Auf Grundlage der chemischen Zusammensetzung der Charge MARBN A wurde in Abhängigkeit der Temperatur ein Phasenmengenschaubild bestehend aus den Hauptphasen Ferrit, Austenit, Deltaferrit sowie der schmelzflüssigen Phase berechnet. Das entsprechende Schaubild ist in der Abbildung 5.4.2.2 dargestellt und zeigt, dass unter Gleichgewichtsbedingungen mit einer Deltaferritbildung ab einer Temperatur von 1.202 °C zu rechnen ist. Während der Normalisierungsexperimente wurde jedoch bei deutlich geringeren Temperaturen Deltaferrit identifiziert. So wurde bei 1.150 °C bereits ein Deltaferritgehalt von 2,9 % im Gefüge der Charge MARBN A festgestellt. Gemäß der Simulation ist mit einem derartigen Deltaferritanteil jedoch erst bei einer Temperatur von 1.216 °C zu rechnen. Diese zu niedrigeren Temperaturen verschobene Deltaferritbildung kann unterschiedliche Gründe haben.

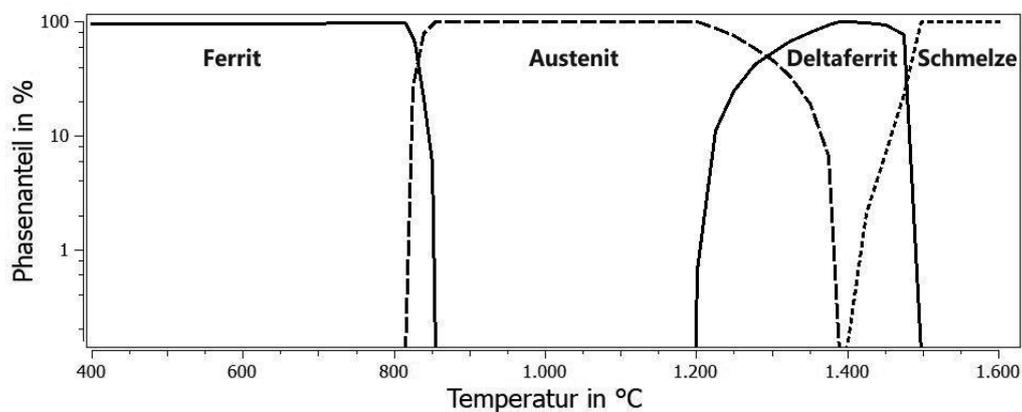


Abbildung 5.4.2.2: Unter Gleichgewichtsbedingungen thermodynamisch simuliertes Phasenmengenschaubild der Charge MARBN A mit Phasenanteilen von Ferrit, Austenit, Deltaferrit und der Flüssigphase in Abhängigkeit der Temperatur.

Die Bildungstemperatur des Deltaferrits wird maßgeblich durch den Gehalt der Legierungselemente bestimmt. Von der Zielzusammensetzung lokal abweichende Gehalte ferrit- und austenitstabilisierender Legierungselemente beeinflussen die Phasenbildung wesentlich. In diesem Zusammenhang ist zwischen Abweichungen der chemischen Zusammensetzung der Charge und der lokalen Konzentrationsunterschiede zu unterscheiden. Die chemische Analyse der hier betrachteten Chargen zeigt, dass die Zusammensetzungen innerhalb der MARBN-typischen Legierungsbereiche liegen. Demnach ist der Effekt der frühzeitigen Deltaferritbildung nicht auf etwaige abweichende chemische Zusammensetzungen der Chargen zurückzuführen. Eine wesentliche Rolle spielt die auf der mikrostrukturellen Ebene veränderte Elementkonzentration, die durch die Existenz der Mikroseigerungen hervorgerufen wird. Aus der mikrostrukturellen Charakterisierung der Ausgangszustände ging hervor, dass ferritstabilisierende Legierungselemente wie Chrom, Wolfram, Niob und Vanadium in diesen Phasen zu hohen Anteilen vorliegen. Somit wurden beispielsweise lokale Wolframgehalte von bis zu 45 Gew.-% gemessen, was mehr als das Zehnfache der oberen Legierungsgrenze von 3,5 Gew.-% entspricht. Derartig hohe Elementgehalte beeinflussen das Umwandlungsverhalten lokal bei entsprechender Wärmebehandlung.

Mit Hilfe der thermodynamischen Simulation wurde der Einfluss der in den Seigerungen gebundenen Legierungselemente auf die Deltaferritbildung berechnet. Das resultierende Diagramm ist in der Abbildung 5.4.2.3 dargestellt und zeigt, dass bereits geringfügige Erhöhungen der Elemente um wenige Prozentpunkte bezogen auf die Zielzusammensetzung eine Absenkung der Deltaferritinitiationstemperatur zur Folge haben. Den größten Einfluss hat das Legierungselement Chrom. Dieses bewirkt eine deutliche Senkung der Umwandlungstemperatur. Wolfram hat ebenfalls eine stark ausgeprägte Wirkung auf die Deltaferritbildung. Verglichen damit beeinflussen die Mikrolegierungselemente Niob und Vanadium, welche ebenfalls als Ferritstabilisatoren gelten, die Bildung des Deltaferrits nur geringfügig. Diese in den Mikroseigerungen gebundenen Elemente führen zur beobachteten Ausbildung des Deltaferrits bei vergleichsweise geringen Normalisierungstemperaturen.

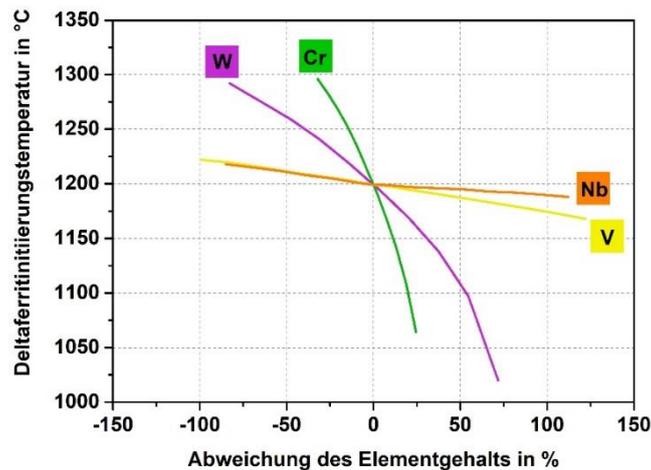


Abbildung 5.4.2.3: Berechneter Einfluss von Chrom, Wolfram, Niob und Vanadium auf die Deltaferritinitierungstemperatur.

### 5.4.3 Variation der Normalisierungsbedingungen

Mit dem Ziel eine homogene Mikrostruktur zu erzeugen, wurden weitere Wärmebehandlungen durchgeführt. Hierzu wurde sowohl die Temperatur als auch die Wärmebehandlungsdauer variiert. Eine lichtmikroskopische Charakterisierung soll Aufschluss über die Wirksamkeit der jeweiligen Wärmebehandlung geben. Die Abbildung 5.4.3.1 zeigt am Beispiel der Charge MARBN A, welchen Einfluss die Variation der Normalisierungsbedingungen auf das mikroseigerungsbehaftete Gefüge hat.

Zunächst soll auf den Effekt der variierten Temperatur eingegangen werden. Eine zweistündige Wärmebehandlung bei der höchsten Temperatur von 1.200 °C führt zur vollständigen Umwandlung der Seigerungsbereiche in Deltaferrit (Abbildung 5.4.3.1 A). Eine Absenkung der Temperatur auf 1.150 °C hat zur Folge, dass der Anteil an Deltaferrit reduziert wird. Dies ist in der Abbildung 5.4.3.1 B und C deutlich anhand der hell erscheinenden Ferritkörner zu erkennen, welche sich zwischen den zahlreichen nichtaufgelösten Mikroseigerungsbereichen ausbilden. Selbst nach der dreistündigen Wärmebehandlung bei 1.100 °C sind vereinzelte Deltaferritkörner im Bereich der Mikroseigerungen zu erkennen (Abbildung 5.4.3.1 D). Der makroskopische Anteil an Mikroseigerungen erscheint nach dieser Normalisierungsbehandlung bezogen auf den Ausgangszustand zwar reduziert, jedoch nach wie vor signifikant hoch. Eine vollständige Unterdrückung der Deltaferritbildung ist nur durch eine Absenkung der Normalisierungstemperatur unterhalb von 1.100 °C zu erreichen. Dies zeigt das resultierende Gefüge der Charge MARBN A in der Abbildung 5.4.3.1 E und F nach einer Normalisierung bei 1.050 °C. Die Mikroseigerungsbereiche erscheinen regelmäßig im martensitischen Gefüge, jedoch reduziert in ihrer Ausdehnung. Es konnte kein Deltaferrit identifiziert werden.

Ein Vergleich der unterschiedlich lang wärmebehandelten Zustände soll Aufschluss über den Einfluss der Dauer auf die Entwicklung der Mikroseigerungen und das resultierende Gefüge

geben. Hierzu wird zunächst auf die Gefüge eingegangen, welche eine Wärmebehandlung bei 1.150 °C erfuhren. Die Abbildung 5.4.3.1 B und C zeigen im Vergleich die Gefüge nach der einstündigen und fünfstündigen Wärmebehandlung bei 1.150 C. Eine Erhöhung der Glühdauer bei dieser Normalisierungstemperatur hat keine homogene Mikrostruktur zur Folge. Die Mikroseigerungen sind nach wie vor existent in der martensitischen Matrix. Zusätzlich kann ein erhöhter Anteil des seigerungsbedingten Deltaferrits auf Basis der Gefügaufnahmen nachgewiesen werden. Die Deltaferritkörner erscheinen deutlich großflächiger, was auf die längere Normalisierungsdauer zurückzuführen ist. Aufgrund der ferritstabilisierenden Legierungselemente befinden sich die mikroseigerungsbehafteten Bereiche lokal im Deltaferritphasengebiet. Die anfänglich gebildeten Keime und Körner haben wesentlich mehr Zeit, um auf Kosten der Mikroseigerungen zu wachsen und sich entsprechend der charakteristischen Morphologie der Mikroseigerungsgebiete auszubreiten. Im Hinblick auf eine Normalisierung bei entsprechend hohen Temperaturen bewirkt die Erhöhung der Glühdauer demnach ein Wachstum des seigerungsbedingten Deltaferrits.

Welchen Einfluss eine Erhöhung der Normalisierungsdauer bei vergleichsweise niedrigen Normalisierungstemperaturen auf das mikroseigerungsbehaftete Gefüge hat, zeigen die Teilabbildungen D, E und F der Abbildung 5.4.3.1. Eine wesentliche Erhöhung der Normalisierungsdauer von drei Stunden bei 1.110 °C (D) auf 30 h bei 1.050 °C (E) zeigt trotz niedrigerer Temperatur einen deutlichen Effekt hinsichtlich der Mikroseigerungsreduzierung. Diese erscheinen in ihrer Ausdehnung wesentlich kleiner und reduziert in ihrer Anzahl. Die längere Glühdauer begünstigt die diffusionsgesteuerte Auflösung der Mikroseigerungen. Eine weitere Erhöhung der Dauer auf 48 h zeigt jedoch einen unwesentlichen Einfluss auf das mikroseigerungsbehaftete Gefüge. Selbst eine derartig lange Normalisierungsbehandlung kann keine vollständige Homogenisierung bewirken.

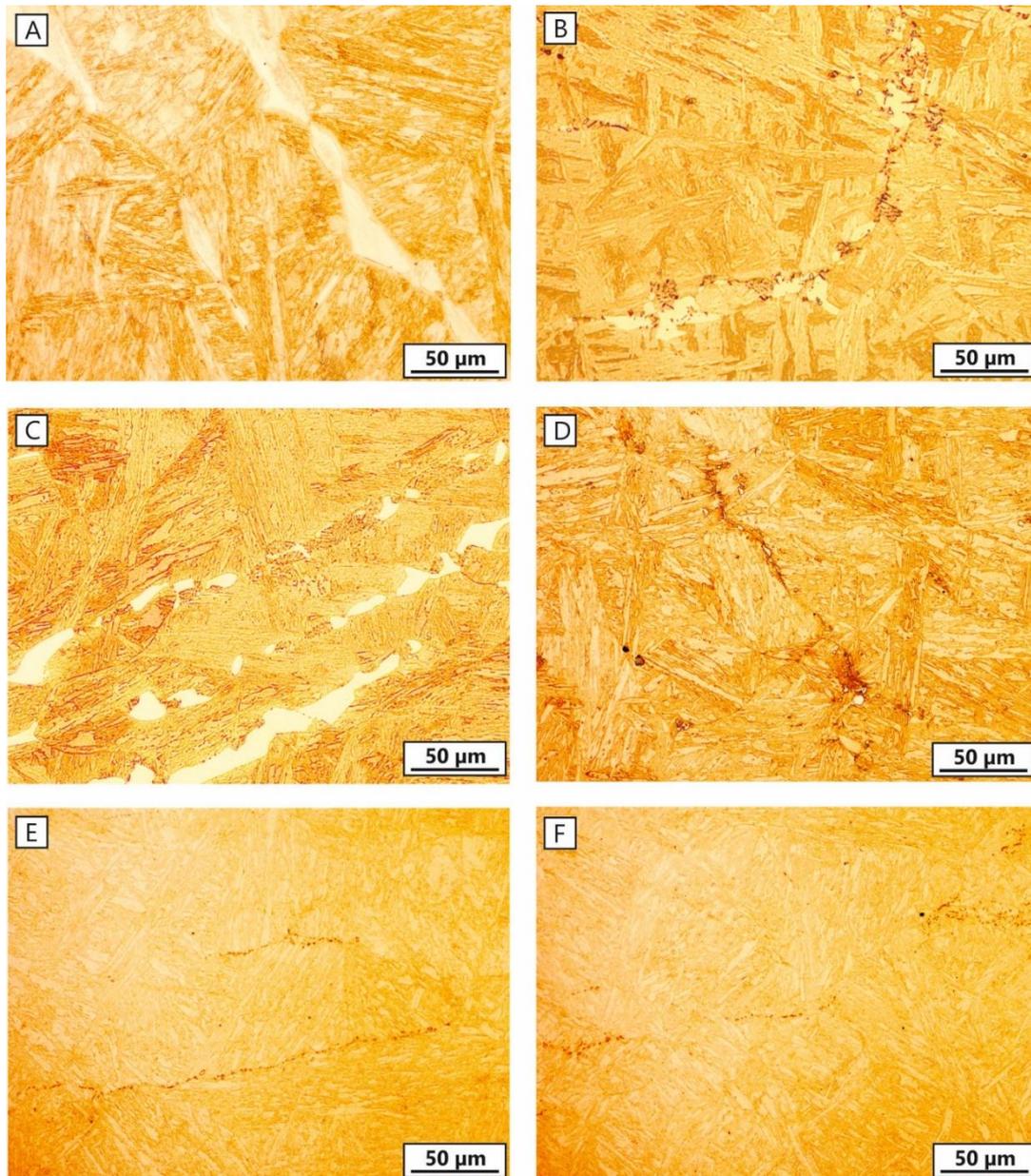


Abbildung 5.4.3.1: Lichtmikroskopische Aufnahmen der mikroseigerungsbehafteten Mikrostrukturen der Charge MARBN A nach Normalisierungsbehandlungen bei 1.200 °C / 2h (A), 1.150 °C / 1h (B), 1.150 °C / 5h (C), 1.100 °C / 3h (D), 1.050 °C / 30 h und 1.050 °C / 48 h.

Temperatur und Dauer der Normalisierungsbehandlung sind wesentliche Parameter zur Beeinflussung der Mikroseigerungen im Gefüge. Weder typische Wärmebehandlungen aus der Literatur und Praxis noch entsprechende Variationen der Normalisierungsbedingungen führen zu einer gleichermaßen deltaferrit- und mikroseigerungsfreien Mikrostruktur. Um das Potential der MARBN-Legierungen voll auszuschöpfen, ist es jedoch notwendig eine mikrostrukturelle Homogenität im Gefüge herzustellen. Diese bildet die Voraussetzung für ein hochtemperaturstabiles Gefüge. Mit konventionellen Wärmebehandlungen kann keine homogene Mikrostruktur erzeugt werden. Aus diesem Grund wird im weiteren Verlauf der Arbeit auf die Entwicklung und Anwendung einer angepassten Wärmebehandlung mit dem Ziel der Homogenisierung eingegangen.

## 5.5 Homogenisierung

Das folgende Kapitel umfasst die Entwicklung und Anwendung einer geeigneten Homogenisierung der mikroseigerungsbehafteten Chargen MARBN A, MARBN B und MARBN C. Unter Berücksichtigung legierungstypischer und chargenabhängiger Randbedingungen wird zunächst ein theoretisches Konzept entwickelt und vorgestellt. Darauf aufbauend wird auf die praktische Vorgehensweise zur Erzielung einer homogenen Mikrostruktur eingegangen. Mit Hilfe der thermodynamischen Simulation soll die mikrostrukturelle Wirksamkeit der Homogenisierung gegenüber einer konventionellen Wärmebehandlung belegt werden.

### 5.5.1 Theoretisches Konzept

Aus den bisherigen Untersuchungen der Mikrostrukturcharakterisierung, der Schweiß- und Wärmebehandlungssimulationen ergeben sich einige Herausforderungen zur Erzeugung einer homogenen Mikrostruktur. Um eine geeignete Wärmebehandlung für diese Werkstoffgüte entwickeln zu können, müssen diese Ergebnisse sowie legierungstypische Randbedingungen berücksichtigt werden. Zum einen wird bei den Werkstoffen der Güte MARBN eine Normalisierungstemperatur von mindestens 1.150 °C empfohlen, um die Erhöhung des frei verfügbaren Gehaltes an Bor zu gewährleisten. Es zeigte sich jedoch, dass bei derartigen Temperaturen sowohl während der Schweißsimulation als auch während der konventionellen Wärmebehandlung ein messbar hoher Deltaferritanteil im Gefüge auftritt. Dies wurde auf die hohen Anteile an lokal auftretenden ferritstabilisierenden Legierungselementen zurückgeführt, aus denen die Phasen maßgeblich bestehen. Es ist bekannt, dass Deltaferrit im Gefüge des Grundwerkstoffs und von Schweißverbindungen sowohl die mechanisch-technologischen als auch die zeit-temperaturbezogenen Eigenschaften negativ beeinflusst [28, 35, 95-97]. Somit muss zwangsläufig eine Wärmebehandlungstemperatur gewählt werden, welche unterhalb der seigerungsbedingten Deltaferritinitiation liegt. Weiterhin zeigte sich während der Langzeitglühungen bei niedrigen Temperaturen, dass trotz langer Glühdauern keine vollständige Auflösung der Mikroseigerungen erreicht werden konnte. Unter Berücksichtigung all dieser Randbedingungen soll ein erfolgreiches Konzept zur Homogenisierung basierend auf einer stufenweisen Wärmebehandlung entwickelt werden.

Das Konzept beruht auf drei einzelnen Glühstufen unterschiedlicher Temperatur, mit dem Ziel der schrittweisen Auflösung und Verteilung der ferritstabilisierenden Legierungselemente zur Unterdrückung der Deltaferritbildung. Die Abbildung 5.5.1.1 und 5.5.1.2 zeigt den schematischen Verlauf und die Wirkungsweise der Homogenisierungsglühung mit dem Ziel der Eigenschaftverbesserung. Die erste Stufe der Homogenisierungsbehandlung umfasst eine isotherme Glühung bei einer Temperatur unterhalb der beobachteten Deltaferritinitiationstemperatur. Diese Stufe dient der Auflösung von kleinen und/oder stark chromhaltigen Mikroseigerungen und der Verteilung der gelösten Elemente in der Matrix. So werden lokal erhöhte Gehalte an ferritstabilisierenden Elementen vermieden und eine

Deltaferritbildung unterdrückt. Bei der zweiten Stufe der Homogenisierung wird die Temperatur erhöht und anschließend für mehrere Stunden gehalten. Dies bewirkt eine Beschleunigung des diffusionskontrollierten Prozesses der Elementverteilung. Zusätzlich sollen die thermisch stabileren wolframhaltigen Mikroseigerungen bereits teilweise oder im Fall von kleineren Mikroseigerungen vollständig aufgelöst werden. Die dritte Stufe umfasst eine weitere Erhöhung der Temperatur auf das Niveau, welches eine Auflösung von borhaltigen Verbindungen wie Bornitriden (BN) oder Boriden sicherstellt. Auch hier wird die Temperatur für eine bestimmte Dauer gehalten, um übrige wolframhaltige Mikroseigerungen vollständig aufzulösen und eine ausreichende Elementverteilung zu erzielen. Die Dauern der einzelnen Wärmebehandlungsstufen werden abhängig von der Charge und des jeweiligen Mikroseigerungsanteils im Gefüge experimentell ermittelt und entsprechend angepasst.

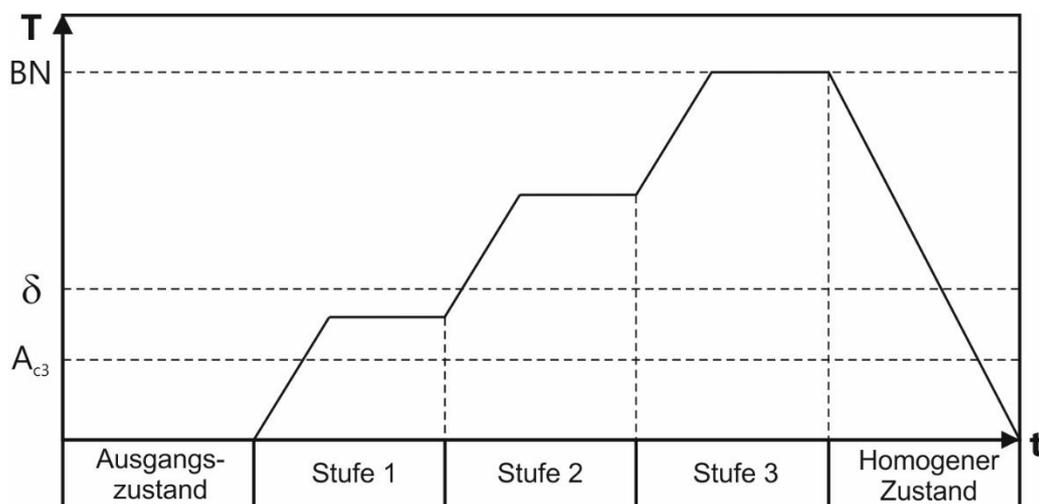


Abbildung 5.5.1.1: Schematischer Verlauf der mehrstufigen Homogenisierungsglühung sowie schematisch dargestellte mikrostrukturelle Effekte der einzelnen Stufen.

Bei geeigneter Anpassung der Glühdauern führt dieser mehrstufige Wärmebehandlungsprozess zu einer deltaferrit- und mikroseigerungsfreien, homogenen Mikrostruktur. Ein nennenswerter Vorteil ergibt sich aus der kontinuierlichen Erhöhung der Temperatur ohne zwischenzeitliches Abkühlen. Lange Aufheiz- und Abkühlzeiten werden dadurch vermieden, was den Prozess gegenüber mehreren separaten Wärmebehandlungen wesentlich wirtschaftlicher gestaltet.

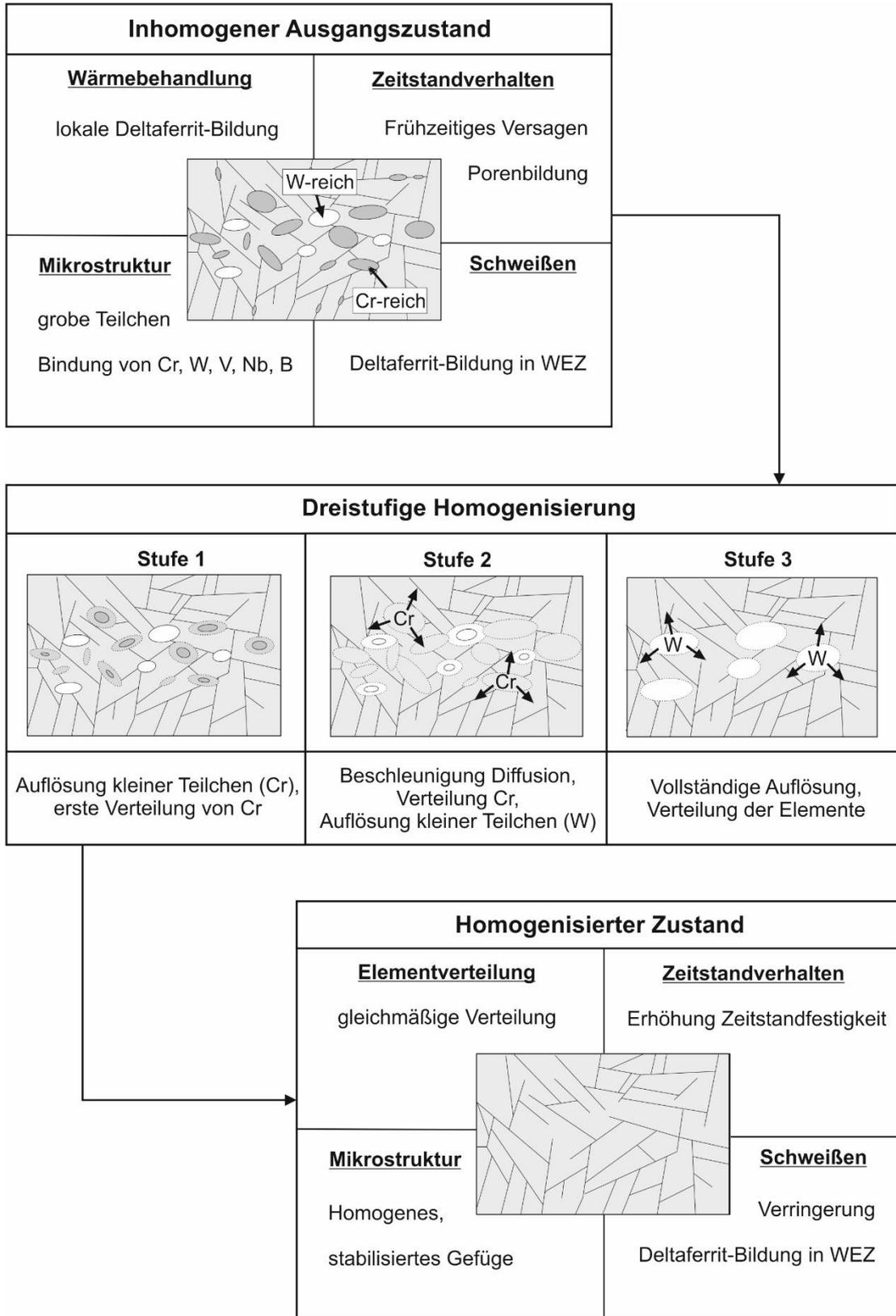


Abbildung 5.5.1.2: Schematische Darstellung der während der mehrstufigen Homogenisierungsglühung ablaufenden mikrostrukturelle Effekte der einzelnen Stufen, sowie zu erzielende Eigenschaftsverbesserungen durch eine homogene Mikrostruktur.

### 5.5.2 Praktische Entwicklung

Die Vorgehensweise zur praktischen Entwicklung der Homogenisierungsbehandlung ist in der schematischen Darstellung der Abbildung 5.5.2.1 zusammengefasst. Der Prozess der Parameterfindung der drei Wärmebehandlungsstufen erfolgt iterativ über die Gefügeanalyse nach einem jeden Wärmebehandlungsversuch. Zur Evaluierung der Parameter der ersten Stufe wird ein Wärmebehandlungsversuch bei der Temperatur  $T_1$  und einer Glühdauer  $t_{1,1}$  unternommen. Anschließend erfolgt direkt die zweite Wärmebehandlungsstufe bei einer erhöhten Temperatur  $T_2$  und einer Glühdauer  $t_{2,1}$ . Nach dieser Wärmebehandlung wird das Gefüge hinsichtlich der Entstehung der Deltaferritphase und der vorhandenen Mikroseigerungen charakterisiert. Lässt sich Deltaferrit im Gefüge erkennen, wird eine Anpassung der Glühdauer der ersten Stufe auf eine längere Dauer  $t_{1,2}$  vorgenommen. Dieser Schritt der Glühdauererhöhung erfolgt iterativ mit dem Ziel der Auflösung der Mikroseigerungen und der ausreichenden Verteilung der ferritstabilisierenden Elemente.

Lässt sich nach der iterativen Erhöhung der Glühdauer der ersten Stufe kein Deltaferrit mehr nach der zweiten Wärmebehandlungsstufe identifizieren, wird die Parameterfindung der zweiten Homogenisierungsstufe vorgenommen. Diese basiert ebenfalls auf dem Prinzip der iterativen Glühdauererhöhung unter zur Hilfenahme der Gefügecharakterisierung. Lässt sich demnach im Anschluss an die zweite Glühstufe bei einer erhöhten Temperatur  $T_3$  der dritten Stufe und einer anfänglichen Glühdauer  $t_{3,1}$  Deltaferrit im Gefüge erkennen, muss die Glühdauer der zweiten Stufe auf  $t_{2,3}$  erhöht werden. Liegt nach diesem Schritt der Optimierung ein deltaferritfreies Gefüge vor, kann die Anpassung der Glühdauer der dritten Stufe mit dem Ziel der Beseitigung der restlichen vorhandenen Mikroseigerungen erfolgen. Die Dauer wird soweit erhöht bis ein mikroseigerungsfreies, homogenes Gefüge erzielt wurde.

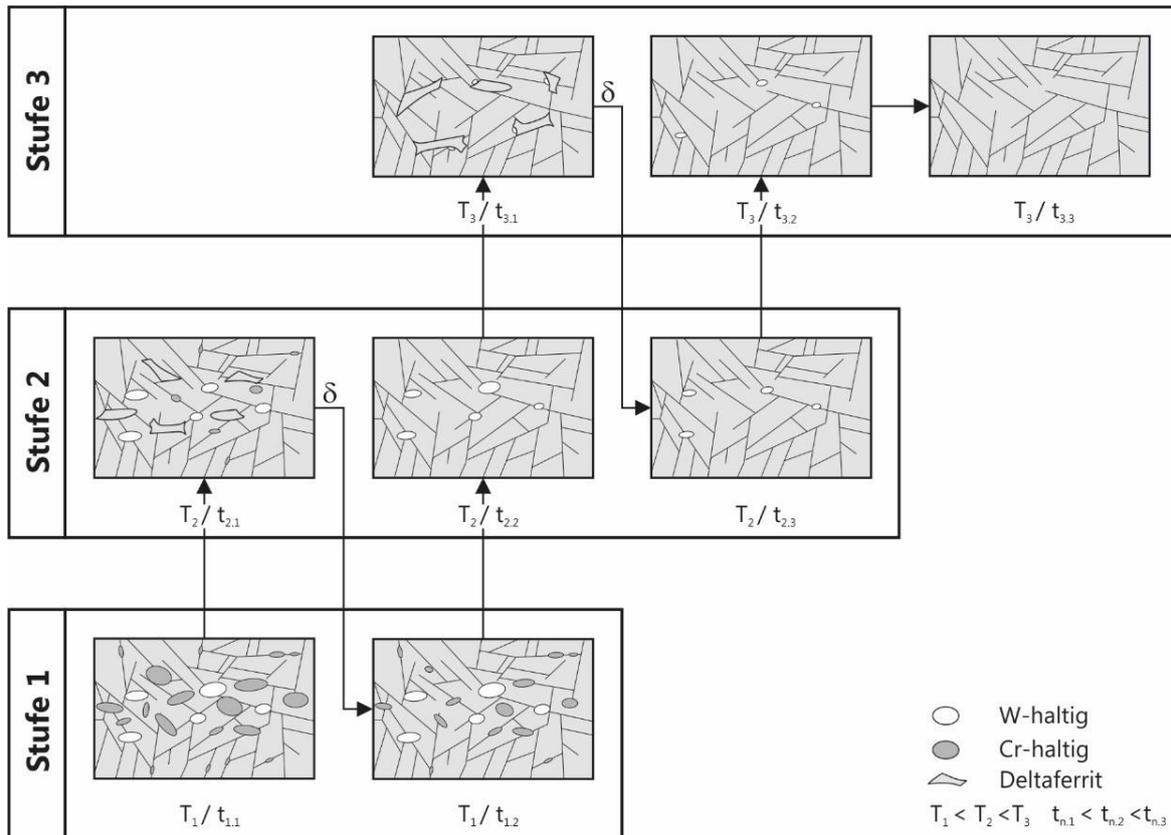


Abbildung 5.5.2.1: Schematische Abbildung der praktischen Vorgehensweise zur Parameterfindung der mehrstufigen Homogenisierungsglühung.

Auf Basis dieser Vorgehensweise soll am Beispiel der stark mikroseigerungsbehafteten Charge MARBN A die Parameterfindung der mehrstufigen Homogenisierung beschrieben werden. Zur Festlegung der Starttemperatur dienen die Resultate der Untersuchungen bezüglich der konventionellen Wärmebehandlung. Hier zeigte sich, dass bei einer Wärmebehandlungstemperatur von 1.050 °C über einen längeren Glühzeitraum von 30 h bzw. 40 h kein Deltaferrit entsteht. Im Hinblick auf die Entwicklung der Homogenisierung kann somit die Temperatur 1.050 °C als Starttemperatur der ersten Stufe definiert werden. Die erzeugten Mikrostrukturen während der iterativen Parameterfindung werden anhand der lichtmikroskopischen Gefügeaufnahmen der Abbildung 5.5.2.2 dargestellt. Teilabbildung A zeigt die Mikrostruktur nach einer zehnstündigen Wärmebehandlung bei 1.050 °C. Deutlich sichtbar sind die vorhandenen Mikroseigerungsgebiete, welche mit schwarzen Pfeilen gekennzeichnet sind. Verglichen mit dem Ausgangszustand erfolgte durch diese erste Stufe bereits eine Reduzierung der Mikroseigerungen.

In der Teilabbildung B ist das Gefüge nach einer zweistufigen Wärmebehandlung (1.050 °C/10 h + 1.100 °C/5 h) zu erkennen. Es ist gekennzeichnet durch mit weißen Pfeilen markierten Deltaferrit, der regelmäßig in der martensitischen Matrix auftritt. Die Mikroseigerungen wandeln nahezu vollständig zu Deltaferrit um. Das resultierende Gefüge zeigt, dass die Glühdauer der ersten Stufe noch zu gering ist. Die Existenz des Deltaferrits lässt

sich auf unzureichende Verteilung der Legierungselemente und zahlreiche nicht aufgelöste Mikroseigerungen zurückführen, was eine Anpassung der ersten Glühstufe erfordert.

Im nächsten Schritt wird die erste Stufe der zweistufigen Wärmebehandlung auf 15 h Glühdauer ausgedehnt, um die Mikroseigerungsauflösung und die Elementverteilung zu begünstigen. Die Glühdauer der zweiten Stufe bleibt unverändert. Das resultierende Gefüge ist in der Teilabbildung C zu sehen. Auch hier zeigt sich nach wie vor Deltaferrit im Gefüge der Charge MARBN A. Zusätzlich lassen sich einige Mikroseigerungen in der unmittelbaren Umgebung der Deltaferritphasen erkennen (schwarze Pfeile). Das Gefüge lässt den Schluss zu, dass eine weitere Erhöhung der Glühdauer notwendig ist, um die Ausbildung des Deltaferrits nach der zweiten Wärmebehandlungsstufe zu vermeiden. Die Dauer der ersten Wärmebehandlungsstufe wurde deshalb im nächsten Versuch auf 20 h erhöht. Der positive Effekt ist anhand der Gefügebildung der Teilabbildung E zu beobachten. Nach der anschließenden zweiten Stufe der Homogenisierung lässt sich im Gefüge kein Deltaferrit mehr erkennen. Lediglich einige Mikroseigerungen (schwarze Pfeile), die nicht während der zweiten Stufe aufgelöst wurden, sind in der martensitischen Matrix zu erkennen.

Nachdem die Parameter der ersten Homogenisierungsstufe erfolgreich identifiziert worden sind, wird geprüft in wie weit die zweite Stufe angepasst werden muss. Hierzu schließt sich an die bisherige zweistufige Homogenisierung (1.050°C/20h + 1.100 °C/5h) eine dritte fünfstündige Stufe bei 1.150 °C an. Die lichtmikroskopische Charakterisierung zeigt in der Teilabbildung E, dass sich ebenfalls Deltaferrit ausbildet. Zusätzlich lassen sich einige Mikroseigerungen geringen Ausmaßes erkennen. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wird die Dauer der zweiten Homogenisierungsstufe auf 7 h erhöht und eine dritte Stufe der Homogenisierung bei 1.150 °C für fünf Stunden vorgenommen. Diese Anpassung führt zu einem Deltaferrit- und mikroseigerungsfreien, martensitischen Gefüge, wie es in der Abbildung 5.5.2.2 F dargestellt ist. Die letzte Homogenisierungsstufe bewirkte eine Auflösung der übrigen Mikroseigerungen.

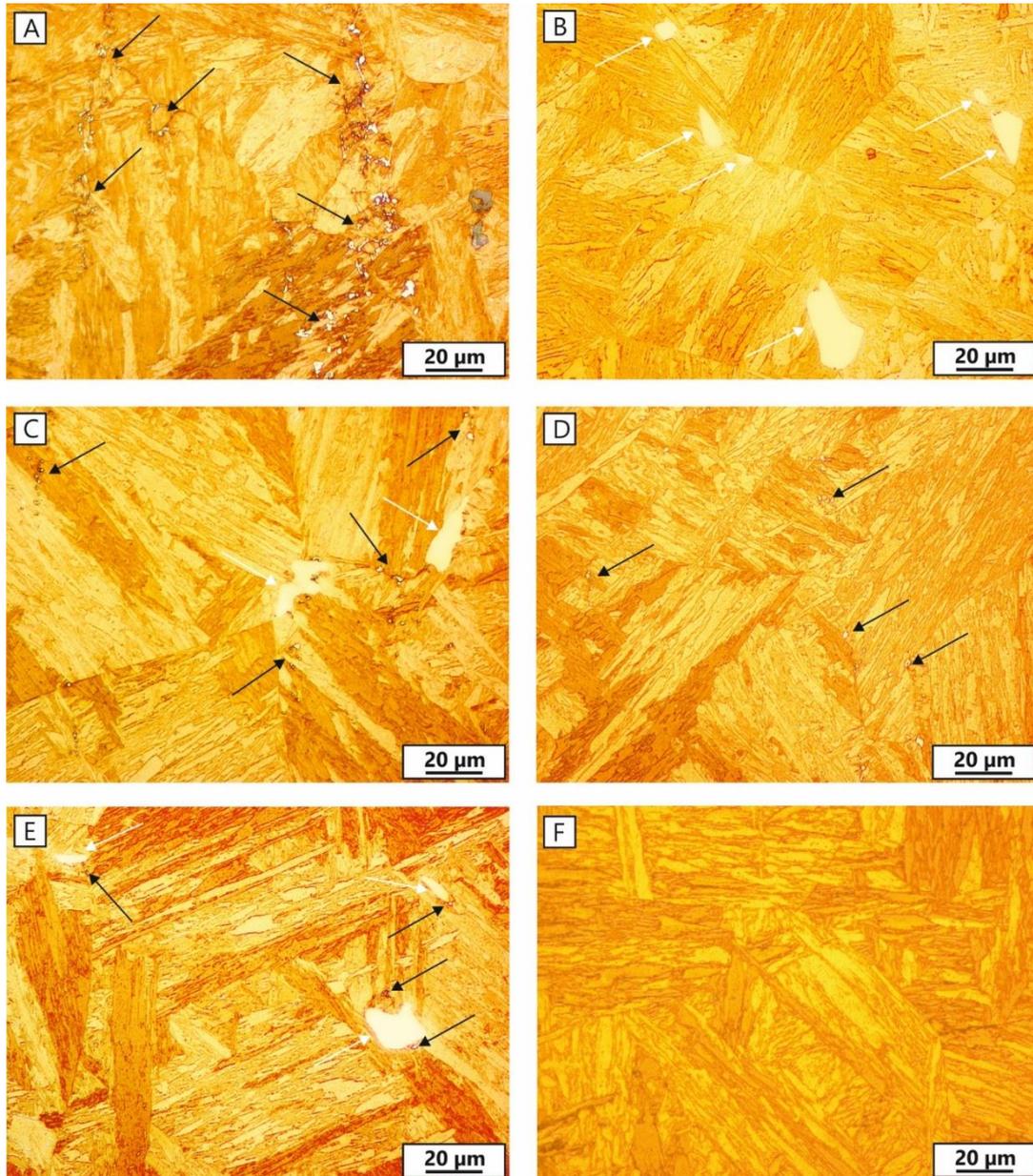


Abbildung 5.5.2.2: Lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen der Charge MARBN A nach den Wärmebehandlungsversuchen  $1.050^{\circ}\text{C}/10\text{h}$  (A),  $1.050^{\circ}\text{C}/10\text{h}+1.100^{\circ}\text{C}/5\text{h}$  (B),  $1.050^{\circ}\text{C}/15\text{h}+1.100^{\circ}\text{C}/5\text{h}$  (C),  $1.050^{\circ}\text{C}/20\text{h}+1.100^{\circ}\text{C}/5\text{h}$  (D),  $1.050^{\circ}\text{C}/20\text{h}+1.100^{\circ}\text{C}/5\text{h}+1.150^{\circ}\text{C}/5\text{h}$  (E),  $1.050^{\circ}\text{C}/20\text{h}+1.100^{\circ}\text{C}/7\text{h}+1.150^{\circ}\text{C}/5\text{h}$  (F) zeigen die resultierenden Mikrostrukturen sowie Deltaferrit (weiße Pfeile) und Mikroseigerungen (schwarze Pfeile).

Mit Hilfe der iterativen Anpassung der Wärmebehandlungsdauern konnte eine dreistufige Homogenisierung für die Charge MARBN A erfolgreich entwickelt werden. Auf Basis dieser Vorgehensweise wurden für die Chargen MARBN B und MARBN C ebenfalls Homogenisierungen entwickelt. Die resultierenden Wärmebehandlungsparameter der einzelnen Stufen zur Erzielung einer homogenen Mikrostruktur sowie der anschließend durchgeführten Wärmenachbehandlungen der einzelnen Chargen sind in der Tabelle 5.5.2.1 zusammengefasst. Während der Entwicklung der Homogenisierung stellte sich eine

Chargenabhängigkeit der notwendigen Wärmebehandlungsdauern heraus. Während die Charge MARBN A in Summe 32 h reine Haltedauer benötigt, um ein homogenes Gefüge zu erzielen, sind es bei der Charge MARBN B nur noch 15 h und bei der Charge MARBN C lediglich 9 h. Diese Chargenabhängigkeit steht im engen Zusammenhang mit der makroskopischen und mikroskopischen Ausprägung der Mikroseigerungen. Mit abnehmendem Anteil der Mikroseigerungen im Gefüge sind geringere Glühdauern notwendig, um ein deltaferritfreies, homogenes Gefüge zu erzielen. Zusätzlich spielt die Anzahl und Größe der Mikroseigerungen eine wesentliche Rolle. Ein Gefüge bestehend aus vielzähligen groben Mikroseigerungen ist schwieriger zu homogenisieren als eines mit wenigen Mikroseigerungen geringerer Größe.

*Tabelle 5.5.2.1: Zusammenfassung der Wärmebehandlungsparameter der entwickelten Homogenisierungen sowie die durchgeführten Wärmenachbehandlungen der Charge MARBN A, MARBN B und MARBN C.*

Charge	Stufe 1		Stufe 2		Stufe 3		Anlassbehandlung	
	T [°C]	t [h]	T [°C]	t [h]	T [°C]	t [h]	T [°C]	t [h]
MARBN A	1.050	20	1.100	7	1.150	5	740	4
MARBN B	1.050	5	1.100	5	1.150	5	740	4
MARBN C	1.050	3	1.100	3	1.150	3	780	3

Unter Berücksichtigung mikrostruktureller und legierungstypischer Randbedingungen konnte ein Konzept zur Homogenisierung entwickelt werden. Diese dreistufige Wärmebehandlung basiert auf der schrittweisen Auflösung der Mikroseigerungen und der diffusionskontrollierten Elementverteilung. Die praktische Umsetzung des Konzepts mittels thermo-physikalischer Simulation zeigte, dass durch entsprechende Anpassung der Glühdauern die Erzeugung eines Deltaferrit- und mikroseigerungsfreien Gefüges erreicht werden kann. Eine erfolgreiche Übertragung der Homogenisierung vom Labormaßstab auf den Bauteilmaßstab bildet die Voraussetzung für weiterführende Untersuchungen hinsichtlich der Auswirkung.

## 5.6 Auswirkungen der Homogenisierung

In diesem Kapitel wird die Wirkung der entwickelten Homogenisierung einer jeden Charge auf das Werkstoffverhalten dargestellt und diskutiert. Zunächst wird auf die erzielten Mikrostrukturen und die Wirkung auf die Verteilung der Legierungselemente eingegangen. Hierbei erfolgt unter Verwendung der thermodynamischen Simulation ein Vergleich der Homogenisierung gegenüber der konventionellen Wärmebehandlung. Des Weiteren wird gezeigt, wie sich die homogenisierten Zustände während einer erneuten Schweißsimulation und unter Zeitstandbelastung verhalten.

### 5.6.1 Mikrostrukturelle Charakterisierung

Zur Charakterisierung der homogenisierten Gefüge kommen licht- und rasterelektronenmikroskopische Methoden zum Einsatz. Zusätzlich werden die Chargen im angelassenen Zustand hinsichtlich des entstandenen Ausscheidungsgefüges quantifiziert und diskutiert.

Die Abbildung 5.6.1.1 zeigt die lichtmikroskopischen Aufnahmen des Gefüges der Charge MARBN A nach der Homogenisierung (A) und nach der Anlassbehandlung (B). Das Gefüge ist gekennzeichnet durch eine martensitische Matrix, welche frei von Deltaferrit und frei von Mikroseigerungen ist. Der sich an die Homogenisierung anschließende Anlassvorgang soll der Erzeugung einer hochtemperaturstabilen Mikrostruktur dienen. Dies geht mit einer Entspannung des martensitischen Gefüges und der Ausbildung von gefügestabilisierenden Ausscheidungen einher. Die Grundlage hierfür ist die Diffusion des in den Zwischengitterplätzen des Martensits zwangsgelösten Kohlenstoffs. Die erhöhten Temperaturen des Anlassvorgangs bewirken ein Entweichen des Kohlenstoffs aus seiner Zwangslösung in Richtung von Gitterfehlern, wie Korn- und Subkorn Grenzen. Dies führt zur Entspannung des tetragonal verzerrten Martensits zu weniger stark verzerrtem kubischen Martensit, was mit einer Reduzierung der Härte einhergeht. Zusätzlich scheiden sich durch die erhöhte Diffusion der Legierungselemente festigkeitsgebende Karbide des Typs  $M_{23}C_6$  und Karbonitride des Typs MX entlang der Korn- und Subkorn Grenzen aus. In der Mikrostruktur der Abbildung 5.6.1.1 B äußert sich der Effekt der Anlassbehandlung durch eine sichtbare Veränderung der Martensitnadelmorphologie.

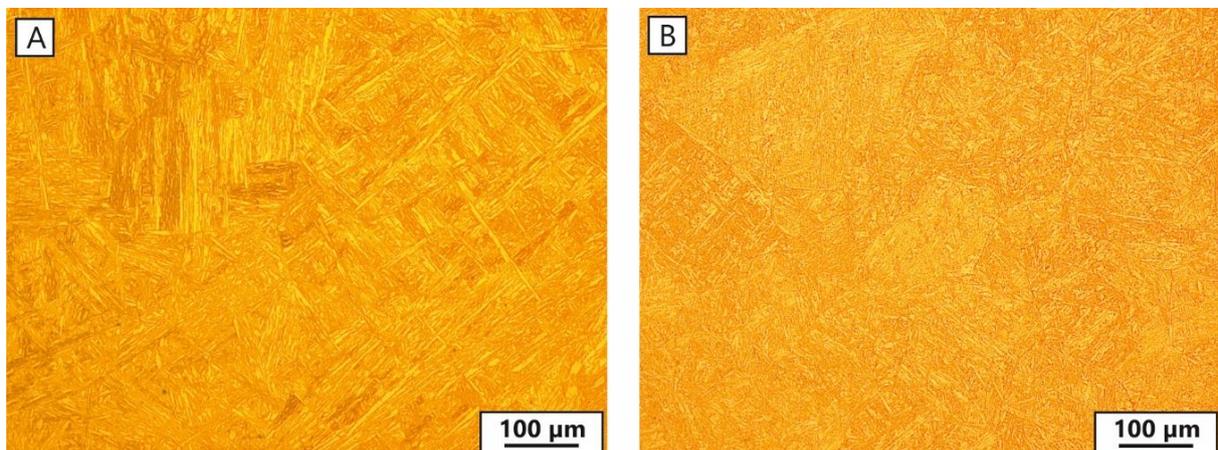


Abbildung 5.6.1.1: Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der Charge MARBN A nach der Homogenisierung (A) und nach der sich anschließenden Anlassbehandlung 740 °C / 4h (B).

Auf Grundlage rein lichtmikroskopischer Untersuchungsmethoden ist es nicht möglich das resultierende Gefüge hinsichtlich der gebildeten Ausscheidungen zu charakterisieren. Deshalb werden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie detailliertere Untersuchungen bezüglich Größe und Verteilung von detektierbaren, festigkeitsgebenden Ausscheidungen sowie Elementanalysen durchgeführt. Aufgrund der geringen Größe der MX-Ausscheidungen und des begrenzten Auflösungsvermögens der Rasterelektronenmikroskopie wird das

Hauptaugenmerk der Charakterisierung auf die Verteilung der  $M_{23}C_6$ -Karbide gelegt. Die Abbildung 5.6.1.2 zeigt die LE-BSE Aufnahme der im angelassenen Zustand vorliegenden homogenisierten Charge MARBN A. Deutlich zu erkennen ist die gleichmäßige Belegung der Korngrenzen sowie der Subkorngrenzen durch rundliche Ausscheidungen gleichen Materialkontrasts. Die Elementverteilungsbilder der Elemente Chrom, Wolfram, Niob und Vanadium, belegen ein homogenes Ausscheidungsgefüge. Lokal konzentrierte Elementüberlagerungen von Wolfram, Niob und Vanadium mit Chrom, wie sie bei den Mikroseigerungen beobachtet wurden, können hier nicht mehr nachgewiesen werden. Lediglich die Elemente Chrom und zu geringen Teilen auch Wolfram sind nachweislich im Elementverteilungsbild zu erkennen und beziehen sich auf die ausgebildeten Ausscheidungen. Diese weisen einen mittleren Durchmesser von 114 nm, eine Teilchendichte von  $3,9 \cdot 10^{-12} 1/m^2$  und einen Flächenanteil von 3,5 % des Gefüges auf. Auf Grundlage der Morphologie, des mittleren Durchmessers, sowie der Existenz von Chrom und Wolfram innerhalb dieser Phasen kann bestätigt werden, dass es sich hierbei um eine Verstärkungsphase des Typs  $M_{23}C_6$  handelt.

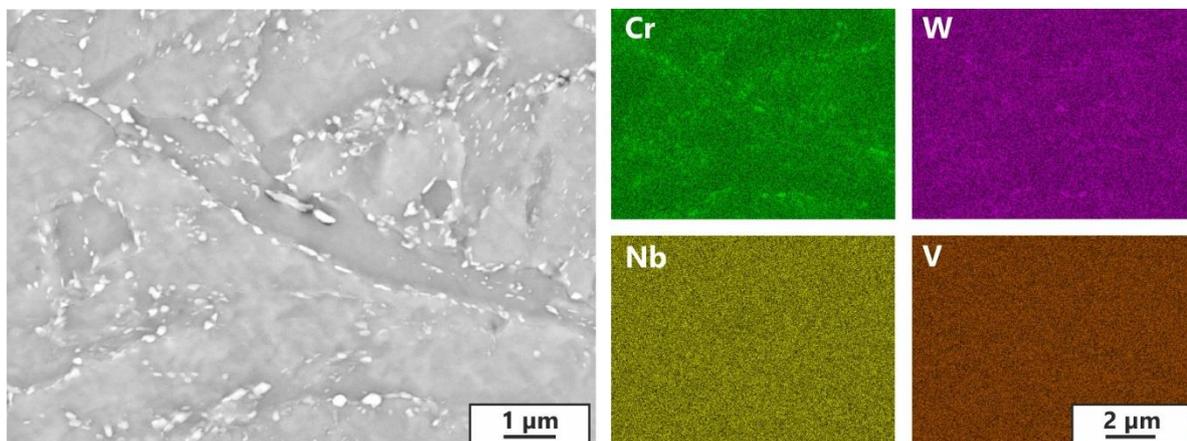


Abbildung 5.6.1.2: LE-BSE Aufnahme und Elementverteilungsbilder von Chrom, Wolfram, Niob und Vanadium (Gew.-%) des homogenisierten und angelassenen Gefüges der Charge MARBN A.

Das Gefüge der Charge MARBN B ist in der Abbildung 5.6.1.3 nach erfolgter Homogenisierung (A) und anschließendem Anlassvorgang (B) lichtmikroskopisch abgebildet. Ähnlich wie bei der Charge MARBN A zeigt sich eine gleichmäßige martensitische Mikrostruktur, in der weder Mikroseigerungen noch Deltaferrit zu erkennen sind. Die deutlich sichtbare Nadelstruktur des Martensits im homogenisierten Zustand (A) erscheint nach der Anlassbehandlung weniger stark ausgeprägt, wie in der Teilabbildung B zu erkennen ist. Dies ist auf die thermisch induzierte Erhöhung der Beweglichkeit von Kohlenstoff- und Eisenatomen im Kristallgitter des Martensits und der damit im Zusammenhang stehenden Entspannung des Martensits zurückzuführen. Der tetragonal verzerrte Martensit wandelt durch den Anlassvorgang in weniger verspannten kubischen Martensit um. Zusätzlich kommt es zu Ausscheidungsvorgängen entlang der Korn- und Subkorngrenzen. Diese Ausscheidungen können mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen dargestellt und hinsichtlich der vorliegenden Legierungselemente analysiert werden.

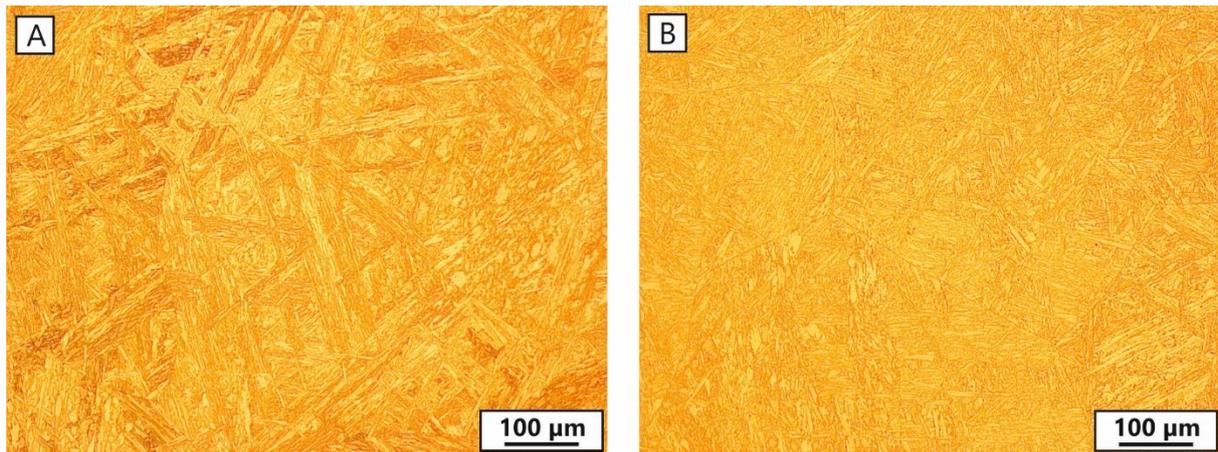


Abbildung 5.6.1.3: Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der Charge MARBN B nach der Homogenisierung (A) und nach der sich anschließenden Anlassbehandlung 740 °C / 4h (B).

Die Abbildung 5.6.1.4 zeigt eine LE-BSE Aufnahme mehrerer mit Ausscheidungen belegter Korngrenzen sowie eines Tripelpunktes der Charge MARBN B. Die fein verteilten Ausscheidungen haben nach quantitativer Auswertung einen mittleren Durchmesser von 115 nm. Die Teilchendichte beträgt hier  $3,7 \cdot 10^{-12} \text{ 1/m}^2$  und liegt auf einem ähnlichen Niveau, wie die der Charge MARBN A. Auch der ermittelte Flächenanteil von 3,2 % ist nahezu identisch. Dies ist zum einen auf die identische Anlassbehandlung der beiden Chargen (740 °C / 4 h) zurückzuführen und zum anderen auf die Tatsache, dass beide Chargen aus einer Schmelze erzeugt wurden und somit über eine identische chemische Zusammensetzung verfügen sollten. Die zugehörigen Elementverteilungsbilder zeigen ebenfalls deutliche Chromintensitäten mit Überlagerungen von geringfügigen Wolframanteilen im Bereich der Ausscheidungen. Auf Grundlage der Morphologie und der Elementverteilung kann geschlossen werden, dass es sich ebenfalls um Ausscheidungen des Typs  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  handelt. Zusätzlich muss erwähnt werden, dass weder Niob noch Vanadium in den Elementverteilungsbildern lokale Intensitätskonzentrationen aufweisen, wie es bei den Mikroseigerungen des Ausgangszustandes beobachtet wurde. Somit konnten keinerlei Mikroseigerungen im Gefüge der homogenisierten Charge MARBN B identifiziert werden. Hinsichtlich der Verteilung der MX-Ausscheidungen, bedarf es transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungsmethoden.

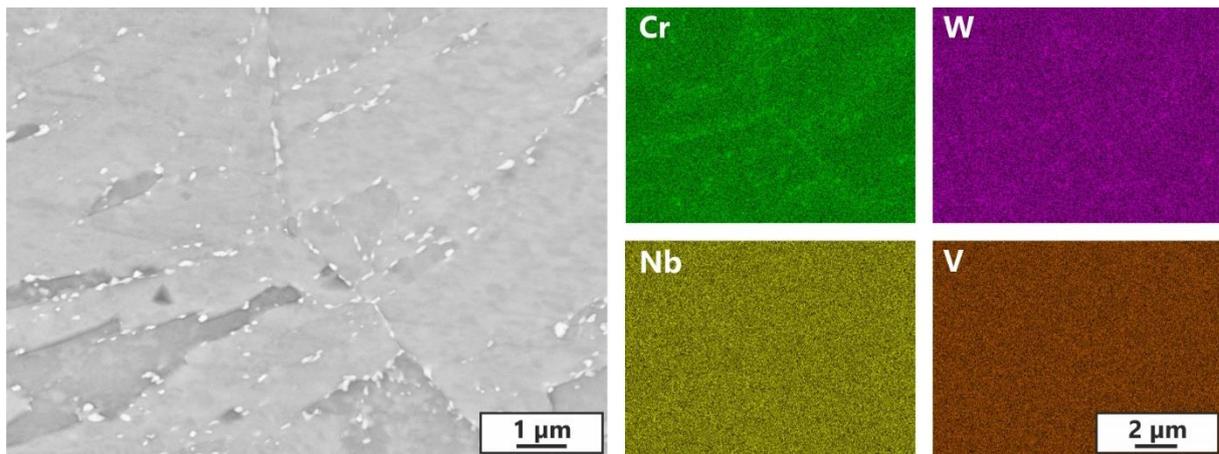


Abbildung 5.6.1.4: LE-BSE Aufnahme und Elementverteilungsbilder von Chrom, Wolfram, Niob und Vanadium (Gew.-%) des homogenisierten und angelassenen Gefüges der Charge MARBN B.

Abschließend wird auf die resultierende Mikrostruktur der Charge MARBN C eingegangen. Die Abbildung 5.6.1.5 zeigt das mittels Lichtmikroskopie aufgenommene Gefüge nach der Homogenisierung (A) und nach der Anlassbehandlung (B). Anhand der makroskopischen Gefügaufnahmen lässt sich eine homogene, vollmartensitische Mikrostruktur identifizieren. Deltaferrit und Mikroseigerungen können nicht im Gefüge nachgewiesen werden. Deutlich zu erkennen sind die ehemaligen Austenitkorn Grenzen, sowie die Martensitpakete, welche aus vielzähligen Martensitnadeln bestehen. Auch hier bewirkt der Anlassvorgang eine Entspannung des Martensits und eine Ausbildung von Ausscheidungen. Das durch den Anlassvorgang erzeugte Ausscheidungsgefüge wird mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen charakterisiert und quantifiziert.

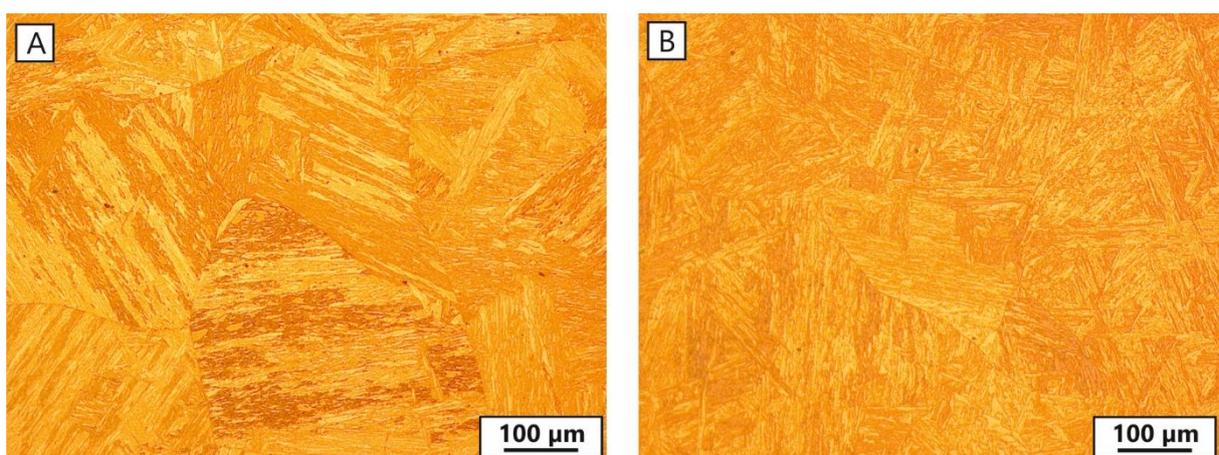


Abbildung 5.6.1.5: Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der Charge MARBN C nach der Homogenisierung (A) und nach der sich anschließenden Anlassbehandlung 780 °C / 3h (B).

Die Abbildung 5.6.1.6 beinhaltet die LE-BSE Aufnahme sowie die Elementverteilungsbilder von Chrom, Wolfram, Niob und Vanadium der homogenisierten Charge MARBN C nach dem dreistündigen Anlassen bei 780 °C. Das erzeugte Gefüge erscheint homogen und die Ausscheidungen gleichmäßig verteilt. Die Elementverteilungsbilder zeigen Intensitätsüberlagerungen von Chrom und Wolfram im Bereich der hell erscheinenden Ausscheidungen. Hierbei handelt es sich um  $M_{23}C_6$ -Karbide, die einen mittleren Durchmesser von 126 nm, eine Teilchendichte von  $2,8 \cdot 10^{-12} \text{ 1/m}^2$  und einen Flächenanteil von 4,7 % verzeichnen. Verglichen mit den beiden Chargen MARBN A und MARBN B sind diese Ausscheidungen also größer und weniger vielzählig, was möglicherweise auf die abweichende Anlassbehandlung zurückzuführen ist. Höhere Anlasstemperaturen bewirken eine Vergrößerung der Ausscheidungen, bei nahezu gleicher Glühdauer. Die Elementverteilungsbilder der Legierungselemente Niob und Vanadium verdeutlichen, dass auch nach der Homogenisierung der Charge MARBN C keine erhöhten Konzentrationen und Überlagerungen mit Chrom oder Wolfram zu identifizieren sind. Die Messergebnisse erlauben die Schlussfolgerung, dass diese Elemente durch die Homogenisierung für die Ausbildung der MX-Ausscheidungen bereitgestellt werden. Zum Nachweis der MX-Karbonitride sind wiederum transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen notwendig.

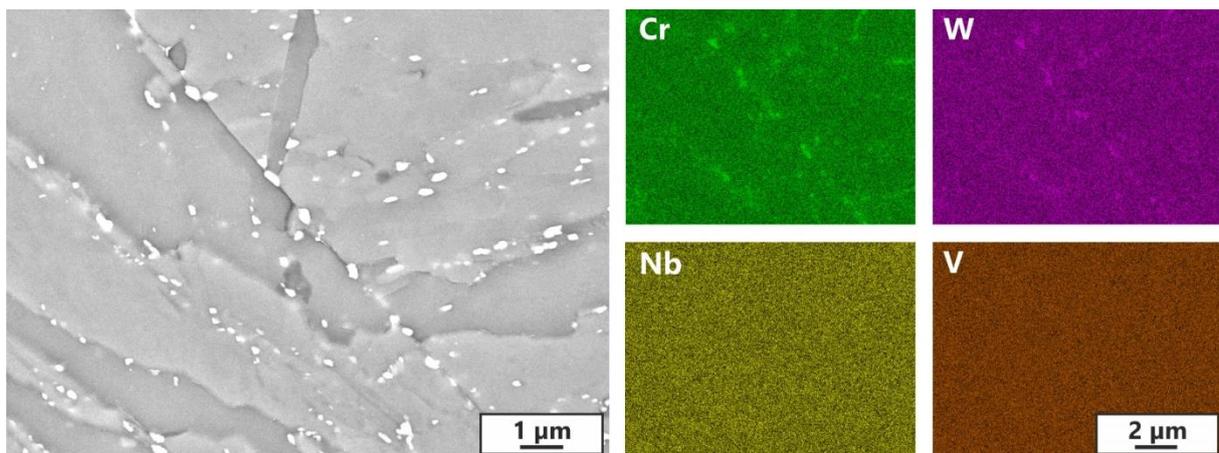


Abbildung 5.6.1.6: LE-BSE Aufnahme und Elementverteilungsbilder von Chrom, Wolfram, Niob und Vanadium (Gew.-%) des homogenisierten und angelassenen Gefüges der Charge MARBN C.

Die Auswertung der erzielten Gefüge lässt den Schluss zu, dass die Homogenisierungen in Verbindung mit einer Anlassbehandlung zu makroskopisch und mikroskopisch homogenen Mikrostrukturen aller drei MARBN-Chargen führen. Die Quantifizierung der mittleren Durchmesser, der Dichte und der Flächenanteile der  $M_{23}C_6$ -Karbide belegt, dass die drei Chargen über eine homogene ausscheidungsstabilisierte Mikrostruktur verfügen. Die ermittelten Kenngrößen liegen im Bereich literaturtypischer Werte und lassen eine effektive Stabilisierung der Korn- und Subkornstruktur während der Zeitstandsbeanspruchung erwarten [4, 22, 68, 74-76]. In wie weit sich die homogene Verteilung der Legierungselemente und das erzeugte Ausscheidungsgefüge im Zeitstandverhalten der drei Chargen widerspiegelt wird im Kapitel 5.6.4 diskutiert.

### 5.6.2 Thermodynamische Simulation der Elementverteilung

Mit Hilfe der thermodynamischen Simulation erfolgt die Beschreibung der makroskopischen Elementverteilung während der Homogenisierung im Vergleich zur konventionellen Wärmebehandlung. Die zur Simulation benötigten Eingangsdaten werden auf der Grundlage der mikrostrukturellen Untersuchungen des Kapitels 5.1 modelliert. Die wesentlichen Legierungselemente Chrom, Wolfram, Vanadium und Niob, deren Elementgehalte sowie der Anteil der Mikroseigerungen am Gefüge finden bei der Modellierung der Ausgangszustände Berücksichtigung.

Die Abbildung 5.6.2.1 stellt die modellierten Ausgangszustände der drei Chargen MARBN A, MARBN B und MARBN C dar. Nachfolgend wird auf einige Besonderheiten hinsichtlich der Elementverteilung der modellierten Ausgangszustände eingegangen. Die abgebildeten Elementverteilungen spiegeln die in den Mikroseigerungen gebundenen Elementanteile in Gew.-% wider. Die Elementgehalte können aufgrund der Skalierung sehr gut miteinander verglichen werden. Betrachtet man die Elementverteilungen chargenweise, so sind einige Unterschiede zu erkennen, die im weiteren Verlauf der Diskussion wichtig sind und das Verhalten während der Wärmebehandlung und Homogenisierung beeinflussen.

Die Charge MARBN A weist die höchsten Gehalte an lokal gebundenem Chrom mit 21 Gew.-% auf. Die beiden Chargen MARBN B und MARBN C hingegen zeigen vergleichsweise niedrige maximale Elementgehalte von 13 Gew.-% Chrom. Dies lässt sich auf die Verarbeitung und die vorhandenen Phasen zurückführen. So zeigte sich im Fall der Charge MARBN A neben der stark wolframhaltigen Phase eine zweite stark chromhaltige Phase, die in nennenswerter Anzahl vertreten ist. Daraus resultiert der erhöhte Chromgehalt im modellierten Ausgangszustand der Charge MARBN A. Die beiden Chargen MARBN B und MARBN C wurden im Gegensatz zur Charge MARBN A zu Rohren verarbeitet, was eine thermische Beeinflussung der Gefüge bedeutet. Die thermisch weniger stabilen chromhaltigen Phasen werden hierbei entsprechend beeinflusst und zu großen Teilen aufgelöst oder in ihrer Anzahl und Größe stark reduziert. Dies wurde durch die Charakterisierung der Ausgangszustände im Kapitel 5.1 nachgewiesen. Die vergleichsweise geringen Chromgehalte der modellierten Ausgangszustände der Chargen MARBN B und MARBN C spiegeln deshalb im Wesentlichen die Chromanteile der stark wolframhaltigen Phasen wider.

Die Wolframgehalte der drei Chargen verdeutlichen, dass die Mikroseigerungen der Charge MARBN C die höchsten Wolframgehalte von 39 Gew.-% aufweisen. Die Charge MARBN A zeigt ähnlich hohe Gehalte von 34 Gew.-%, die in den Mikroseigerungen gebunden vorliegen. Die Legierungselemente Vanadium und Niob verhalten sich chargenbezogen ähnlich, was auf die stöchiometrische Zusammensetzung der wolframhaltigen Mikroseigerungsphasen zurückzuführen ist. Diese Zustände bilden den Ausgangspunkt der nachfolgend betrachteten Simulation einer konventionellen Wärmebehandlung sowie der entwickelten Homogenisierungsbehandlungen.

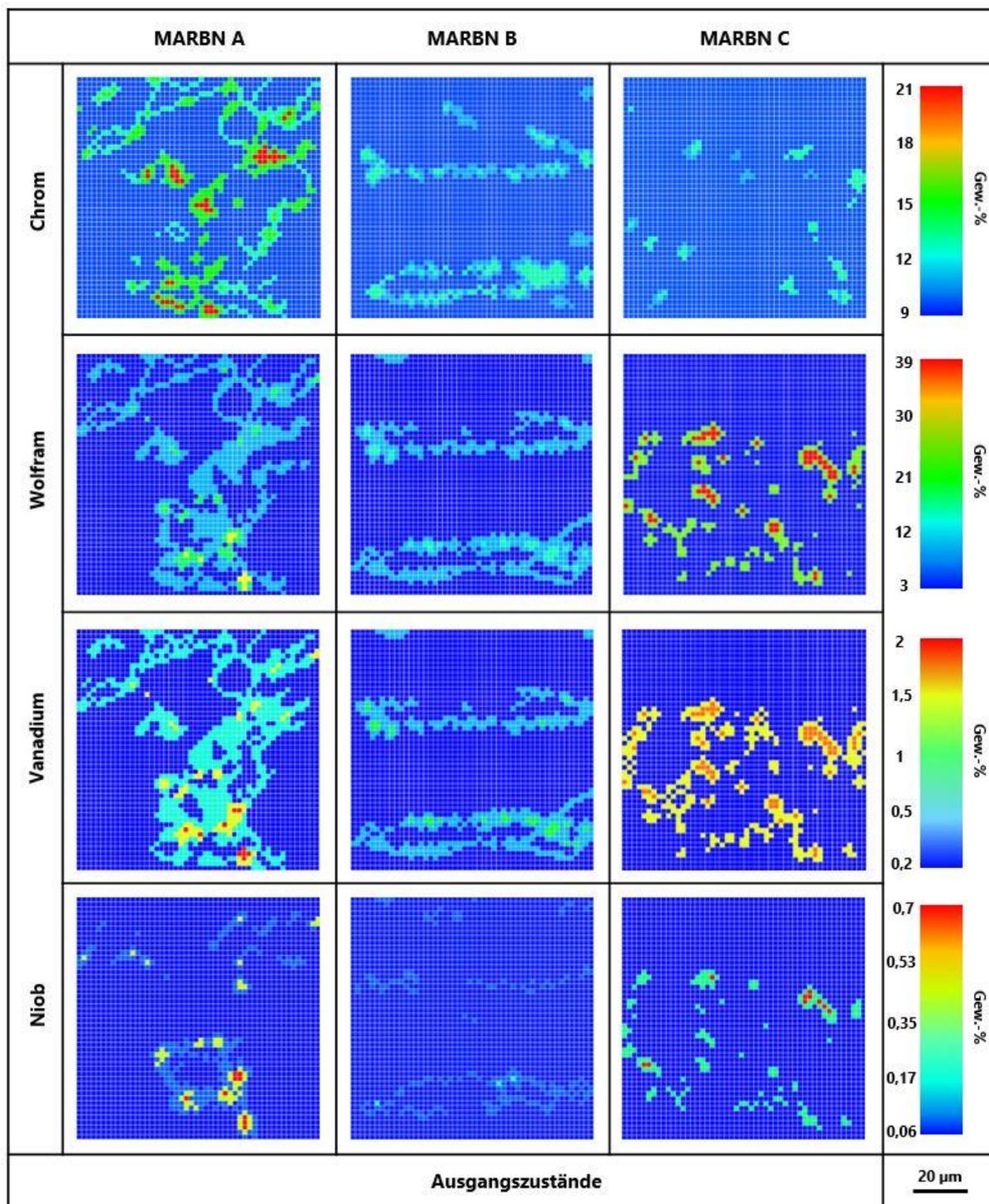


Abbildung 5.6.2.1: Modellierte Elementverteilungen der Elemente Chrom, Wolfram, Vanadium und Niob der Chargen MARBN A, MARBN B und MARBN C in Gew.-%, welche als Eingangsdaten für die Thermodynamische Simulation dienen.

Zunächst wird auf die Wirkung der Elementverteilung nach einer einstündigen Normalisierung bei 1.150 °C eingegangen. Diese konventionelle Wärmebehandlung findet sowohl in der Literatur als auch in der Praxis eine breite Anwendung und dient deshalb als Vergleich [9, 35, 43]. Die Ergebnisse der thermodynamischen Simulation sind in der Abbildung 5.6.2.2 für jede Charge zusammengefasst. Es ist deutlich zu erkennen, dass diese Wärmebehandlung weder zu einer ausreichenden Reduzierung der lokalen Elementkonzentration noch zur homogenen Verteilung der Legierungselemente führt. So zeigen sich beispielsweise im Fall der Charge MARBN A Bereiche, die bis zu 14 Gew.-% Chrom, 10 Gew.-% Wolfram, 0,7 Gew.-% Vanadium und 0,13 Gew.-% Niob aufweisen. Aus der Abbildung 5.6.2.2 geht ebenfalls hervor, dass die betreffenden Elemente lokal stark konzentriert vorliegen. Eine weitreichende Verteilung der Elemente lässt sich somit nicht erreichen. Dieses Verhalten lässt sich mit dem hohen Anteil der Mikroseigerungen im Gefüge der Charge MARBN A begründen.

Die Elementverteilung der Charge MARBN C nach der simulierten Normalisierung zeigt insbesondere bei den Legierungselementen Wolfram und Vanadium hohe Restgehalte von lokal bis zu 16 Gew.-% bzw. 0,7 Gew.-%. Die Legierungselemente Chrom und Niob sind mit 10 Gew.-% bzw. 0,1 Gew.-% zwar gegenüber dem Ausgangszustand deutlich reduziert, jedoch ebenfalls lokal konzentriert. Das Ziel der homogenen Verteilung der Legierungselemente wurde laut der thermodynamischen Simulation demnach nicht vollständig erreicht.

Im Fall der Charge MARBN B führt die konventionelle Wärmebehandlung zumindest für das Legierungselement Niob zu einer ausreichenden Reduzierung der lokal erhöhten Elementgehalte und einer entsprechenden Verteilung in der Matrix. Bezüglich der Elemente Chrom, Wolfram und Vanadium lassen sich jedoch leicht erhöhte Elementgehalte gegenüber der Matrix feststellen. So lassen sich maximale Gehalte an Chrom von 11 Gew.-%, an Wolfram von 8 Gew.-% und an Vanadium von 0,4 Gew.-% identifizieren.

Was bei diesen Simulationen nicht berücksichtigt wird, ist die Ausbildung von Deltaferrit während der Wärmebehandlung. So zeigen sich zwar vergleichsweise gute Elementverteilungen im Fall der Charge MARBN B, jedoch ist, wie in Kapitel 5.4 nachgewiesen wurde, bei dieser Temperatur mit einem erhöhten Anteil an Deltaferrit zu rechnen. Die Existenz dieser Phase verhindert eine weitreichende Verteilung der Elemente über die Deltaferritphasengrenze hinaus. Die Maximierung der frei verfügbaren Legierungselemente in der Matrix wird somit nicht erreicht.

Aus den Ergebnissen der thermodynamischen Simulation einer konventionellen Wärmebehandlung können Rückschlüsse auf die Elementverteilung im Bereich der Mikroseigerungen gezogen werden. Demnach lässt sich erkennen, dass diese nicht zielführend ist, da keine ausreichende Reduzierung und Verteilung der Elemente auf das Matrixniveau erreicht wird. Diese Untersuchung dient dem Vergleich zur im Anschluss simulierten mehrstufigen Homogenisierung.

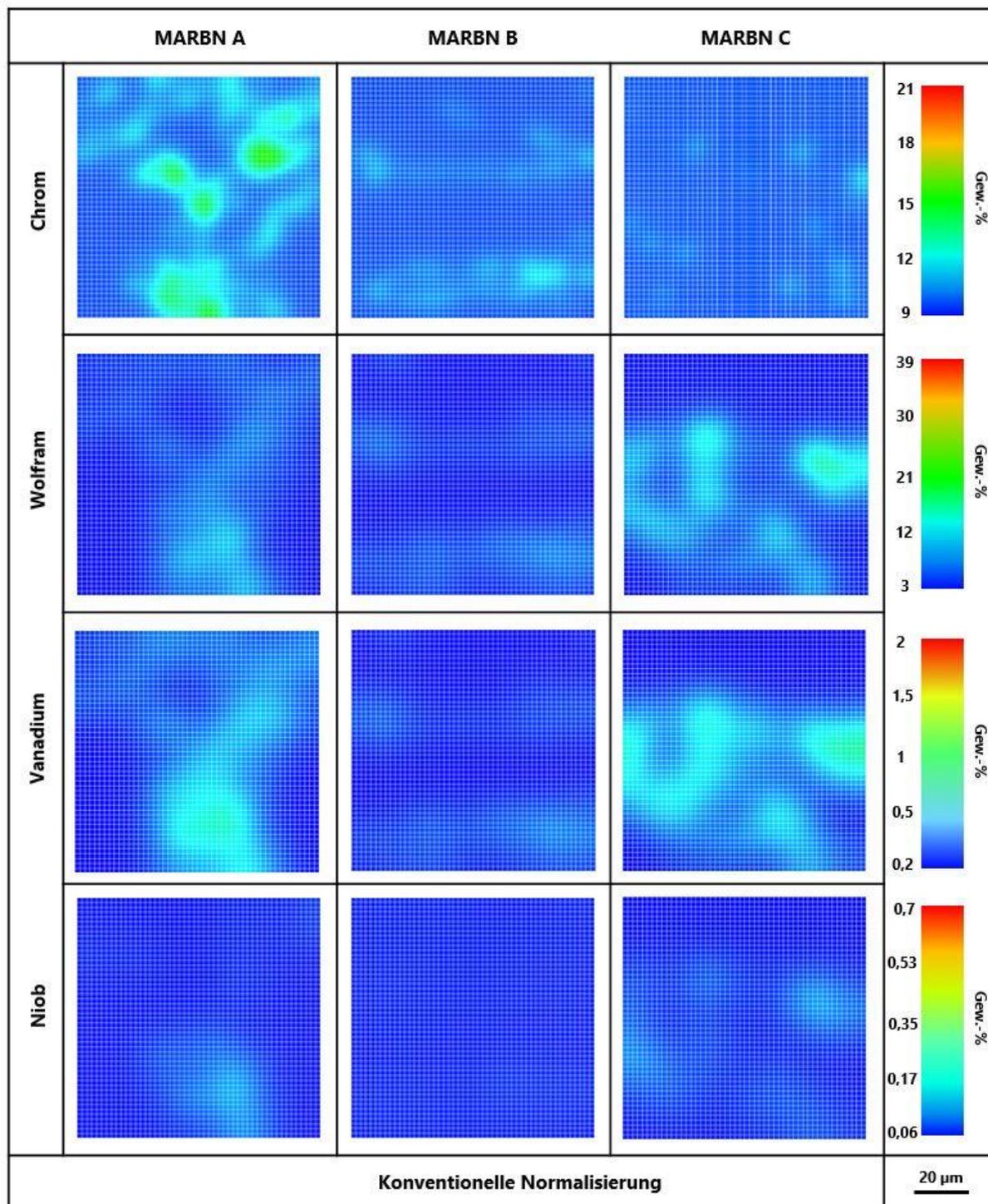


Abbildung 5.6.2.2: Thermodynamisch simulierte Elementverteilung der Elemente Chrom, Wolfram, Vanadium und Niob der Chargen MARBN A, MARBN B und MARBN C in Gew.-% nach einer einstündigen Normalisierung bei 1.150 °C.

Im weiteren Verlauf wird nun auf die Ergebnisse der thermodynamischen Simulation der einzelnen Homogenisierungsbehandlungen eingegangen. Die Simulationen basieren ebenfalls auf den modellierten Ausgangszuständen, die in der Abbildung 5.6.2.1 dargestellt sind. Die zugrundeliegenden Zeit-Temperaturzyklen der Simulation einer jeden Charge entsprechen den

jeweils entwickelten Homogenisierungsbehandlungen. Mit Hilfe der Simulation soll insbesondere im Vergleich zur konventionellen Wärmebehandlung die Wirkung auf die Elementverteilung abgeschätzt werden. Die Ergebnisse der thermodynamischen Simulation sind in der Abbildung 5.6.2.3 zusammengefasst. Verglichen mit den Simulationsergebnissen der konventionellen Wärmebehandlung sind die ursprünglich innerhalb der Seigerungen gebundenen Legierungselemente Chrom, Wolfram, Vanadium und Niob nach der entsprechenden Homogenisierung ausreichend in der Matrix verteilt und auf ein deutlich geringeres Niveau lokaler Elementkonzentrationen reduziert. Dies ist an der nahezu einheitlichen Färbung der Elementverteilung zu erkennen. Auf Basis der thermodynamischen Simulation kann demnach geschlossen werden, dass die entwickelten Homogenisierungen einen positiven Effekt auf die Elementverteilungen im jeweiligen Gefüge zur Folge haben. Die Elemente stehen nun effektiver für ein funktionierendes Legierungskonzept zur Verfügung. Mechanismen wie Korngrenzstabilisierung und Martensitstrukturstabilisierung durch Ausscheidungen sowie Mischkristallverfestigung, welche maßgeblich auf diesen Legierungselementen basieren, können so effektiver genutzt werden. Dies bildet die Grundlage für eine ausreichend stabilisierte Mikrostruktur und einen hohen Widerstand gegen Erholungsprozesse während der Zeitstandbelastung. Zusätzlich lässt sich anhand der Ergebnisse erkennen, dass die chargenabhängig entwickelten Homogenisierungen für jede Charge eine entsprechend ausreichende Wirksamkeit aufweisen. Dies bestätigt den Prozess der experimentellen Entwicklung einer geeigneten Homogenisierung.

Bezüglich der thermodynamischen Simulation ist zwingend zu erwähnen, dass diese auf Modellen und Vereinfachungen basiert und auf aktuelle Datenbanken angewiesen ist. Diese Ergebnisse leisten einen Beitrag zum Verständnis der homogenisierenden Wirkung auf mikroseigerungsbehaftete Gefüge und dienen vorrangig der vergleichenden Betrachtung. Von einer genauen Abbildung der realen Elementverteilung kann deshalb nicht ausgegangen werden. Nichtsdestotrotz stellt die simulativ ermittelte Elementverteilung ein effektives Mittel zur Abschätzung der makroskopischen Elementverteilung dar.

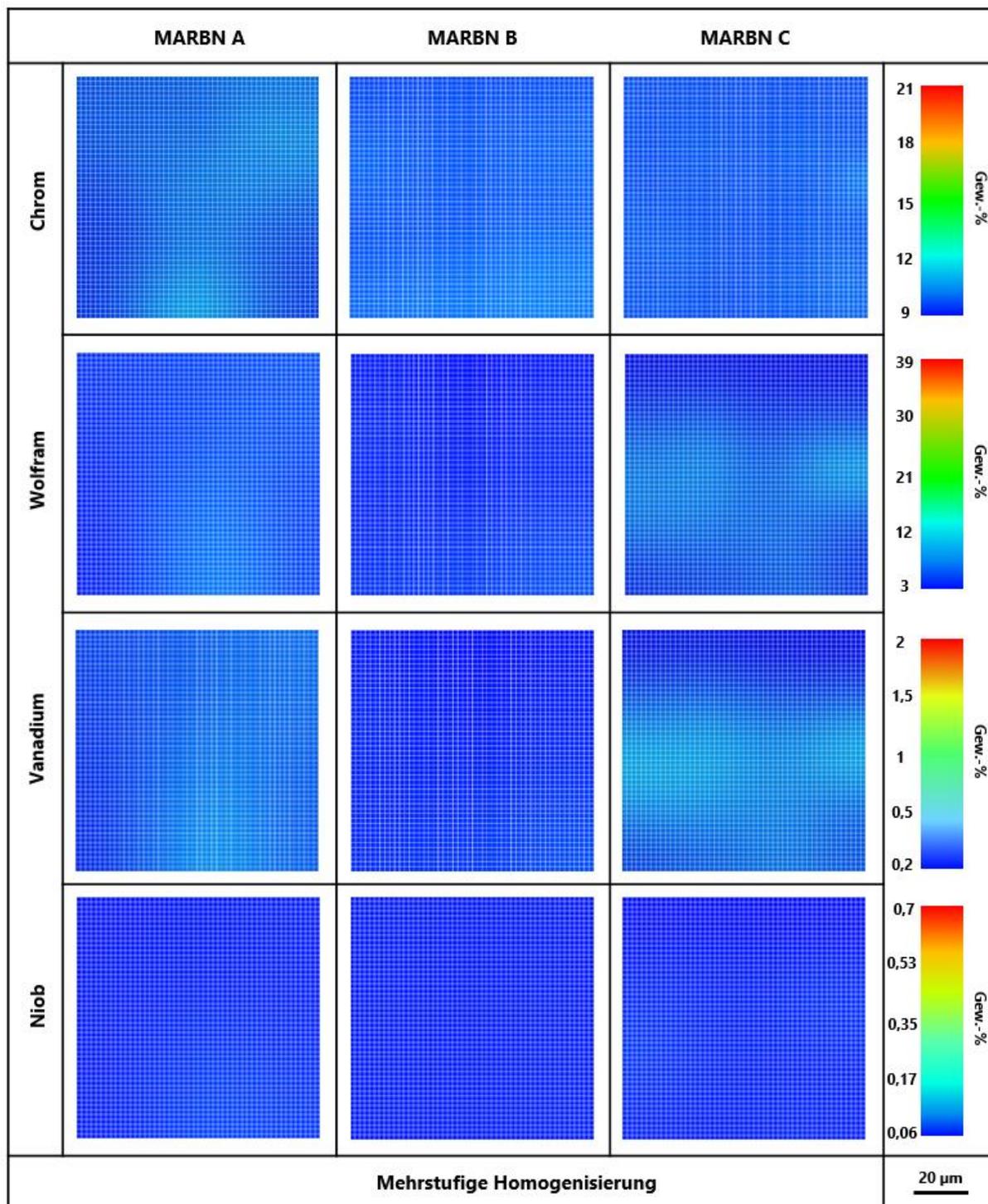


Abbildung 5.6.2.3: Thermodynamisch simulierte Elementverteilung der Elemente Chrom, Wolfram, Vanadium und Niob der Chargen MARBN A nach der Homogenisierung bei 1.050 °C/20h+1.100 °C/7h+1.150 °C/5h, der Charge MARBN B nach der Homogenisierung bei 1.050 °C/5h+1.100 °C/5h+1.150 °C/5h und der Charge MARBN C nach der Homogenisierung bei 1.050 °C/3h+1.100 °C/3h+1.150 °C/3h in Gew.-%.

Die Ergebnisse demonstrieren die positive Wirkung der jeweiligen Homogenisierung auf die makroskopische Elementverteilung der mikrosegierungsbehafteten Gefüge der Chargen.

Zusätzlich konnte dadurch nachwiesen werden, dass konventionelle Normalisierungsbehandlungen wie sie oft Anwendung finden keine ausreichende Verteilung der Elemente gewährleisten. Als Nachweis der mittels thermodynamischer Simulation beschriebenen positiven Wirkung der Homogenisierung auf die Elementverteilung dient die Prüfung der erzielten Eigenschaften. Hierzu wird im weiteren Verlauf auf das Schweißverhalten und auf die Zeitstandeigenschaften der homogenisierten Chargen eingegangen.

### 5.6.3 Schweißverhalten

Im folgenden Abschnitt wird der thermische Einfluss während eines Schweißvorgangs auf die Mikrostrukturen der homogenisierten Chargen beschrieben. Die Chargen MARBN A, MARBN B und MARBN C wurden zu diesem Zweck im angelassenen Zustand einer thermo-physikalischen Simulation von Schweißzyklen unterschiedlicher Spitzentemperaturen unterzogen. Bezogen auf die Spitzentemperaturen und die Abkühlgeschwindigkeiten gleichen die thermischen Zyklen denen, die bereits im Kapitel 5.3 Anwendung fanden. Eine lichtmikroskopische Charakterisierung soll Aufschluss über die sich ausgebildeten Gefüge geben. Die Abbildungen 5.6.3.1 bis 5.6.3.3 A bis F fassen die erzielten Mikrostrukturen der drei homogenisierten Chargen nach der thermo-physikalischen Simulation der einzelnen Schweißzyklen zusammen.

Das Gefüge der homogenisierten Charge MARBN A ist innerhalb des Temperaturbereichs 900 °C bis 1.100 °C (Teilabbildung A bis C) durch eine vollständig martensitische Matrix gekennzeichnet. Es konnte keine Ausbildung der Hochtemperaturphase Deltaferrit beobachtet werden. Eine Erhöhung der Spitzentemperatur auf 1.200 °C (Teilabbildung D) resultiert in einer überwiegend martensitischen Matrix, welche vereinzelt kleine rundlich erscheinende Deltaferritkörner zwischen den Martensitlatten aufweist. Mit steigender Spitzentemperatur auf 1.300 °C ist in der Abbildung 5.6.3.1 E ein erhöhter Anteil an Deltaferrit zu erkennen. Die Körner dieser Hochtemperaturphase erscheinen vielzähliger und länglicher.

Die Teilabbildung F zeigt das Gefüge, welches durch die thermische Simulation der Spitzentemperatur von 1.400 °C erzeugt wurde. Dies entspricht dem Bereich der Wärmeeinflusszone, der sich nahe der Fusionslinie befindet. Die Morphologie des Deltaferrits in diesem Bereich ist gekennzeichnet durch deutlich kantige, längliche Strukturen entlang der Martensitlatten- und Korngrenzen. Auf Basis der Interpretation der Gefügebildungen lässt sich, verglichen mit den Ergebnissen des inhomogenen Zustands der Charge MARBN A (vgl. Abbildung 5.3.1), eine deutliche Reduzierung des Deltaferritanteils im Bereich der simulativ abgebildeten Wärmeeinflusszone erkennen. Zusätzlich ist zu erkennen, dass der bei einer Spitzentemperatur von 1.300 °C und 1.400 °C ausgebildete Deltaferrit wesentlich homogener verteilt und feinstrukturierter vorliegt, als es nach der Schweißsimulation des inhomogenen Ausgangszustands beobachtet wurde. Dies ist auf die Verteilung der ehemals in gebundener Form als Mikroseigerung vorliegenden Legierungselemente zurückzuführen. Die durch die Homogenisierung erreichte, homogenere Verteilung der ferritstabilisierenden Elemente

begünstigt die gleichmäßigere Verteilung der Hochtemperaturphase und verhindert lokal konzentrierte großflächige Deltaferritbereiche im Bereich der Wärmeeinflusszone.

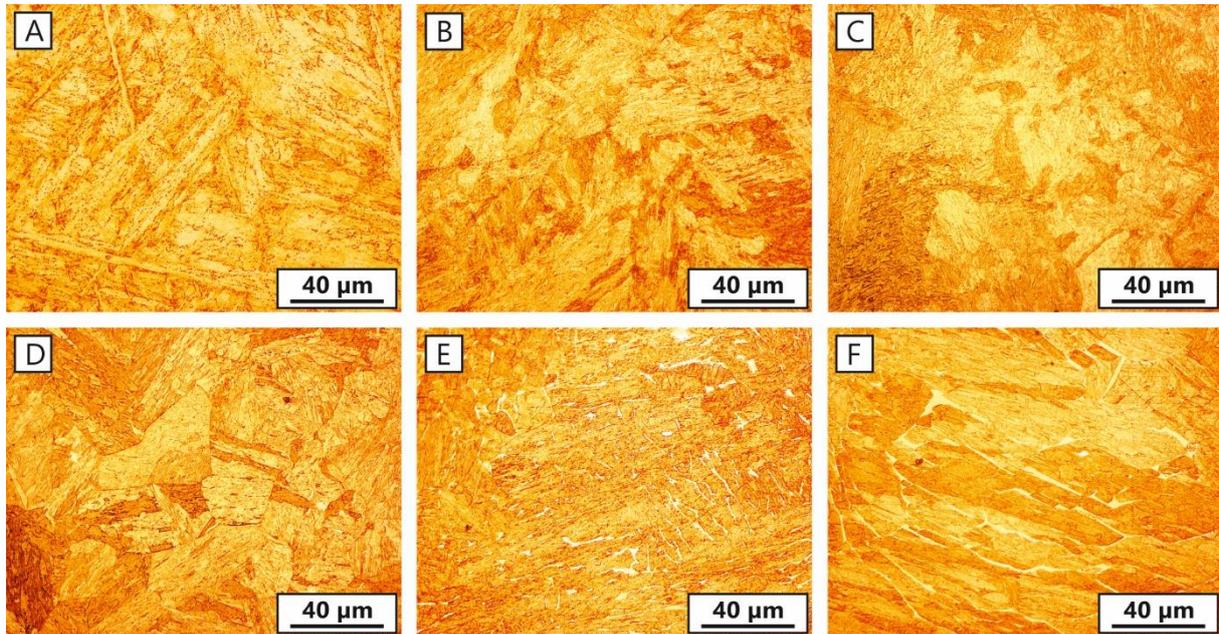


Abbildung 5.6.3.1: Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der homogenisierten Charge MARBN A nach der thermo-physikalischen Simulation der Spitztemperatur 900 °C (A), 1.000 °C (B), 1.100 °C (C), 1.200 °C (D), 1.300 °C (E) und 1.400 °C (F).

Im weiteren Verlauf soll auf die Ergebnisse der Charge MARBN B eingegangen werden. Die Homogenisierung hat einen ähnlichen Effekt auf das schweißsimulierte Gefüge der Charge MARBN B, wie es bei der Charge MARBN A beobachtet wurde. Die Abbildung 5.6.3.2 fasst die lichtmikroskopischen Gefügaufnahmen der simulierten Schweißzyklen zusammen. Die resultierenden Mikrostrukturen im Bereich der Feinkornzone (Teilabbildung A bis C) sind gekennzeichnet durch eine vollständig martensitische Matrix. Erst ab einer Spitztemperatur von 1.200 °C ist eine erste Ausbildung des Deltaferrits im martensitischen Gefüge zu identifizieren. Diese erscheinen in der Abbildung 5.6.3.2 D als helle Körner, rundlicher Morphologie und geringer Ausdehnung.

Die thermo-physikalische Simulation der Spitztemperatur 1.300 °C, welche der wirksamen Temperatur des Bereichs der Grobkornzone entspricht, bewirkt eine sichtbare Deltaferritbildung in der martensitischen Matrix (Teilabbildung E). Die länglichen Körner treten bevorzugt an Korn- und Subkorn Grenzen auf und erscheinen in der Gefügaufnahme hell. Die Erhöhung der Spitztemperatur auf 1.400 °C geht mit einer starken Ausprägung des Deltaferrits einher. Die Körner erscheinen teilweise größer in ihrer Ausdehnung und netzwerkartig entlang der Korn- und Subkorn Grenzen. Insgesamt ist jedoch zu erkennen, dass im Vergleich zur Schweißzyklensimulation des inhomogenen Zustands der Charge MARBN B eine wesentliche Reduzierung des Deltaferrits sowie eine homogenere Ausprägung im Gefüge vorliegt.

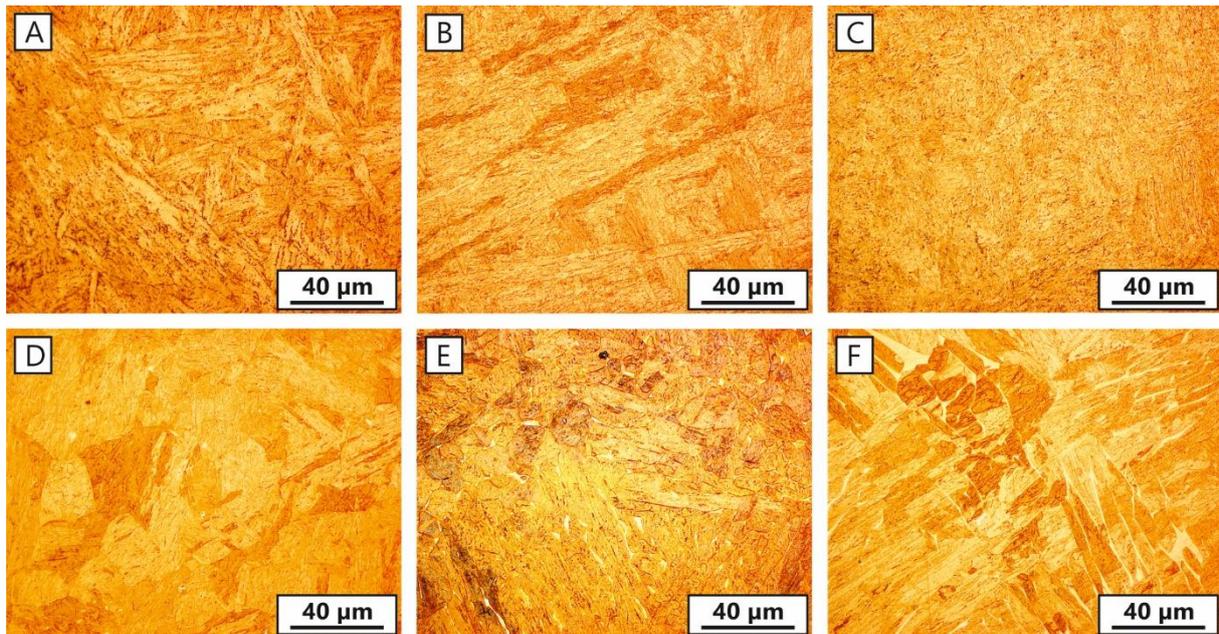


Abbildung 5.6.3.2: Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der homogenisierten Charge MARBN B nach der thermo-physikalischen Simulation der Spitzentemperatur 900 °C (A), 1.000 °C (B), 1.100 °C (C), 1.200 °C (D), 1.300 °C (E) und 1.400 °C (F).

Der Einfluss der homogenisierenden Wirkung auf das Gefüge der Charge MARBN C nach der thermo-physikalischen Simulation der Schweißzyklen, ist in der Abbildung 5.6.3.3 anhand der lichtmikroskopischen Mikrostrukturaufnahmen zu erkennen. Die resultierenden Gefüge der Spitzentemperaturen 900 °C (A), 1.000 °C (B) und 1.100 °C (C) zeigen, ähnlich der Chargen MARBN A und MARBN B, ein vollständig martensitisches Gefüge nach der Schweißzyklensimulation. Im Hinblick auf die Deltaferritentwicklung lässt sich, im Gegensatz zu den Chargen MARBN A und MARBN B, auch bei der Spitzentemperatur 1.200 °C kein Deltaferrit identifizieren. Erst ab einer Spitzentemperatur von 1.300 °C entsteht diese Hochtemperaturphase nachweislich im Gefüge. Die Teilabbildung E belegt dies anhand der in der Gefügaufnahme hell erscheinenden Körner der Deltaferritphase in der martensitischen Matrix.

Dieser Zusammenhang ist auf die chemische Zusammensetzung der Charge zurückzuführen, welche maßgeblichen Einfluss auf die Phasenbildung hat. So verfügt die Charge MARBN C gegenüber den beiden Chargen MARBN A und MARBN B über einen höheren Anteil austenitstabilisierender Elemente wie Kobalt, Kohlenstoff und Mangan. Diese erweitern den Phasenraum des Austenits zu höheren und tieferen Temperaturen, was wiederum die Ausbildung des Deltaferrits beeinflusst. Die lichtmikroskopische Charakterisierung des bei 1.400 °C schweißsimulierten Gefüges zeigt in der Teilabbildung F eine deutlich erkennbare Deltaferritausbildung. Dieser erscheint in seiner Morphologie länglich bis netzwerkartig. Die vorliegenden Ergebnisse aus der Schweißzyklensimulation der Charge MARBN C zeigen auf qualitativer Ebene, dass selbst bei der Charge mit dem niedrigsten Mikroseigerungsanteil eine positive Wirkung der Homogenisierung auf die Deltaferritunterdrückung zu verzeichnen ist.

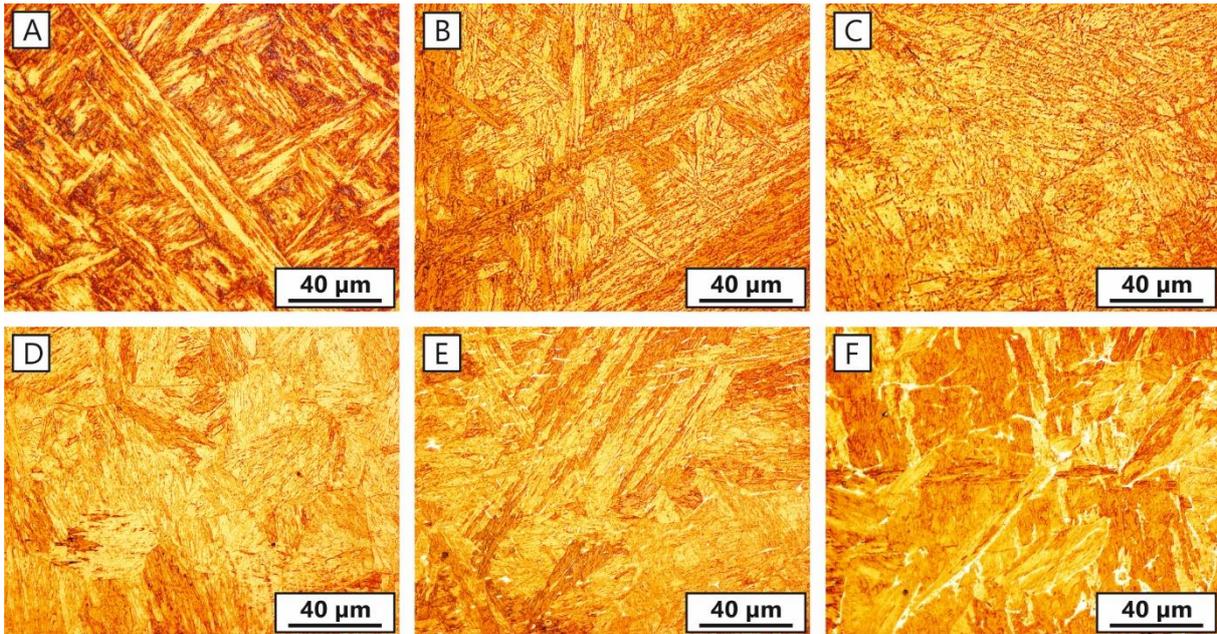


Abbildung 5.6.3.3: Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen der homogenisierten Charge MARBN C nach der thermo-physikalischen Simulation der Spitztemperatur 900 °C (A), 1.000 °C (B), 1.100 °C (C), 1.200 °C (D), 1.300 °C (E) und 1.400 °C (F).

Um den Effekt der Homogenisierung auf die Ausbildung des Deltaferrits in der Wärmeeinflusszone quantitativ und chargenvergleichend beschreiben zu können, wurden die Gefüge hinsichtlich des entstandenen Deltaferritanteils ausgewertet. Die ermittelten Anteile der homogenisierten Chargen sind in der Abbildung 5.6.3.4 A als Diagramm zusammengefasst. Der Anteil des Deltaferrits, der bei der Spitztemperatur von 1.200 °C beobachtet wurde, beläuft sich für beide Chargen MARBN A und MARBN B auf ca. 0,4 %. Im Fall der Charge MARBN C konnte bei der simulierten Spitztemperatur von 1.200 °C kein Deltaferrit quantifiziert werden. Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit der lichtmikroskopischen Charakterisierung.

Der beschriebene Anstieg des Deltaferritanteils mit zunehmender Spitztemperatur lässt sich anhand der Quantifizierung des simulierten Schweißzyklus mit der Spitztemperatur 1.300 °C belegen. Die Charge MARBN A verzeichnet demnach 2,3 % Deltaferritanteil im Gefüge. Auch die Chargen MARBN B und MARBN C liegen mit einem Anteil von 2,1 % und 2,2 % auf einem ähnlichen Niveau. Der höchste Deltaferritanteil im Gefüge der drei Chargen ist nach der Schweißzyklusimulation der Spitztemperatur von 1.400 °C zu verzeichnen. Die Charge MARBN A zeigt hier einen Anteil von 2,78 %, während die Charge MARBN B 2,57 % Deltaferrit im Gefüge aufweist. Den niedrigsten Wert von 2,3 % zeigt die Charge MARBN C. Trotz der geringfügigen Unterschiede kann unter Berücksichtigung der Standardabweichungen auch hier von einem nahezu identischen Niveau des Deltaferritanteils aller drei Chargen gesprochen werden.

Die positive Wirkung der Homogenisierung auf die Entwicklung der Gefüge während der erfolgten Schweißzyklusimulation lässt sich im Vergleich mit den inhomogenen Zuständen

ebenfalls quantitativ beschreiben. Hierzu wurden die Gefüge der inhomogenen Chargenzustände nach erfolgter Schweißzyklensimulation mit denen der homogenisierten Zustände verglichen und die prozentuale Reduktion des Deltaferritanteils durch die Homogenisierung ermittelt. Das Diagramm der Abbildung 5.6.3.4 B veranschaulicht die Wirkung der Homogenisierung auf die Deltaferritreduzierung für die Spitzentemperaturen ab 1.000 °C. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei den simulierten Spitzentemperaturen 1.000 °C und 1.100 °C eine vollständige Unterdrückung des Deltaferrits in den resultierenden Gefügen aller drei Chargen erreicht wurde. Während der Deltaferritanteil der Charge MARBN C nach der Homogenisierung und Schweißzyklensimulation bei 1.200 °C ebenfalls um 100 % reduziert wurde, verzeichnen die Chargen MARBN A und MARBN B keine vollständige aber ebenfalls eine sehr hohe Deltaferritreduktion von 90,4 % bzw. 87,9 %.

Die positive Wirkung der Homogenisierung lässt sich auch bei hohen Spitzentemperaturen von 1.300 °C und 1.400 °C beobachten, bei denen grundsätzlich mit Deltaferrit gerechnet werden muss. So konnte beispielsweise durch die Mikroseigerungsauflösung der Anteil an Deltaferrit der Charge MARBN A bei 1.300 °C um 50 % und bei 1.400 °C um 43,2 % verringert werden. Diese vergleichsweise hohe Reduzierung im Fall der Charge MARBN A steht im Zusammenhang mit dem erhöhten Mikroseigerungsanteil des Ausgangsgefüges. Durch die Auflösung der Mikroseigerungen und die Verteilung der Elemente während der Homogenisierung ist der Anteil des Deltaferrits, der während der Schweißzyklensimulation entsteht, um den Beitrag des mikroseigerungsbedingten Deltaferrits reduziert. Dieser Zusammenhang lässt sich bei den Chargen MARBN B und MARBN C ebenfalls erkennen. Am Beispiel der simulierten Spitzentemperatur von 1.300 °C wird dies deutlich. Die Charge MARBN B, die im Ausgangszustand einen geringeren Mikroseigerungsanteil als die Charge MARBN A besitzt, zeigt nun auch eine geringere Deltaferritreduktion von nur noch 34 %. Die Charge MARBN C mit dem geringsten Mikroseigerungsanteil zeigt nach erfolgter Homogenisierung und Schweißzyklensimulation die geringste Reduzierung des Deltaferritanteils um lediglich 21,6 %. Die durch die Homogenisierung erreichten, unterschiedlich stark reduzierten Deltaferritanteile, die bei der Simulation von höheren Spitzentemperaturen beobachtet wurden, lassen sich also auf die unterschiedlichen Mikroseigerungsgrade der Ausgangszustände zurückführen. Sie spiegeln den Anteil des jeweiligen chargenabhängigen mikroseigerungsbedingten Deltaferrits wider.

Auch unter Berücksichtigung der Literaturwerte sind die hier erzielten Anteile von Deltaferrit im Gefüge als positiv einzuschätzen. Mayr et al. [94] berichten beispielsweise in deren Untersuchungen von einem durchschnittlichen Deltaferritanteil von  $5,6 \pm 1,9$  % während der thermischen Simulation eines Schweißzyklus mit der Spitzentemperatur von 1.300 °C. Bei dem untersuchten Werkstoff handelt es sich um eine 9 % Cr-Legierung.

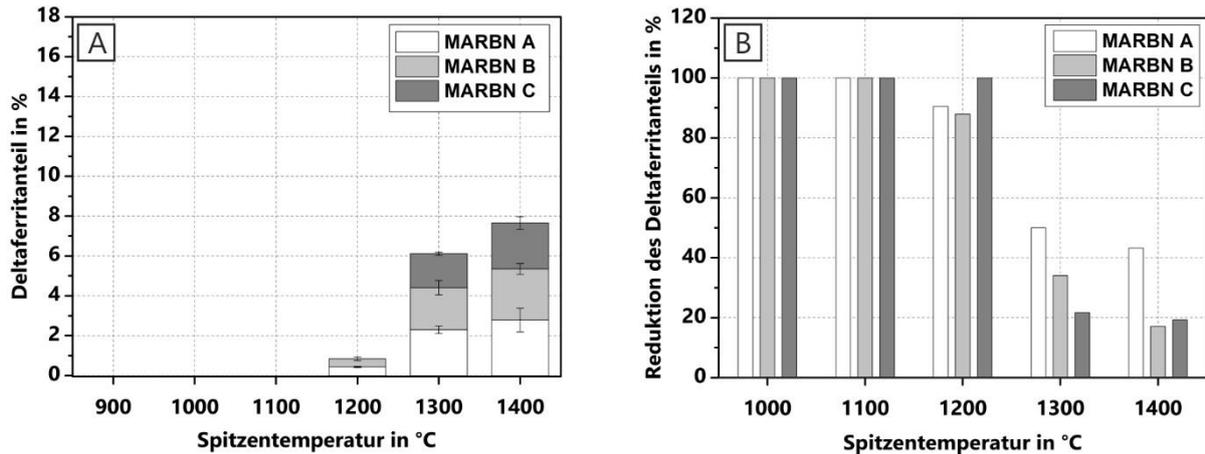


Abbildung 5.6.3.4: Diagramme zur Darstellung des Deltaferritanteils (A) und der auf die Ausgangszustände bezogenen Reduktion des Deltaferritanteils (B) der homogenisierten Chargen MARBN A, MARBN B und MARBN C in Abhängigkeit der simulierten Spitzentemperaturen.

Die Untersuchungen zeigten, dass verglichen mit den mikroseigerungsbehafteten Ausgangszuständen eine Homogenisierung zu einer Erhöhung der Deltaferritinitiationstemperatur in der Wärmeeinflusszone führt. Während die ersten Deltaferritkörner der inhomogenen Zustände bereits bei einer Spitzentemperatur von 1.000 °C identifiziert wurden, lassen sich diese nach der Homogenisierung erst bei 1.200 °C bzw. 1.300 °C erkennen. Dies ist unmittelbar auf die Auflösung der Mikroseigerung zurückzuführen, da diese die Ausbildung von Deltaferrit begünstigen.

Bezieht man die Ergebnisse dieser Untersuchung auf eine Realschweißung, hat die Homogenisierungsbehandlung eine positive Wirkung auf die sich ausbildende Wärmeeinflusszone. So ist mit deutlich geringeren Anteilen an Deltaferrit im Bereich der Grobkornzone, bis hin zur vollständigen Unterdrückung im Bereich der Feinkornzone zu rechnen. Dies kann einen positiven Einfluss auf die mechanisch-technologischen und zeitstandbezogenen Eigenschaften von Schweißverbindungen haben.

#### 5.6.4 Zeitstandverhalten

Um den Einfluss der Homogenisierungen auf das Zeitstandverhalten der drei Chargen beurteilen zu können, wurde eine Zeitstandprüfung der homogenisierten und angelassenen Chargen durchgeführt. Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit wurden die gleichen Prüfparameter gewählt, wie bei der Prüfung der Ausgangszustände. Die Prüftemperatur beträgt 650 °C und die Prüfspannungen liegen im Bereich von 175 MPa bis 120 MPa.

Die aktuellen Ergebnisse der Prüfung der homogenisierten Charge MARBN A sind im Zeitstanddiagramm der Abbildung 5.6.4.1 zusammen mit den Zeitstanddaten des Ausgangszustandes dargestellt. Der überwiegende Teil der Zeitstandproben befindet sich noch

im Zustand der Prüfung. Jedoch kann anhand der bisherigen Ergebnisse eine deutliche Tendenz abgeleitet werden. Insgesamt lässt sich eine wesentliche Verbesserung des Zeitstandverhaltens durch die Homogenisierung sehen. Am Beispiel der Zeitstandprüfung bei einer Prüfspannung von 160 MPa lassen sich die Zeitstandfestigkeiten im Kurzzeitbereich vergleichen. Die Probe des mikroseigerungsbehafteten Ausgangszustandes verzeichnete eine sehr geringe Zeitstandfestigkeit von 11 h, während der homogenisierte Zustand eine bemerkenswert hohe Zeitstandfestigkeit von 3.794 h erreicht. Ein Vergleich der Laufzeiten der niedrigeren Prüfspannungen 150 MPa und 130 MPa mit den Zeitstandfestigkeiten des Ausgangszustandes bestätigt diesen positiven Effekt. Diese Ergebnisse der verbesserten Zeitstandfestigkeit spiegeln die erhöhte mikrostrukturelle Stabilität des Gefüges der Charge MARBN A nach der Homogenisierung wider.

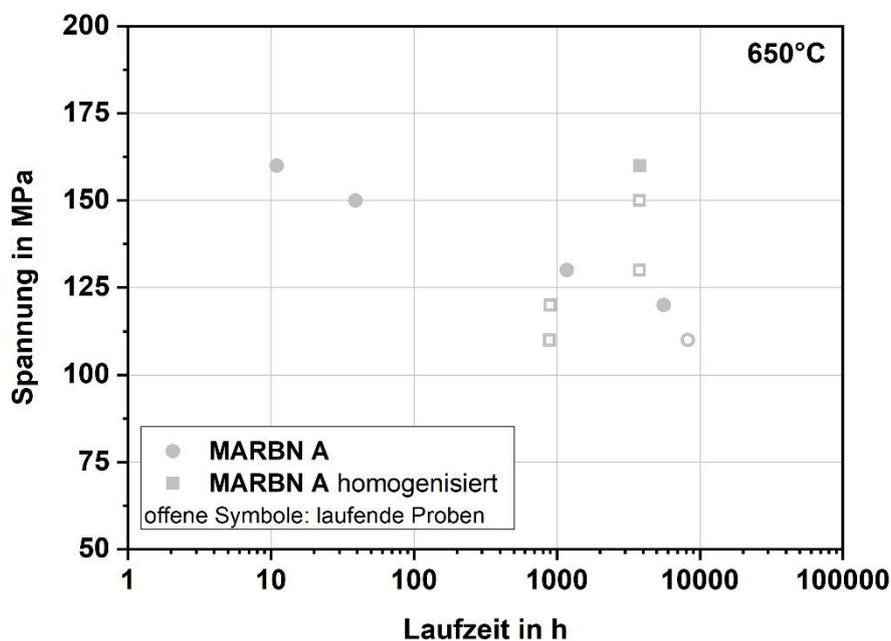


Abbildung 5.6.4.1: Zeitstanddiagramm der Charge MARBN A im Ausgangszustand und homogenisierten Zustand bei 650 °C.

Die Abbildung 5.6.4.2 zeigt die Laufzeiten und Zeitstandfestigkeiten der Charge MARBN B im Ausgangszustand und nach erfolgter Homogenisierung. Aus dem Zeitstanddiagramm geht hervor, dass auch hier eine prinzipielle Erhöhung der Zeitstandfestigkeit gegenüber dem mikroseigerungsbehafteten Ausgangszustand erreicht wird. Im Kurzzeitkriechbereich zeigt sich beispielsweise bei einer Spannung von 150 MPa eine Verbesserung der Zeitstandfestigkeit von 169 h im Ausgangszustand auf 1.587 h im homogenisierten Zustand. Bei einer Spannung von 130 MPa konnte durch die Homogenisierung eine Erhöhung der Zeitstandfestigkeit von 2.218 h auf 3.532 h erreicht werden. Im mittelfristigen Bereich niedrigerer Spannungen befinden sich noch Zeitstandproben in der Prüfung. Die aktuellen Laufzeiten dieser Proben

liegen jedoch schon wesentlich über denen der mikroseigerungsbehafteten Ausgangszustände.

Verglichen mit den Ergebnissen der Charge MARBN A lässt sich ein wesentlicher Unterschied hinsichtlich des Effekts der Homogenisierung erkennen. Bezogen auf die Ausgangszustände erscheint der Grad der Erhöhung der Zeitstandfestigkeit im Fall der Charge MARBN B etwas geringer. Als Ursache hierfür sind zwei mögliche mikrostrukturelle Effekte zu diskutieren. Zum einen könnte es mit einer vergleichsweise unzureichenden Elementverteilung zusammenhängen. Zwar wurde im Fall der Charge MARBN B ein nachweislich mikroseigerungsfreies und ausscheidungsstabilisiertes Gefüge erzielt, jedoch könnten die niedrigeren Glühdauern während der Homogenisierung den diffusionskontrollierten Effekt der Elementverteilung einschränken. Dies würde bedeuten, dass einzelne Bereiche im Gefüge über einen geringeren Anteil wichtiger Legierungselemente verfügen. In diesen Bereichen ist die Verstärkungswirkung durch die bekannten Verfestigungsmechanismen nur begrenzt wirksam, was zu einer vergleichsweise frühzeitigen Schädigung führen könnte. Gegen diese These sprechen jedoch die Ergebnisse der thermodynamischen Simulation der Elementverteilung (vgl. Kapitels 5.6.2), in denen die ausreichende Elementverteilung simulativ belegt wurde.

Eine weitere mögliche Ursache stellt die ausscheidungsverfestigende Wirkung der Mikroseigerungen dar. Die Mikroseigerungen der Charge MARBN B verzeichnen einen mittleren Durchmesser von 220,4 nm und sind demnach wesentlich kleiner, als die detektierten Mikroseigerungspopulationen der Chargen MARBN A und MARBN C. Zusätzlich treten sie mit einer deutlich höheren Dichte auf, als es bei den beiden anderen Chargen beobachtet wurde. Es ist bekannt, dass kleine vielzählig verteilte Ausscheidungen einen positiven Effekt auf die Stabilisierung des Gefüges haben [22, 67, 151]. Sie stabilisieren Korn- und Subkornstrukturen und stellen Hindernisse gegenüber der Versetzungsbewegung dar, was den Widerstand gegen Kriechvorgänge erhöht. Es besteht die Möglichkeit, dass ein derartiger Effekt im Fall des Ausgangszustandes der Charge MARBN B unter Zeitstandbeanspruchung wirksam ist. Die Homogenisierung bewirkt zwar eine nachweislich mikroseigerungsfreie Mikrostruktur, jedoch könnte mit der Auflösung der Mikroseigerungen deren Beitrag zur Ausscheidungsverfestigung sinken. Dies bewirkt möglicherweise den beobachteten Effekt der vergleichsweise geringen Verbesserung der Zeitstandfestigkeit durch die Homogenisierung der Charge MARBN B.

Im Hinblick auf langzeitige Zeitstandbeanspruchung ist jedoch anzumerken, dass die in den Mikroseigerungen gebundenen Elemente nur eingeschränkt zur Verfügung stehen. Ein homogenisiertes, mikroseigerungsfreies Gefüge sollte dementsprechend deutlich langzeitstabiler sein als ein mikroseigerungsbehaftetes Gefüge. Um diese These zu belegen sind weitere Langzeituntersuchungen notwendig und zielführend. Dennoch ist zu erkennen, dass der positive Effekt der Homogenisierung auf das Zeitstandverhalten der Charge MARBN B im gesamten untersuchten Spannungsbereich nachweislich auftritt.

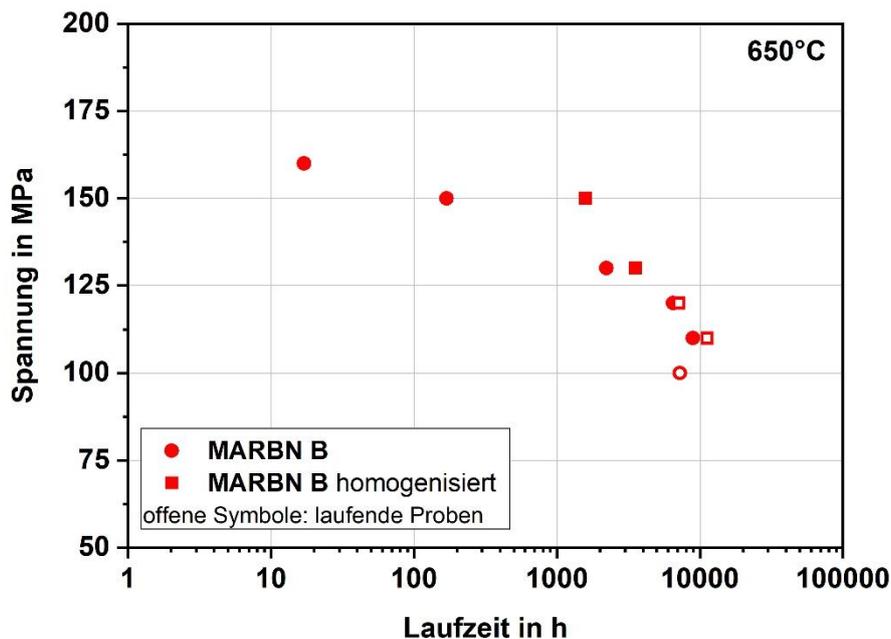


Abbildung 5.6.4.2: Zeitstanddiagramm der Charge MARBN B im Ausgangszustand und homogenisierten Zustand bei 650 °C.

Die Ergebnisse der Zeitstandprüfung der Charge MARBN C sind in der Abbildung 5.6.4.3 dargestellt. Das Zeitstanddiagramm zeigt die erzielten Zeitstandfestigkeiten und bisherigen Laufzeiten des homogenisierten Zustandes der Charge MARBN C gegenüber dem mikroseigerungsbehafteten Zustand. Im Bereich des kurzzeitigen Zeitstandverhaltens ist eine deutliche Verbesserung der Zeitstandfestigkeit zu erkennen. Während der mikroseigerungsbehaftete Zustand bei einer Prüfspannung von 150 MPa nach 1.070 h versagte, konnte durch die Homogenisierung eine Zeitstandfestigkeit von 3.224 h erzielt werden. Dieser Effekt zeigt sich ebenfalls bei geringeren Spannungen im Mittelfristbereich der Zeitstandbeanspruchung. Zwar konnten noch keine weiteren Probenbrüche verzeichnet werden, jedoch liegt der homogenisierte Zustand bei einer Prüfspannung von 130 MPa mit einer aktuellen Laufzeit von 15.677 h schon merklich über der Zeitstandfestigkeit des mikroseigerungsbehafteten Zustandes von 8.496 h.

Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass bei der Charge MARBN C trotz des geringsten Mikroseigerungsanteils der drei Chargen eine deutliche Verbesserung der Zeitstandfestigkeit im homogenisierten Zustand erreicht wurde. Dies steht möglicherweise mit dem Effekt der Ausscheidungsstabilisation durch Bor im Zusammenhang. Die Charge MARBN C verzeichnet gegenüber den beiden anderen Chargen den größten Borgehalt von 112 ppm. Zusätzlich verfügen die Mikroseigerungen der Charge MARBN C über ebenfalls vergleichsweise hohe Boranteile. Durch die Auflösung der Mikroseigerungen wird der effektiv nutzbare Gehalt an Bor zur Ausscheidungsstabilisation wesentlich erhöht. Dies äußert sich in dem starken Anstieg der Zeitstandfestigkeit nach erfolgter Homogenisierung. In wie weit sich der positive Effekt der

Homogenisierung auf die Langzeiteigenschaften auswirkt, muss in weiterführenden Untersuchungen betrachtet werden.

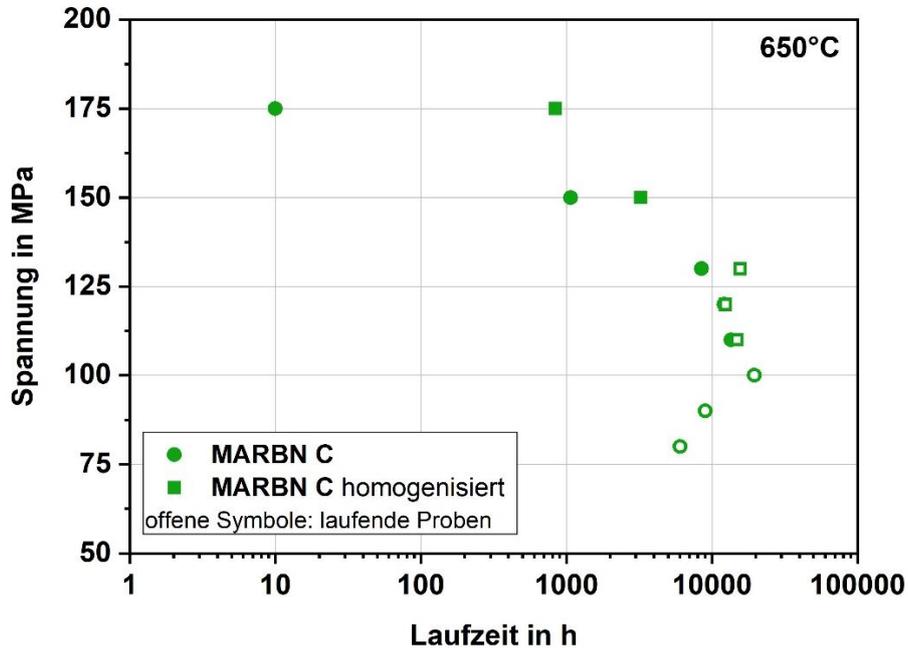


Abbildung 5.6.4.3: Zeitstanddiagramm der Charge MARBN C im Ausgangszustand und homogenisierten Zustand bei 650 °C.

Aus den Untersuchungen geht hervor, dass die entwickelten Homogenisierungsbehandlungen einen positiven Einfluss auf die Zeitstandeigenschaften der drei Chargen MARBN A, MARBN B und MARBN C im untersuchten Spannungsbereich haben. Dies wird auf den Effekt der verbesserten Nutzbarkeit der Legierungselemente zur Stabilisierung der Gefüge zurückgeführt. Durch die Auflösung der Mikrosegmente und die Verteilung der Elemente können Verfestigungsmechanismen, wie Mischkristallhärtung, Ausscheidungsverfestigung, Korn- und Subkornstabilisation und die Stabilisation der Ausscheidungen durch Bor wesentlich wirksamer werden. Die Gesamtstabilität des Gefüges und der Widerstand gegen kriechebedingte Erholungsvorgänge werden deutlich erhöht, was sich innerhalb eines verbesserten Zeitstandverhaltens äußert. Diese Ergebnisse lassen bisher lediglich eine Aussage über die Wirkung der Homogenisierung während der kurzzeitigen und mittelfristigen Zeitstandbeanspruchung zu. Eine Abschätzung des langzeitigen Zeitstandverhaltens der homogenisierten Chargen mittels Extrapolation ist aufgrund der wenigen Datenpunkte nicht sicher durchführbar. Für eine Bewertung des Langzeitverhaltens bedarf es deshalb weiterführender Untersuchungen und Ergebnisse aus langzeitigen Zeitstandversuchen.

## 6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Charakterisierung und der Wirkung von Mikroseigerungen auf das Werkstoffverhalten moderner 9% Cr-Stähle. Im Fokus der Arbeit stehen drei Werkstoffchargen der Güte MARBN, von denen eine als Schmiedeblock und zwei als dick-/dünnwandige Rohrbauteile vorliegen. Den Ausgangspunkt der Untersuchung bildeten umfassende licht- und elektronenmikroskopische Charakterisierungen der drei Chargen hinsichtlich der jeweiligen Mikroseigerungsprägung. Hierbei wurde neben einer qualitativen Analyse der Mikroseigerungen deren Art, Größe, Verteilung und Elementzusammensetzung auf quantitativer Ebene bestimmt. Aus der qualitativen Betrachtung zeigte sich eine unterschiedlich starke Ausprägung und Verteilung der Mikroseigerungen, was auf die Herstellbedingungen der Halbzeuge zurückgeführt wurde. Durch die Quantifizierung der Mikroseigerungsanteile konnte festgestellt werden, dass die Mikroseigerungen der Charge MARBN A durchschnittlich 5,6 % des Gefüges ausmachen, während die Charge MARBN B 3,3 % und die Charge MARBN C 0,9 % verzeichnen. Mit Hilfe von weiterführenden elektronenmikroskopischen Untersuchungen und Mikrosondenelementanalysen wurden die Mikroseigerungen detaillierter charakterisiert. Im Fall der Charge MARBN A konnten im Mikroseigerungsbereich zwei Populationen detektiert werden, von denen eine stark chromhaltig und die andere stark wolframhaltig ist. Im Fall der Chargen MARBN B und MARBN C konnte lediglich die stark wolframhaltige Population der Mikroseigerungen im Gefüge identifiziert werden. Mit Hilfe von Elektronenbeugungsmessung konnte anhand der Beugungsreflexe nachgewiesen werden, dass es sich bei den stark wolframhaltigen Mikroseigerungen um Boride handelt, welche neben Wolfram, erhöhte Anteile an Chrom, Vanadium, Niob und Bor beinhalten. Die mittleren Durchmesser der Mikroseigerungen aller Chargen liegen im Bereich von 220 nm bis 478 nm und wurden als entsprechend grobphasig bewertet. Die gewonnenen Erkenntnisse über die Art, Größe, Verteilung und Elementzusammensetzung der Mikroseigerungen bildeten die Grundlage, um die Zusammenhänge zwischen der Entwicklung der Mikrostruktur und dem Werkstoffverhalten während der Verarbeitung und des Einsatzes beschreiben zu können.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Verarbeitung und des Einsatzes umfassten die thermophysikalische Simulation von Wärmebehandlungs- und Schweißprozessen sowie die Zeitstandprüfung. Eine Prüfung des Zeitstandverhaltens erfolgte bei 650 °C und unterschiedlichen Spannungen, zur Erzeugung eines mittelfristigen Zeitstandschabilds. Aus der Prüfung ging hervor, dass die Zeitstandfestigkeiten aller drei Chargen unterhalb der Zeitstandfestigkeit der in der Literatur beschriebenen, homogenen MARBN Charge liegt. Dieser Verlust der Zeitstandfestigkeit wurde auf die reduzierte Stabilisierungswirkung der Elemente zurückgeführt, die in den Mikroseigerungen gebunden vorliegen. Es fehlt an nutzbaren Anteilen von Chrom, Wolfram, Niob, Vanadium und Bor zur Mischkristallhärtung, Ausscheidungsverfestigung und Stabilisierung der Ausscheidungen durch Boreinlagerung. Die

martensitische Struktur ist wesentlich anfälliger gegen kriechbedingte Erholungsvorgänge, was sich in der reduzierten Zeitstandfestigkeit äußerte. Zudem konnte ein chargenabhängiges Verhalten der Zeitstandfestigkeit beobachtet werden. Die Charge MARBN A, die den größten Anteil an Mikroseigerungen im Gefüge verzeichnete, zeigte die niedrigste Zeitstandfestigkeit, gefolgt von Charge MARBN B und wiederum MARBN C. Dies wurde auf den unterschiedlichen Grad der Gefügeinhomogenität zurückgeführt. Gefüge, deren Mikroseigerungsanteil hoch ist, haben bedeutend weniger Legierungselemente für stabilisierende Ausscheidungen zur Verfügung als Gefüge mit einem geringeren Mikroseigerungsanteil. Zusätzlich wurde in diesem Zusammenhang durch elektronenmikroskopische Charakterisierungen der gebrochenen Zeitstandproben nachgewiesen, dass die Mikroseigerungen selbst einen Beitrag zur Schädigung leisten. So zeigte sich entlang der Grenzflächen der Mikroseigerungen zur Matrix verstärkte Kriechporenbildung. Ein hoher Anteil an Mikroseigerungen im Gefüge führte somit zu einer höheren Anzahl potentieller Schädigungsorte. Die beiden Effekte der lokalen Schädigung und der eingeschränkten Stabilisierung basieren auf der Existenz der Mikroseigerungen und tragen wesentlich zur Gesamtschädigung bei.

Die Wirkung des thermischen Einflusses während eines Schweißprozesses auf die Entwicklung der mikroseigerungsbehafteten Gefüge wurde mit Hilfe der thermo-physikalischen Gefügesimulation von Schweißzyklen und einer anschließenden mikroskopischen Charakterisierung untersucht. Hierzu wurden zur Abbildung der unterschiedlichen Wärmeeinflusszonenbereiche sechs verschiedene Spitzentemperaturen mit einer  $t_{8/5}$ -Zeit von 20 s thermisch simuliert. Durch die Charakterisierung konnte nachgewiesen werden, dass die Mikroseigerungen sämtlicher Chargen ab einer Spitzentemperatur von 1.000 °C zu unerwünschtem Deltaferrit umwandeln. Eine Quantifizierung der Mikroseigerungskenngrößen sowie des gebildeten Deltaferritanteils zeigte mit zunehmender Spitzentemperatur abnehmende Dichten, Teilchengrößen und Gefügeanteile der Mikroseigerungen bei steigenden Deltaferritanteilen.

Zusätzlich wurde eine Chargenabhängigkeit der Deltaferritausbildung festgestellt, die mit Hilfe der quantitativen Gefügeauswertung präzise beschrieben werden konnte. Die stark mikroseigerungsbehaftete Charge MARBN A zeigte bei jeder Spitzentemperatur den höchsten Anteil an umgewandeltem Deltaferrit im Gefüge, gefolgt von der Charge MARBN B und MARBN C. Dies wurde ebenfalls auf den unterschiedlichen Grad der Inhomogenität der Ausgangszustände zurückgeführt. Stark mikroseigerungsbehaftete Gefüge zeigten nach der Schweißsimulation mehr Deltaferritanteile als weniger inhomogene Grundwerkstoffgefüge. Bezieht man die Ergebnisse der Schweißsimulation auf die Ausbildung der Wärmeeinflusszone während der schweißtechnischen Verarbeitung, muss bei mikroseigerungsbehafteten Grundwerkstoffen mit einer starken Ausbildung von Deltaferrit im Bereich der Feinkornzone und der Grobkornzone gerechnet werden.

Weiterhin wurde der Einfluss normalisierender Wärmebehandlungen auf das mikroseigerungsbehaftete Gefüge mit Hilfe von thermo-physikalischer Simulation und

detaillierter Charakterisierung untersucht. Zunächst wurden alle drei Chargen einer einstündigen Normalisierung bei 1.150 °C bzw. 1.200 °C unterzogen. Es zeigte sich, dass es bei allen drei Chargen zur deutlichen Ausbildung von unerwünschtem Deltaferrit im Bereich der Mikroseigerungen kommt. Die Deltaferritinitiiierung wurde nach Gleichgewichtssimulationen jedoch erst bei 1202 °C erwartet. Eine derartig frühe Deltaferritbildung wurde auf die lokal erhöhten Gehalte von ferritstabilisierenden Elementen in den Mikroseigerungen zurückgeführt. In diesem Zusammenhang wurde die Wirkung der Elemente auf die Deltaferritinitiiierungstemperatur durch Gleichgewichtssimulationen beschrieben. Eine Erhöhung der Normalisierungstemperatur auf 1.200 °C führte zu einer vollständigen Umwandlung der Mikroseigerungen zu Deltaferrit und einem weiteren Anstieg des Deltaferritanteils. Durch eine Quantifizierung der Deltaferritanteile aller drei Chargen konnte bei beiden Wärmebehandlungstemperaturen eine deutliche Chargenabhängigkeit nachgewiesen werden. Den größten Anteil an Deltaferrit zeigte die Charge MARBN A, gefolgt von der Charge MARBN B und wiederum der Charge MARBN C. Dieser Zusammenhang wurde auf die unterschiedlich starke Ausprägung der Mikroseigerungen in den Gefügen der jeweiligen Charge zurückgeführt. Weiterhin wurde am Beispiel der Charge MARBN A eine Variation der Normalisierungsbedingungen vorgenommen mit dem Ziel der Erzeugung einer mikroseigerungs- und deltaferritfreien Mikrostruktur. Anhand der Versuche wurde deutlich, dass eine konventionelle einstufige Wärmebehandlung aufgrund der wirksamen Effekte nicht zum gewünschten Ergebnis einer homogenen Mikrostruktur führt.

Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit war die Entwicklung, Applizierung und anschließende Prüfung der Auswirkungen einer Homogenisierungsbehandlung. Das theoretische Konzept beruhte auf einer dreistufigen Wärmebehandlung mit dem Ziel der schrittweisen Auflösung und Verteilung der in den Mikroseigerungen gebundenen Elemente zur Unterdrückung der Deltaferritbildung. Die Starttemperatur der ersten Glühstufe lag hierbei unterhalb der Deltaferritinitiiierungstemperatur und diente der Auflösung kleiner und/oder chromhaltiger Mikroseigerungen sowie der Verteilung der Elemente in der Matrix. Die zweite Stufe beinhaltete einer Erhöhung der Temperatur zur Beschleunigung der diffusionskontrollierten Elementverteilung und der teilweisen bis vollständigen Auflösung von kleinen und großen wolframhaltigen Mikroseigerungen. Eine letzte Stufe stellte die vollständige Auflösung aller Mikroseigerungen sowie eine ausreichende Verteilung der Elemente in der Matrix durch eine weitere Temperaturerhöhung sicher. Die Dauern der einzelnen Wärmebehandlungsstufen richteten sich nach dem Mikroseigerungsanteil des jeweiligen Gefüges. Am Beispiel der Charge MARBN A wurde die experimentelle, iterative Vorgehensweise zur praktischen Entwicklung der Homogenisierungsbehandlung aufgezeigt. Basierend auf dieser Vorgehensweise wurden für die beiden Chargen MARBN B und MARBN C ebenfalls Homogenisierungsbehandlungen entwickelt. Die unterschiedliche Ausprägung der Mikroseigerungsanteile einer jeden Charge führte hierbei zu chargenabhängigen Glühdauern der Homogenisierungen. Anschließend erfuhren die homogenisierten Chargen eine Anlassbehandlung, die der des Ausgangszustandes entsprach.

Die Auswirkung der Homogenisierungen auf das Werkstoffverhalten wurde abschließend in dieser Arbeit dargestellt. Hierbei wurden die resultierenden Mikrostrukturen, die Elementverteilungen, das Schweißverhalten und das Verhalten unter Zeitstandbeanspruchung untersucht. Die Charakterisierung der homogenisierten und angelassenen Zustände aller drei Chargen zeigte homogene ausscheidungsstabilisierte Gefüge, welche frei von Deltaferrit und Mikroseigerungen waren. Mit Hilfe von thermodynamischen Simulationen wurde die Wirksamkeit der Homogenisierungen gegenüber einer konventionellen Wärmebehandlung in Bezug auf die Elementverteilung simulativ nachgewiesen. Während nach einer konventionellen einstufigen Wärmebehandlung nach wie vor mit lokal erhöhten Elementgehalten zu rechnen ist, wurde durch die chargenabhängige dreistufige Homogenisierung eine weitreichende und gleichmäßige Verteilung der Elemente erreicht. Um die Auswirkung der Homogenisierung während eines Schweißprozesses abzubilden, wurden erneute thermo-physikalische Simulationen der sechs Spitzentemperaturen (900 °C bis 1.400 °C) durchgeführt. Durch eine quantifizierende Charakterisierung der Gefüge konnte eine signifikante Reduzierung des Deltaferritanteils bei sämtlichen simulierten Spitzentemperaturen nachgewiesen werden. Die von 1.000 °C bis 1.200 °C simulierten Gefüge zeigten gegenüber den inhomogenen Ausgangszuständen sogar eine nahezu vollständige Unterdrückung der Deltaferritbildung. Um die Stabilität des homogenisierten Gefüges unter Zeitstandbeanspruchung beurteilen zu können, wurden Zeitstandversuche bei 650 °C und unterschiedlichen Spannungen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten eine deutliche Verbesserung der Zeitstandfestigkeit aller drei Chargen. Dies wird auf die verbesserte Nutzbarkeit der Legierungselemente zurückgeführt, welche nach der Homogenisierung homogen verteilt sind und nicht mehr in gebundener Form als Mikroseigerungen vorliegen. Mechanismen zur Stabilisierung der Mikrostruktur, wie Ausscheidungshärtung, Mischkristallhärtung und Stabilisierung von Ausscheidungen durch Bor, waren nach der Homogenisierung wesentlich wirksamer. Die positive Wirkung der entwickelten Homogenisierungen auf das Werkstoffverhalten konnte in allen untersuchten Teilgebieten nachgewiesen werden. Das Eigenschaftspotential der Werkstoffe konnte durch die Homogenisierung besser ausgeschöpft werden.

## 7 Schlussfolgerung und Ausblick

Diese Arbeit zeigt, welchen Einfluss Mikroseigerungen auf mehrere Aspekte des Werkstoffverhaltens von 9 % Cr-Stählen der Güte MARBN haben. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit können wesentliche Schlussfolgerungen gezogen werden, deren Berücksichtigung für einen perspektivischen Einsatz von 9 % Cr-Stählen der Güte MARBN empfohlen wird. Mikroseigerungen beeinflussen das Werkstoffverhalten in Abhängigkeit ihrer Ausprägung nennenswert. Für den Einsatz und die Verarbeitung ist zu beachten, dass stark mikroseigerungsbehaftete Gefüge hohe Deltaferritanteile sowohl während konventioneller Wärmebehandlungen als auch während des Schweißens im Gefüge hervorrufen. Bezüglich des Zeitstandverhaltens mikroseigerungsbehafteter Grundwerkstoffe ist mit einer reduzierten Zeitstandfestigkeit zu rechnen. Mit dem in dieser Arbeit entwickelten Konzept zur Homogenisierung lassen sich Mikroseigerungen jedoch effektiv beseitigen und das Potenzial der betrachteten MARBN-Güten besser auszunutzen. Die gewonnenen Erkenntnisse erlauben eine positive Bewertung der in Kapitel 3 beschriebenen Arbeitshypothesen:

- 1) Durch die detaillierte quantitative Beschreibung der Mikroseigerungen im Ausgangszustand können Zusammenhänge zwischen dem Grad der Ausprägung der Mikroseigerungen und dem Grad der Deltaferritausprägung, den erzielten Zeitstandeigenschaften und den erforderlichen Parametern zur Homogenisierung einer jeden Charge erzeugt werden.
- 2) Anhand der Charakterisierung und Schadensanalyse der gebrochenen Zeitstandproben sowie unter Einbeziehung der erzielten Zeitstandfestigkeiten, kann bestätigt werden, dass Mikroseigerungen einen nennenswerten Beitrag zur Schädigung im Zeitstandversuch leisten.
- 3) Die Ergebnisse der umfangreichen Charakterisierung thermo-physikalisch simulierter Wärmebehandlungs- und Schweißzustände bestätigt, dass es im Wärmeeinflusszonen- und Grundwerkstoffgefüge zu ungewollten und frühzeitigen Umwandlungserscheinungen der Mikroseigerungen in Deltaferrit kommt.
- 4) Die Ergebnisse bezüglich der resultierenden Mikrostrukturen, der Elementverteilungen, des Schweißverhaltens und des Verhaltens unter Zeitstandbeanspruchung nach erfolgter Homogenisierung bestätigen deren positive Wirkung auf das Werkstoffverhalten der MARBN Güten.

Die dargestellten Erkenntnisse dieser Arbeit ermöglichen ein besseres Verständnis über den Einfluss und die Bedeutung der Mikroseigerungen auf das Werkstoffverhalten der 9 % Cr-Stähle der Güte MARBN und tragen zur Schließung der aktuellen Forschungslücke bei.

Die untersuchten Aspekte dieser Arbeit umfassen einen wesentlichen Bereich des Eigenschaftsprofils der MARBN-Werkstoffe. Eine umfangreichere Betrachtung des Eigenschaftsprofils beinhaltet jedoch die zusätzliche Kenntnis über den Einfluss von Mikroseigerungen auf mechanisch-technologische Eigenschaften oder auf das Zeitstandverhalten von Schweißverbindungen. Aufbauend auf den Ergebnissen dieser Arbeit können derartige Inhalte thematisch in zukünftigen Forschungsaktivitäten untersucht werden.

Zur Vereinfachung der Entwicklung einer passenden Homogenisierung kann das Potential der thermodynamischen Simulationen weiter genutzt werden. In dieser Arbeit wurde gezeigt, wie mit Hilfe von thermodynamischen Simulationen die Elementverteilung während der Homogenisierung beschrieben werden kann. Ein Ansatz für zukünftige Forschungsaktivitäten ist mit Hilfe detaillierter Modellierung und umfassender thermodynamischer Simulation einen Beitrag zur optimierten Entwicklung einer Homogenisierungsglühung auf Basis der mikrostrukturellen Kenngrößen des mikroseigerungsbehafteten Ausgangszustandes zu leisten. Hierdurch könnten die bisher notwendigen Wärmebehandlungsexperimente und der Untersuchungsaufwand deutlich reduziert werden.

Die Anwendung des Konzepts der stufenweisen Homogenisierungsglühung in der Praxis für beispielsweise dickwandige Gussbauteile erfordert die Beachtung des wanddickenabhängigen Wärmefflusses sowie der höheren thermischen Trägheit. Somit muss eine weitere Anpassung der stufenweisen Homogenisierung hinsichtlich des Aufheiz- und Übergangsverhaltens der einzelnen Stufen erfolgen. Denkbar sind in diesem Zusammenhang Untersuchungen zum Verhalten in kern- und randnahen Bereichen von Gussbauteilen sowie eine Anpassung der Zeit-Temperatur-Verläufe für derartige Anwendungen.

Bezugnehmend auf die aktuell stattfindende Neubewertung in Richtung einer niedrigeren Zeitstandfestigkeit des P/T91 in den amerikanischen und europäischen Regelwerken sollte die Thematik der Mikroseigerungsbildung bei der Herstellung von Bauteilen der Güte MARBN verstärkt Beachtung finden. Wie in dieser Arbeit nachgewiesen wurde, resultieren unterschiedlich inhomogene Gefüge in Zeitstandeigenschaften, die vom Optimum unterschiedlich stark abweichen. Die Beseitigung von Mikroseigerungen durch angepasste Homogenisierungen können entsprechend der Ergebnisse dieser Arbeit zur Lebensdauererhöhung von Kraftwerkskomponenten führen. Durch die Implementierung einer Homogenisierung in den Fertigungs- und Verarbeitungsprozess kann einer zukünftigen Neubewertung basierend auf Inhomogenitäten entgegengewirkt werden.

## Referenzen

- [1] Wissenschaftliche Dienste des deutschen Bundestags: „Aktuelle Klimaschutzziele auf internationaler, europäischer und nationaler Ebene“, Fachbereich für Umwelt, Forschung, Reaktorsicherheit, 2018, Aktenzeichen: WD 8-3000-009/18
- [2] F. Birol: „World Energy Outlook 2016“, International Energy Agency, 2016, ISBN 978-92-64-26495-3.
- [3] Bob Dudley: „BP Energy Outlook 2019“, 2019.
- [4] D. R. Jara: „9-12% Cr heat resistant steels: alloy design, TEM characterisation of microstructure evolution and creep response at 650 °C“, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2011.
- [5] International Energy Agency: „Co2 Emissions from fuel combustion Highlights“, 2013.
- [6] G. Zeiler: „Martensitic steels for rotors in ultra-supercritical power plants“, *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultrasupercritical Power Plants*, 2017, pp. 143-174.
- [7] F. Masuyama: „Advanced Power Plant Developments and Material Experiences in Japan“, *Proceedings of the 8th Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering*, 2006, pp. 157-187.
- [8] F. Masayuma: „Alloy Development and Material Issues with increasing Steam Temperature“, *Proceedings of the 4th International Convergence on Advances in Materials Technology für Fossil Power Plants*, 2005, pp. 35-50.
- [9] P. Mayr: „Evolution of microstructure and mechanical properties of the heat affected zone in B-containing 9% chromium steels,“ Dissertation, Technische Universität Graz, 2007.
- [10] J. Flauger: „Deutschland treibt den Ausstieg voran – doch weltweit boomt die Kohle“, Handelsblatt [online], 04.10.2018 [Zugriff am 27.03.2020], verfügbar unter: <https://www.handelsblatt.com/unternehmen/energie/energiepolitik-deutschland-treibt-den-ausstieg-voran-doch-weltweit-boomt-die-kohle/23141178.html?ticket=ST-2735754-yiqrYtZ1atAV1nbDQjs9-ap6>.
- [11] B. Polomski, R. Vanstone: „Review of the European Developments of MARBN Steel for USC Power Plants“, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants*, 2016, pp. 47-54.
- [12] C. Sommitsch, et al.: „Co-ordination of European Research in structural Materials for Power Generation Equipment“, *Proceedings of the 10<sup>th</sup> Liege Conference: Materials for Advanced Power Engineering*, 2014, pp. 3-18.

- [13] Global Coal Plant Tracker [online], 17.01.2020 [Zugriff am 27.03.2020], verfügbar unter: <https://endcoal.org/global-coal-plant-tracker>.
- [14] F. Masuyama, "History of power plants and progress in heat resistant steels," *ISIJ International*, vol. 41, no. 6, pp. 612–625, 2001.
- [15] T.-U. Kern, K. Wieghardt, H. Kirchner, "Material and design solutions for advanced steam power plants", *Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference on Advances in Materials Technology for fossil power plants*, 2004, pp. 20–34.
- [16] A. Aghajani, Ch. Somsen, G. Eggeler, "On the effect of long-term creep on the microstructure of a 12% chromium tempered martensite ferritic steel", *Acta Materialia*, Vol. 57, 2009, pp. 5093-5106.
- [17] A. Nagode, L. Kosec, B. Ule, G. Kosec, "Review of creep resistant alloys for power plant applications" *Journal Metallurgija*, Vol. 50, 2011, pp. 45-48.
- [18] D. Röttger: "Untersuchungen zum Wechselverformungs- und Zeitstandverhalten der Stähle X20CrMoV121 und X10CrMoVNb91", *Fortschrittsberichte VDI*, Reihe 5, Nr. 507, 1997.
- [19] F. Abe: "New martensitic steels", *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants*, 2016, pp. 323-374.
- [20] I. Holzer, "Modelling and Simulation of Strengthening in Complex Martensitic 9-12 % Cr Steel and a Binary Fe-Cu Alloy," Doctoral thesis, Graz University of Technology, 2010.
- [21] P. J. Ennis, A. Czyska-Filemonowicz: „Recent advances in creep-resistant steels for power plant applications". *Sadhana*, Vol. 28, 2003, pp. 709–730.
- [22] D. G. Dimmler, "Quantifizierung der Kriech - und Zeitstandfestigkeit von 9-12% Cr-Stählen", Dissertation, Technische Universität Graz, 2003.
- [23] B. Sonderegger, "Charakterisierung der Substruktur in modernen Kraftwerkswerkstoffen mittels der EBSD Methode," Dissertation, Technische Universität Graz, 2005.
- [24] M. Bauer, "Lebensdaueroptimierung von Schweißverbindungen martensitischer Stähle für Hochtemperaturanwendungen", Dissertation, Universität Stuttgart, 2009.
- [25] G. Zeiler, S. Paul, E. Plesiutchnig: "9–10% Cr Steel Forgings for USC Turbines-Experiences in Manufacturing and Development Status of MARBN Steels", *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Conference on Advances in Materials Technology for fossil power plants*, 2016, pp. 779- 790.
- [26] M. Rashidi: "Development of a new generation of creep resistant 12% chromium steels: Microstructure of Z-phase strengthened steels", Doctoral thesis, Chalmers University of Technology, 2017.

- [27] F. Abe, S. Nakazawa: "The Effect of Tungsten on Creep Behavior of Tempered Martensitic 9Cr Steels", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 23A, 1992, pp. 3025-3034.
- [28] F. Abe: „Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants“, *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 9, Nr. 1.
- [29] F. Abe: "Effect of boron on microstructure and creep strength of advanced ferritic power plant steels," *Procedia Engineering.*, Vol. 10, 2011, pp. 94–99.
- [30] F. Abe, T. Horiuchi, M. Taneike, and K. Sawada: "Stabilization of martensitic microstructure in advanced 9Cr steel during creep at high temperature," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 378, No. 1–2 ,2004, pp. 299–303.
- [31] F. Abe: "Development of creep-resistant steels and alloys for use in power plants", *Structural Alloys for Power Plants*, 2014, pp. 250–293.
- [32] D. Allen: "The IMPACT project – Development of MARBN steel for next generation steam plant", 2<sup>nd</sup> International VDI Conference of Alloys in power plant technology, 2013.
- [33] D. Allen: „IMPEL and KMM-VIN - Weld data summary, IMPEL and KMM-VIN - Creep test progress, IMPULSE - A new UK project“, KMM-VIN WG2 Meeting, 22.-23. Februar 2016, Brüssel.
- [34] D. Allen: „Steel in high temperature power plant“, METEC & 2<sup>nd</sup> ESTAD, 16. Juni 2015, Düsseldorf.
- [35] C. Schlacher: Untersuchung des Kriech- und Schädigungsverhaltens von Schweißverbindungen eines martensitischen borlegierten 9%Cr-Stahls, Dissertation, Technische Universität Graz, 2015.
- [36] C. Schlacher, C. Béal, C. Sommitsch, S. Mitsche und P. Mayr: „Creep and damage investigation of advanced martensitic chromium steel weldments for high temperature applications in thermal power plants“, *Science and Technology of Welding and Joining*, Vol. 20, No. 1, 2015, pp. 82-90.
- [37] C. Schlacher, C. Béal, C. Sommitsch, H. Toda, P. Mayr: „Study of creep damage in creep exposed martensitic high chromium steel weldments“, *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Advances in Materials Technology for fossil power plants*, 2013, pp. 914-923.
- [38] C. Schlacher, C. Béal, C. Sommitsch, S. Baumgartner, P. Mayr: „Creep and damage investigations of advanced martensitic chromium steel weldments for high temperature application in thermal power plants“, *Proceedings of the 3rd International ECCO Conference on Creep and Fracture in High Temperature Components: Design & Life Assessment*, 2014.

- [39] A. Nitsche, P. Mayr: "Einflüsse beim Schweißen von 9 % Chromstählen", Tagungsband zum 33. Assistentenseminar Füge- und Schweißtechnik, 2013, pp. 29-36.
- [40] E. Plesiutchnig: "Microstructure improvement of boron containing 9% Cr martensitic steels", Dissertation, Technische Universität Graz, 2017.
- [41] G. Zeiler, E. Plesiutchnig: "Development of high creep resistant 9%Cr MARBN steels for forging in advanced steam turbines up to 650 °C", *Proceedings of Joint EPR-123HiMAT International Conference on Advances in High Temperature Materials*, 2019, pp. 1250-1261.
- [42] E. Plesiutchnig, C. Sommitsch, S. Paul, G. Zeiler: "Ferritische Phasenumwandlung zur Verbesserung der Kriechigenschaften von martensitischen 9-13% Cr Stählen", *Tagungsband zur 38. Vortragsveranstaltung Langzeitverhalten warmfester Stähle und Hochtemperaturwerkstoffe*, 2015.
- [43] S. Hollner, E. Piozin, P. Mayr, C. Caes, I. Tournie, A. Pineau, B. Fournier: "Characterization of a boron alloyed 9Cr3W3CoVNbBN steel and further improvement of its high-temperature mechanical properties by thermomechanical treatments", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 441, 2013, pp. 15-23.
- [44] E. Plesiutchnig, C. Beal, S. Paul, G. Zeiler, C. Sommitsch: "Optimised microstructure for increased creep rupture strength of MarBN steels", *Materials at High Temperatures*, Vol. 32, No. 3, 2015, pp. 318-322.
- [45] R. Hanus, J. Steiner, S. Baumgartner, H. Pahr, A. Nitsche, P. Mayr: "Welding and foundry processing of MARBN cast components", *Proceedings of Joint EPR-123HiMAT International Conference on Advances in High Temperature Materials*, 2019, pp. 842-851.
- [46] P. Yan, Z. Liu, H. Bao, Y. Weng, W. Liu: "Effect of microstructural evolution on high-temperature strength of 9Cr–3W–3Co martensitic heat resistant steel under different aging conditions", *Materials Science & Engineering A*, Vol. 588, 2013, 22-28.
- [47] P. Yan, Z. Liu, H. Bao, Y. Weng, W. Liu: "Effect of tempering temperature on the toughness of 9Cr–3W–3Co martensitic heat resistant steel", *Materials and Design*, Vol. 54, 2014, 874-879.
- [48] P. Yan, Z. Liu, H. Bao, Y. Weng, W. Liu: "Effect of normalizing temperature on the strength of 9Cr–3W–3Co martensitic heat resistant steel", *Materials Science & Engineering A*, Vol. 597, 2014, 148-156.
- [49] Z. Liu: "Status of the power industry in china and overall progress for A-USC technology", *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Conference on Advances in Materials Technology for fossil power plants*, 2016, pp. 24-34.

- [50] Z. Liu, H. Bao, Z. Chen, S. Xu, P. Yan, Y. Weng: "G115 steel and its application for 600+°C A-USC-PP", *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Conference on Advances in Materials Technology for fossil power plants*, 2016, pp. 1011-1018.
- [51] Z. Liu, H. Bao, G. Yang, S. Xu, Q. Wang, Y. Yang: „Material advancement used for 700°C A-USC-PP in China“, *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants*, 2013, pp. 171–179.
- [52] A. Fedoseeva, N. Dudova, R. Kaibyshev, A. Belyakov: „Effect of tungsten on creep behavior of 9%Cr-3%Co martensitic steels“, *Metals*, Vol. 7, 2017, pp. 573-588.
- [53] A. Fedoseeva, N. Dudova, R. Kaibyshev: „Creep behavior and microstructure of a 9Cr–3Co–3W martensitic steel“, *Journal of Materials Science*, Vol. 52, pp. 2974-2988.
- [54] A. Fedoseeva, I. Nikitin, N. Dudova, R. Kaibyshev: „Superior creep resistance of a high-Cr steel with Re additives“, *Materials Letters*, Vol. 262, 2020, 127183.
- [55] F. Masuyama: „Introduction to new miracle steel P93“, *ETD International conference of flexible operation & preservation of power plants*, 2015.
- [56] T. Hamaguchi, H. Okada, H. Semba, H. Hirata, A. Iseda, M. Yoshizawa: „Development of high strength 9Cr-3W-3Co-Nd-B heat-resistant steel tube and pipe“, *Proceedings of 41<sup>st</sup> MPA-Seminar*, 2015.
- [57] Kurihara, S., T. Osuki, T. Hamaguchi, H. Semba, H. Okada, H. Hirata und M. Yoshizawa (2016): „Property of 9Cr-3W-3Co-Nd-B heat-resistant steel SAVE12AD welded joint“, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Conference on Advances in Materials Technology for fossil power plants*, 2016, pp. 932-939.
- [58] ASME Code Case 2839: 9Cr-3W-3Co-Nd-B Material, genehmigt am 16. Oktober 2015.
- [59] Z. Tian, Y. Zhu, X. Lu, Y. Wang, K. Yang, C. Wang: „Research on HR6W manufactured reheater outlet header of the advanced USC boiler“, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Conference on Advances in Materials Technology for fossil power plants*, 2016, pp. 327-334.
- [60] K. Metzger, K.-H. Czychon, S. Zickler, K. Maile: „Experience with the operation of a test-rig for 700°C power plant materials“, *Procedia Engineering*, Vol. 55, 2013, pp. 470-473.
- [61] H. Hack, R. Purgert, R. Schrecengost: „Update on united states advanced ultra-supercritical component test project for 760°C steam conditions“, *Proceedings of Joint EPR-123HiMAT International Conference on Advances in High Temperature Materials*, 2019, pp. 1475-1486.
- [62] F. Masuyama: "History of power plants and progress in heat resistant steels", *ISIJ International*, Vol. 41, No. 6, 2001, pp. 612-625.

- [63] H. Fan, Z. Zhang, J. Dong, W. Xu: "China's R&D of advanced ultra-supercritical coal-fired power generation for addressing climate change", *Thermal Science and Engineering Progress*, Vol. 5, 2018, pp. 364-371.
- [64] Y. Fukuda: „Development of advanced ultra supercritical fossil fired power plants in Japan: Materials and high temperature corrosion properties“, *Materials Science Forum*, Vol. 696, 2011, pp. 236-241.
- [65] K. Maruyama, K. Sawada, J. Koike: „Strengthening mechanisms of creep resistant tempered martensitic steel“, *ISIJ International*, Vol. 41, No. 6, 2001, pp. 641-653.
- [66] K. E. Dawson: „Dissimilar Metal Welds“, Doctoral thesis, University of Liverpool, 2012.
- [67] F. Abe: „Strengthening mechanisms in steel for creep and creep rupture“, *Creep-Resistant Steels*, 2008, pp. 279-304.
- [68] L. Cipolla: „Conversion of MX nitrides to modified Z-Phase in 9-12%Cr ferritic steels“, Doctoral thesis, Technical University of Denmark, 2010.
- [69] V. T. Paul, S. Saroja, M. Vijayalakshmi: „Microstructural stability of modified 9Cr–1Mo steel during long term exposures at elevated temperatures“, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 378, 2008, pp. 273-281.
- [70] M. Hättestrand, M. Schwind, H.-O. Andren: „Microanalysis of two creep resistant 9–12% chromium steels“, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 250, 1998, pp. 27-36.
- [71] H. G. Armaki, R. Chen, K. Maruyama, M. Igarashi: „Creep behaviour and degradation of subgrain structures pinned by nanoscale precipitates in strenght-enhanced 5 to 12 pct Cr ferritic steels“, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 42A, 2011, pp. 3084-3094.
- [72] H. Cerjak, P. Hofer, B. Schaffernak: „The influence of microstructural aspects on the service behaviour of advanced power plant steels“, *ISIJ International*, Vol. 39, 1999, pp. 874-888.
- [73] W. Yan, W. Wang, Y.-Y. Shan, K. Yang: „Microstructural stability of 9--12%Cr ferrite/martensite heat-resistant steels“, *Frontiers of Materials Science*, Vol. 7, 2013, pp. 1-27.
- [74] C. Pandey, A. Giri, M.M. Mahapatra, "Effect of normalizing temperature on microstructural stability and mechanical properties of creep enhanced ferritic P91 steel", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 657, 2016, pp. 173-184.
- [75] O. Prat, J. Garcia, D. Rojas, J. P. Sanhueza, C. Camurri: „Study of nucleation, growth and coarsening of precipitates in a novel 9%Cr heat resistant steel: Experimental and modelling“, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 143, 2014, pp. 754-764.

- [76] D. Rojas, J. Garcia, O. Prat, G. Sauthoff, A.R. Kaysser-Pyzalla: „9%Cr heat resistant steels: Alloy design, microstructure evolution and creep response at 650 °C“, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 528, 2011, pp. 5164-5176.
- [77] H.-J. Rajek: „Computer simulation of precipitation kinetics in solid metals and application to the complex power plant steel CB8“, Doctoral thesis, Graz University of Technology, 2005.
- [78] M. Taneike, F. Abe, and K. Sawada, “Creep-strengthening of steel at high temperatures using nano-sized carbonitride dispersions“, *Nature*, Vol. 424, 2003, pp. 294-296.
- [79] J. Guo, X. Xu, Mark A.E. Jepson, R.C. Thomson: „Influence of weld thermal cycle and post weld heat treatment on the microstructure of MarBN steel“, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Vol. 174, 2019, pp. 13-24.
- [80] A. Kipelova, A. Belyakov, R. Kaibyshev: „Laves phase evolution in a modified P911 heat resistant steel during creep at 923 K“, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 532, 2012, pp. 71-77.
- [81] O. Prat, J. Garcia, D. Rojas, G. Sauthoff, G. Inden: „The role of Laves phase on microstructure evolution and creep strength of novel 9%Cr heat resistant steels“, *Intermetallics*, Vol. 32, 2013, pp. 362-372.
- [82] G. Dimmler, P. Weinert, E. Kozeschnik, H. Cerjak: “ Quantification of the Laves phase in advanced 9–12% Cr steels using a standard SEM“, *Materials Characterization*, Vol. 51, 2003, pp. 341-352.
- [83] M. I. Isik, A. Kostka, G. Eggeler: „On the nucleation of Laves phase particles during high-temperature exposure and creep of tempered martensite ferritic steels“, *Acta Materialia*, Vol. 81, 2014, pp. 230-240.
- [84] I. Fedorova, A. Belyakov, P. Kozlov, V. Skorobogatykh, I. Shenkova, R. Kaibyshev: „Laves-phase precipitates in a low-carbon 9% Cr martensitic steel during aging and creep at 923 K“, *Materials Science & Engineering A*, Vol. 615, 2014, pp. 153-163.
- [85] S. Zhu, M. Yang, X.L. Song, S. Tang, Z.D. Xiang: „Characterisation of Laves phase precipitation and its correlation to creep rupture strength of ferritic steels“, *Materials Characterization*, Vol. 98, 2014, pp. 60-65.
- [86] P. J. Ennis: „Ferritic and martensitic steels for power plants“, *Structural Alloys for Power Plants*, 2014, pp. 188-220.
- [87] H. K. Danielsen, J. Hald: „Behaviour of Z phase in 9-12%Cr steels“, *Energy Materials*, Vol. 1, No. 1, 2006, pp. 49-57.
- [88] H. K. Danielsen, J. Hald, F. B. Grumsen, M. A. J. Somers: „On the crystal structure of Z-Phase Cr(V,Nb)N“, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 37A, 2006, pp. 2633-2640.

- [89] V. Vodarek: „Stability of Z-phase and M6X in creep-resistant steels“, *Scripta Materialia*, Vol. 66, 2012, pp. 678-681. [Vodarek\_2012]
- [90] H. K. Danielsen, J. Hald: „A thermodynamic model of the Z-phase Cr(V, Nb)N“, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, Vol. 31, 2007, pp. 505-514.
- [91] H. K. Danielsen, J. Hald: „On the nucleation and dissolution process of Z-phase Cr(V,Nb)N in martensitic 12%Cr steels“, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 505, 2009, pp. 169-177.
- [92] A. Golpayegani, H.O. Andren, H. Danielsen, J. Hald: „A study on Z-phase nucleation in martensitic chromium steels“, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 489, 2008, pp. 310-318.
- [93] M.-Y. Kim, S.-M. Hong, K.-H. Lee, W.-S. Jung, Y.-S. Lee, Y.-K. Lee, J.H. Shim: „Mechanism for Z-phase formation in 11CrMoVNbN martensitic heat resistant Steel“, *Materials Characterization*, Vol. 129, 2017, pp. 40-45.
- [94] P. Mayr, T. A. Palmer, J. W. Elmer, E. D. Specht, S.M. Allen: „Formation of delta ferrite in 9 wt pct Cr steel investigated by in-situ X-ray diffraction using synchrotron radiation“, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 41A, 2010, pp. 2462-2465.
- [95] P. Häckel: „Entstehung und Stabilität von Delta-Ferrit beim Schweißen von 9% Chromstählen“, Diplomarbeit, 2013, Technische Universität Graz.
- [96] K. Kimura, K. Sawada, H. Kushima, Y. Toda: „Degradation behaviour and long-term creep strength of 12Cr ferritic creep resistant steels“, *Proceedings of the 8th Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering, 2006*, pp. 1105–1116.
- [97] B. Zhu, S. Yang, G. Yang, G. Liu: „Formation and evolution of microstructures in Fe-9%Cr heat-resistant steel“, *Acta Metallurgica Sinica*, Vol. 27, 2014, pp. 534-538.
- [98] R. W. Swindemann, M. L. Santella, P. J. Maziasz, B. W. Roberts, K. Coleman: „Issues in replacing Cr–Mo steels and stainless steels with 9Cr–1Mo–V steel“, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Vol. 81, 2004, pp. 507-512.
- [99] B. W. Roberts, R. W. Swindeman, P. J. Maziasz, I. G. Wright: „TVA experience in the application of 9Cr–1Mo–0.2V–Cb (Grade 91) steel“, *EPRI Conference on 9Cr Materials Fabrication and Joining Technologies, 2001*.
- [100] G. Schulze: „Die Metallurgie des Schweißens, Eisenwerkstoffe - Nichteisenmetallische Werkstoffe“, 4. Auflage, Berlin: Springer-Verlag, 2010.
- [101] Q. Gao, Y. Liu, X. Di, L. Yu, Z. Yan, Z. Qiao: „Influence of austenitization temperature on phase transformation features of modified high Cr ferritic heat-resistant steel“, *Nuclear Engineering and Design*, Vol. 256, 2013, pp. 148-152.

- [102] T. Hamaguchi, T. Yamaguchi: „Advanced creep strength enhanced ferritic steel and its creep softening in comparison with grades 91 and 92“, *Proceedings of 40<sup>st</sup> MPA-Seminar*, 2014.
- [103] K.-H. Mayer, F. Masuyama: „The development of creep-resistant steels“, *Creep resistant steels*, 2008, pp. 15-77.
- [104] F. Abe, S. Nakazawa: „Microstructural evolution and creep behaviour of bainitic, martensitic and martensite-ferrite dual phase Cr-2W steels“, *Materials Science and Technology*, Vol. 8, 1992, pp. 1063-1069.
- [105] P. J. Ennis, Y Wouters, W. J. Quadakker: „The effect of oxidation on the service life of 9-12% chromium steels“, *Proceedings of Advanced heat resistant steels for power generation*, 1998, pp. 457-467.
- [106] L. N. Hierro, V. Rohr, P. J. Ennis, M. Schütze: „Steam oxidation and its potential effects on creep strength of power station materials“, *Materials and Corrosion*, Vol. 56, No. 12, 2005, pp. 890-896.
- [107] A. Nitsche: „Metallurgische Erstarrungs-Phänomene bei warmfesten 9 % Cr-Schweißzusatzwerkstoffen und deren Auswirkungen auf die Schweißguteigenschaften“, Dissertation, 2018, Technische Universität Chemnitz.
- [108] V. Knezevic, J. Balun, G. Sauthoff, G. Inden, A. Schneider: „Design of martensitic/ferritic heat-resistant steels for application at 650°C with supporting thermodynamic modeling“, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 477, 2008, pp. 334-343.
- [109] A. V. Dub, V. A. Skorobogatykh, I. A. Schenkova, P. A. Kozlov: „Development of 9% chromium creep-resistant steels and their manufacturing for Russian project of advanced thermal power plant equipment“, *Proceedings of the 3rd International ECCC Conference on Creep and Fracture in High Temperature Components: Design & Life Assessment*, 2014.
- [110] R. Mishnev, N. Dudova, R. Kaibyshev: „Microstructural evolution of a 10%Cr martensitic steel during creep at 650°C“, *Proceedings of the 3rd International ECCC Conference on Creep and Fracture in High Temperature Components: Design & Life Assessment*, 2014.
- [111] A. Fedoseeva, N. Dudova, R. Kaibyshev: „Effect of tungsten on creep behavior of martensitic steels with 3% cobalt“, *Proceedings of the 3rd International ECCC Conference on Creep and Fracture in High Temperature Components: Design & Life Assessment*, 2014.
- [112] F. Abe, T. Ohba, H. Miyazaki, Y. Toda, M. Tabuchi: „Effect of W-Mo balance and boron nitrides on creep rupture ductility of 9Cr steel“, *Materials at High Temperatures*, Vol. 36, 2019, pp. 368-378.

- [113] F. Abe, H. Araki, T. Noda: „The effect of tungsten on dislocation recovery and precipitation behavior of low-activation martensitic 9Cr steels“, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 22A, 1991, pp. 2225-2235.
- [114] V. Foldyna, J. Purmenesky, Z. Kubon: „Development of advanced chromium steels with respect to microstructure and structural stability“, *ISIJ International*, Vol. 41, 2001, pp. S81-S85.
- [115] A. Aghajani, F. Richter, C Somsen, S. G Fries, I. Steinbach, G. Eggeler: „On the formation and growth of Mo-rich Laves phase particles during long-term creep of a 12% chromium tempered martensite ferritic steel“, *Scripta Materialia*, Vol. 61, 2009, pp. 1068-1071.
- [116] K. Sakuraya, H. Okada, F. Abe: „BN type inclusions formed in high Cr ferritic heat resistant steel“, *Energy Materials*, Vol. 1, No.3, 2006, pp. 158-166.
- [117] T. Onizawa, T. Wakai, M. Ando, K. Aoto: „Effect of V and Nb on precipitation behavior and mechanical properties of high Cr steels“, *Nuclear Engineering and Design*, Vol. 232, 2008, pp. 408-416.
- [118] T. Fujita, N. Takahashi: „The effects of V and Nb on the long creep rupture strength of 12% Cr heat-resisting steels containing Mo and B“, *ISIJ International*, Vol. 18, 1979, pp. 269-278.
- [119] L. Helis, Y. Toda, T. Hara, H. Miyazaki, F. Abe: „Effect of Cobalt on the Microstructure of Tempered Martensitic 9Cr Steel for Ultra-Supercritical Power Plants“, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 510-511, 2009, pp. 88-94.
- [120] K. Yamada, M. Igarashi, S. Muneki, F. Abe: „Creep properties affected by morphology of MX in high-Cr ferritic steels“, *ISIJ International*, Vol. 41, 2001, pp. S116-S120.
- [121] A. Gustafson, J. Agren: „Possible effect of Co on coarsening of  $M_{23}C_6$  carbide and orowan stress in a 9% Cr steel“, *ISIJ International*, Vol. 41, No. 4, 2001, pp. 356-360.
- [122] M. Igarashi, Y. Sawaragi: „Development of 0.1C-11Cr-3W-3Co-V-Nb-Ta-Nd-N Ferritic Steel for USC Boilers“, *International conference on power engineering*, 1997, pp. 107-112.
- [123] R. Viswanathan, W. Bakker: „Materials for ultrasupercritical coal power plants- boiler materials: part1“, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 10, 2001, pp. 81-95.
- [124] S. Kobayashi, K. Toshimori, K. Nakai, Y. Ohmori, H. Asahi, T. Muraki: „Effects of boron addition on tempering processes in an Fe-9Cr-0.1C alloy martensite“, *ISIJ International*, Vol. 42, 2002, pp. S72-S76.

- [125] P. Hofer, M. K. Miller, S. S. Babu, S. A. David, H. Cerjak: „Atom probe field ion microscopy investigation of boron containing martensitic 9 pct chromium steel“, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 32A, 2000, pp. 975-984.
- [126] F. Abe, M. Tabuchi, S. Tsukamoto: „Mechanisms for boron effect on microstructure and creep strength of ferritic power plant steels“, *Energy Materials*, Vol. 4, No 4, 2012, pp. 166-175.
- [127] M. Klimenkov, E. Materna-Morris, A. Möslang: „Boron effect on the microstructure of 9% Cr ferritic-martensitic steels“, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 462, 2015, pp. 280-288.
- [128] F. Abe, T. Ohba, H. Miyazaki, Y. Toda, M. Tabuchi: „Effect of boron nitrides and aluminum nitrides on long-term creep life and rupture ductility of martensitic 9 to 12Cr steels“, *Proceedings of Joint EPR-123HiMAT International Conference on Advances in High Temperature Materials*, 2019, pp. 336-347.
- [129] L. Li, R. Maclachlan, M. A. E. Jepson, R. Thomson: „Microstructural evolution of boron nitride particles in advanced 9Cr power plant steels“, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 44A, 2013, pp. 3411-3418.
- [130] B. S. Ku, J. Yu: „Effects of Cu addition on the creep rupture properties of a 12% Cr steel“, *Scripta Materialia*, Vol. 45, 2001, pp. 205-211.
- [131] M. Yoshizawa: „Effect of Nd on Creep ductility of the Martensitic Heat Resistant Steels“, *CAMP-ISIJ*, Vol.16, 2003, pp. 1558.
- [132] F. Liu, D. H. R. Fors, A. Golpayegani, H.-O. Andren, G. Wahnström: „Effect of boron on carbide coarsening at 873 K (600 °C) in 9 to 12 pct chromium steels“, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 43A, 2012, pp. 4053-4062.
- [133] F. Abe: „Effect of boron on creep deformation behavior and microstructure evolution in 9% Cr steel at 650° C,“ *International Journal of Materials Research*, Vol. 99, 2008, pp. 2–9.
- [134] M. Kondo, M. Tabuchi, S. Tsukamoto, F. Yin, F. Abe: „Suppressing type IV failure via modification of heat affected zone microstructures using high boron content in 9Cr heat resistant steel welded joints“, *Science and Technology of Welding and Joining*, Vol. 11, No. 2, 2006, pp. 216-223.
- [135] F. Abe, T. U. Kern, R. Viswanathan: „Creep-resistant steels“, *Woodhead Publishing*, 2008.
- [136] H. Berns, W. Theisen: „*Eisenwerkstoffe - Stahl und Gusseisen*“, 4. Auflage, Berlin: Springer-Verlag, 2008.
- [137] F. Abe, M. Tabuchi, M. Kondo, S. Tsukamoto: „Suppression of Type IV fracture and improvement of creep strength of 9Cr steel welded joints by boron addition“, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Vol. 84, 2007, pp.44-52.

- [138] B. Richarz: „Grenzflächensegregation und Mikrostrukturveränderungen in 9-12%Cr-Stählen unter langzeitiger thermischer Beanspruchung“, *Fortschrittsberichte VDI*, Reihe 5, Nr. 413, 1995.
- [139] V. Läßle: „Wärmebehandlung des Stahls –Grundlagen, Verfahren und Werkstoffe“, 9. Auflage, Haan-Gruten: Verlag Europa Lehrmittel, 2006.
- [140] DIN EN 10216-2:2014-03: „Nahtlose Stahlrohre für Druckbeanspruchungen - Technische Lieferbedingungen - Teil 2: Rohre aus unlegierten und legierten Stählen mit festgelegten Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen“.
- [141] C. Pandey, A. Giri, M.M. Mahapatra: “Evolution of phases in P91 steel in various heat treatment conditions and their effect on microstructure stability and mechanical properties”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 664, 2016, pp. 58-74.
- [142] P. J. Ennis, A. Zielinska-Lipiec, A. Czyrska-Filemonowicz: “Influence of heat treatments on microstructural parameters and mechanical properties of P92 steel.”, *Materials Science and Technology*, Vol. 16, 2000, pp. 1226-1232.
- [143] F. Abe, T. Horiuchi, K. Sawada: “High-temperature annealing for maximization of dissolved boron in creep-resistant martensitic 9Cr steel”, *Materials Science Forum*, Vol. 426-432, 2003, pp. 1393-1395.
- [144] N. Dudova, R. Mishnev, R. Kaibyshev: “Effect of tempering on microstructure and mechanical properties of boron containing 10%Cr steel”, *ISIJ International*, Vol. 51, No. 11, 2011, pp. 1912-1918.
- [145] H. Cerjak and P. Mayr: “Creep strength of welded joints of ferritic steels”, *Creep-resistant steels*, 2008, pp. 472–503.
- [146] J. A. Francis, W. Mazur, and H. K. D. H. Bhadeshia: “Review Type IV cracking in ferritic power plant steels”, *Materials Science and Technology*, Vol. 22, 2006, pp. 1387–1395.
- [147] Y. Liu, S. Tsukamoto, T. Shirane, and F. Abe: “Formation Mechanism of Type IV Failure in High Cr Ferritic Heat-Resistant Steel-Welded Joint”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 44, 2013, pp. 4626–4633.
- [148] X. Yu, S.S. Babu, H. Terasaki, Y. Komizo, Y. Yamamoto, M.L. Santella, „Correlation of precipitate stability to increase creep resistance of Cr-mo steel welds“, *Acta Materialia*, Vol. 61, 2013, pp. 2194-2206.

- [149] H. Cerjak and E. Letofsky: "The effect of welding on the properties of advanced 9–12%Cr steels", *Science and Technology of Welding and Joining*, Vol. 1, 1996, pp. 36–42.
- [150] J. D. Parker, G. C. Stratford: "Strain localisation in creep testing of samples with heterogeneous microstructures", *International Journal of Pressure vessels and piping*, Vol. 68, 1996, pp. 135–143.
- [151] R. Bürgel, H. J. Maier, T. Niendorf: "Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik", 4. Auflage, Wiesbaden: Vieweg & Teubner Verlag, 2011.
- [152] W. Bergmann: "Werkstofftechnik 1", 6. Auflage, München: Carl Hanser Verlag, 2008.
- [153] H.-J. Bargel, G. Schulze: "Werkstoffkunde", 10. Auflage, Berlin: Springer Verlag, 2008.
- [154] P. Weinert: "Modellierung des Kriechens von ferritisch/martensitischen 9-12% Cr-Stählen auf mikrostruktureller Basis", Dissertation, Technische Universität Graz, 2001.
- [155] V. Sklenicka, K. Kucharova, M. Svoboda, L. Kloc, J. Bursik, A. Kroupa: "Long-term creep behavior of 9-12%Cr power plant steels", *Materials Characterization*, Vol. 51, 2003, pp. 35-48.
- [156] J. Hald: "Microstructure and long-term creep properties of 9–12% Cr steels", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Vol. 85, 2008, pp. 30-37.
- [157] G. Eggeler: „The Effect of long-term creep on particle coarsening in tempered martensite ferritic steels“, *Acta Metallurgica*, Vol. 37, No. 12, 1989, pp. 3225-3234.
- [158] P. J. Ennis, A. Zielinska-Lipiec, O. Wachter, A. Czyska-Filemonowicz: "Microstructural stability and creep rupture strength of the martensitic steel P92 for advanced power plant", *Acta Materialia*, Vol. 45, No. 12, 1997, pp. 4901-4907.
- [159] A. Kostka, K.-G. Tak, R. J. Hellmig, Y. Estrin, G. Eggeler: "On the contribution of carbides and micrograin boundaries to the creep strength of tempered martensite ferritic steels", *Acta Materialia*, Vol. 55, 2007, pp. 539-550.
- [160] G. Götz: "Langzeitentwicklung der Mikrostruktur neuer 9-12% Chromstähle für den Einsatz in Kraftwerken", Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2004.
- [161] E. Tkachev, A. Belyakov, R. Kaibyshev: „Creep strength breakdown and microstructure in a 9%Cr steel with high B and low N contents“, *Materials Science & Engineering A*, Vol. 772, 2020, 138821.
- [162] J. Pesicka, A. Aghajani, Ch. Somsen, A. Hartmaier, G. Eggeler: "How dislocation substructures evolve during long-term creep of a 12% Cr tempered martensitic ferritic steel", *Scripta Materialia*, Vol. 62, 2010, pp. 353-356.
- [163] J. Pesicka, R. Kuzel, A. Dronhofer, G. Eggeler: "The evolution of dislocation density during heat treatment and creep of tempered martensite ferritic steels", *Acta Materialia*, Vol. 51, 2003, pp. 4847-4862.

- [164] Z. Zhang, Y. Wang, K. Shi, F. Lin: "Microstructural evolution investigation of P92 steel during creep test by TEM and EBSD", *Proceedings of the 3rd International ECCO Conference on Creep and Fracture in High Temperature Components: Design & Life Assessment*, 2014.
- [165] K. Schwerdtfeger: "Metallurgie des Stranggießens – Gießen und Erstarren von Stahl", 1. Auflage, Düsseldorf: Verlag Stahleisen mbH, 1992.
- [166] M. Lamm: "Einfluss der Erstarrungsbedingungen auf die mechanischen Eigenschaften von einkristallinen Superlegierungen bei großen Wandstärken", Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2007.
- [167] E. Brunhuber: „Giesserei Lexikon“, 15. Auflage, Berlin: Fachverlag Schiele & Schön GmbH, 1991.
- [168] B. Ilschner, R. F. Singer: „Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik-Eigenschaften, Vorgänge und Technologien“, 5. Auflage, Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.
- [169] M. Dehnavi, M. Haddad-Sabzevar, M. H. Avazkonandeh-Gharavol, H. Vafaenezhad: „Effect of cooling rate and grain refinement on the microsegregation in Al-4.8 wt% Cu alloy“, *Iranien Journal of Materials Science & Engineering*, Vol. 12, No. 4, 2015, pp. 62-70. [Dehnavi\_2015]
- [170] D. Herrmann: „Erstarrungsgefüge und Festigkeitseigenschaften von Laserschweißnähten in Kupfer und ausgewählten Kupferlegierungen“, *Metall*, Vol, 64, 2010, pp. 541-544.
- [171] W. Kurz, D.J. Fisher: „Fundamentals of Solidification“, 4. Auflage, Schweiz: Verlag Trans Tech, 1998.
- [172] S. Louhenkilpi: „Continuous casting of steel“, *Treatise on Process Metallurgy*, 2014, pp. 373-434.
- [173] U. Klančnik, B. Kosec, P. Mrvar, J. Medved: „Non-equilibrium solidification and microsegregation in centrifugally cast high speed steel for rolls“, *Journal of Mining and Metallurgy*, Vol. 54B, 2018, pp. 59-66.
- [174] M. Sharma, S. Richter, U. Prahl, W. Bleck: „Characterization of Nb-Microsegregation and Eutectic Carbide in As-Cast Nb-Microalloyed Al-Free Case Hardening Steel“, *Steel Research International*, Vol. 88, No. 10, 2017, 1700092.
- [175] E. C. Caldwell, F. J. Fela, G. E. Fuchs: „The segregation of elements in high-refractory-content single-crystal nickel-based superalloys“, *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, Vol. 56, 2004, pp. 44-48.

- [176] S.-M. Seo, H.-W. Jeong, Y.-K. Ahn, D. W. Yun, J.-H. Lee, Y.-S. Yoo: „A comparative study of quantitative microsegregation analyses performed during the solidification of the Ni-base superalloy CMSX-10“, *Materials Characterization*, Vol. 89, 2014, pp. 43-55.
- [177] ASM International: „ASM Handbook Casting“, Vol. 15, 2008.
- [178] W. Dahl: „Eigenschaften und Anwendungen von Stählen, Band 1: Grundlagen“, 5. Auflage, Verlagsgruppe Mainz: 1998.
- [179] L. Gong, B. Chen, L. Zhang, Y. Ma, K. Liu: „Effect of cooling rate on microstructure, microsegregation and mechanical properties of cast Ni-based superalloy K417G“, *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 34, 2018, pp. 811-820.
- [180] R. Jiang, B. Chen, X. Hao, Y. Ma, S. Li, K. Liu: „Micro-segregation and precipitation of alloy 690 during isothermal solidification: the role of nitrogen content“, *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 28, 2012, pp. 446-452.
- [181] P. Subramani, M. Manikandan: „Development of welding technique to suppress the microsegregation in the aerospace grade alloy 80A by conventional current pulsing technique“, *Journal of Manufacturing Processes*, Vol. 34, 2018, pp. 579-592.
- [182] I. Fedorova, F. Liu, F. B. Grumsen, Y. Cao, O. V. Mishin, J. Hald: „Fine (Cr,Fe)<sub>2</sub>B borides on grain boundaries in a 10Cr–0.01B martensitic steel“, *Scripta Materialia*, Vol. 156, 2018, pp. 124-128.
- [183] J. Svoboda, F. D. Fischer, P. Fratzl, and E. Kozeschnik, “Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates I: Theory,” *Materials Science and Engineering A*, Vol. 385, no. 1–2, 2004, pp. 166–174.
- [184] E. Kozeschnik, J. Svoboda, P. Fratzl, and F. D. Fischer: “Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates: II: Numerical solution and application,” *Materials Science and Engineering A*, Vol. 385, no. 1–2, 2004, pp. 157–165.
- [185] E. Kozeschnik, J. Svoboda, and F. D. Fischer: “Modified evolution equations for the precipitation kinetics of complex phases in multi-component systems,” *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, Vol. 28, no. 4, 2004, pp. 379–382.

# Anhang

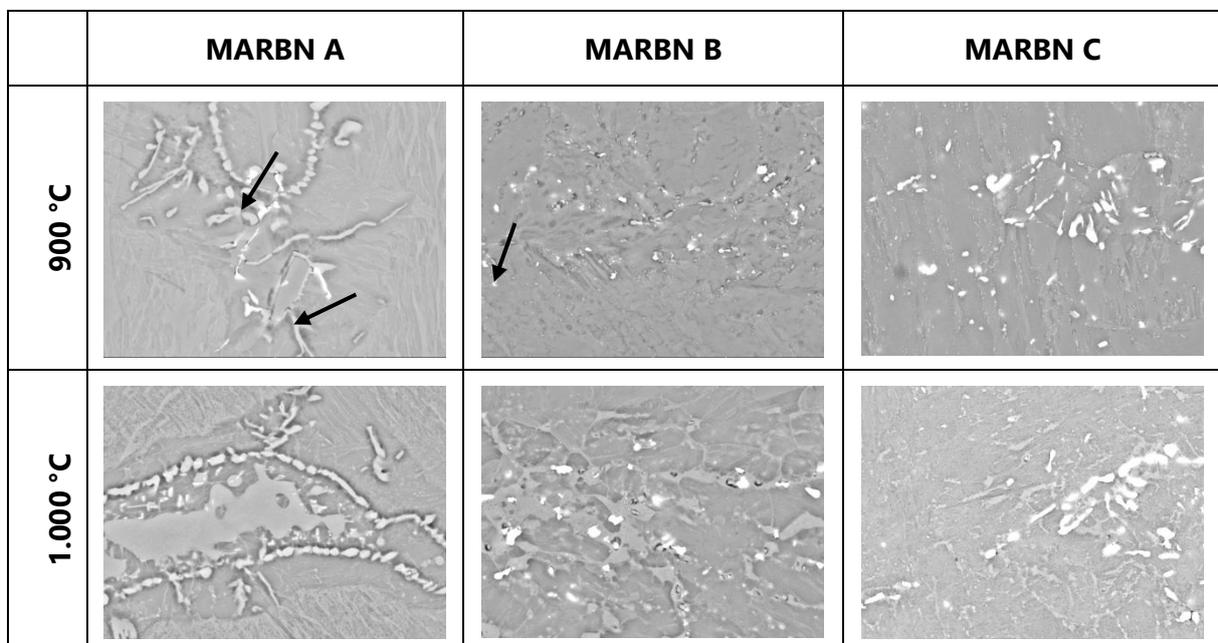
A-1 Umwandlungstemperaturen im Gleichgewicht.

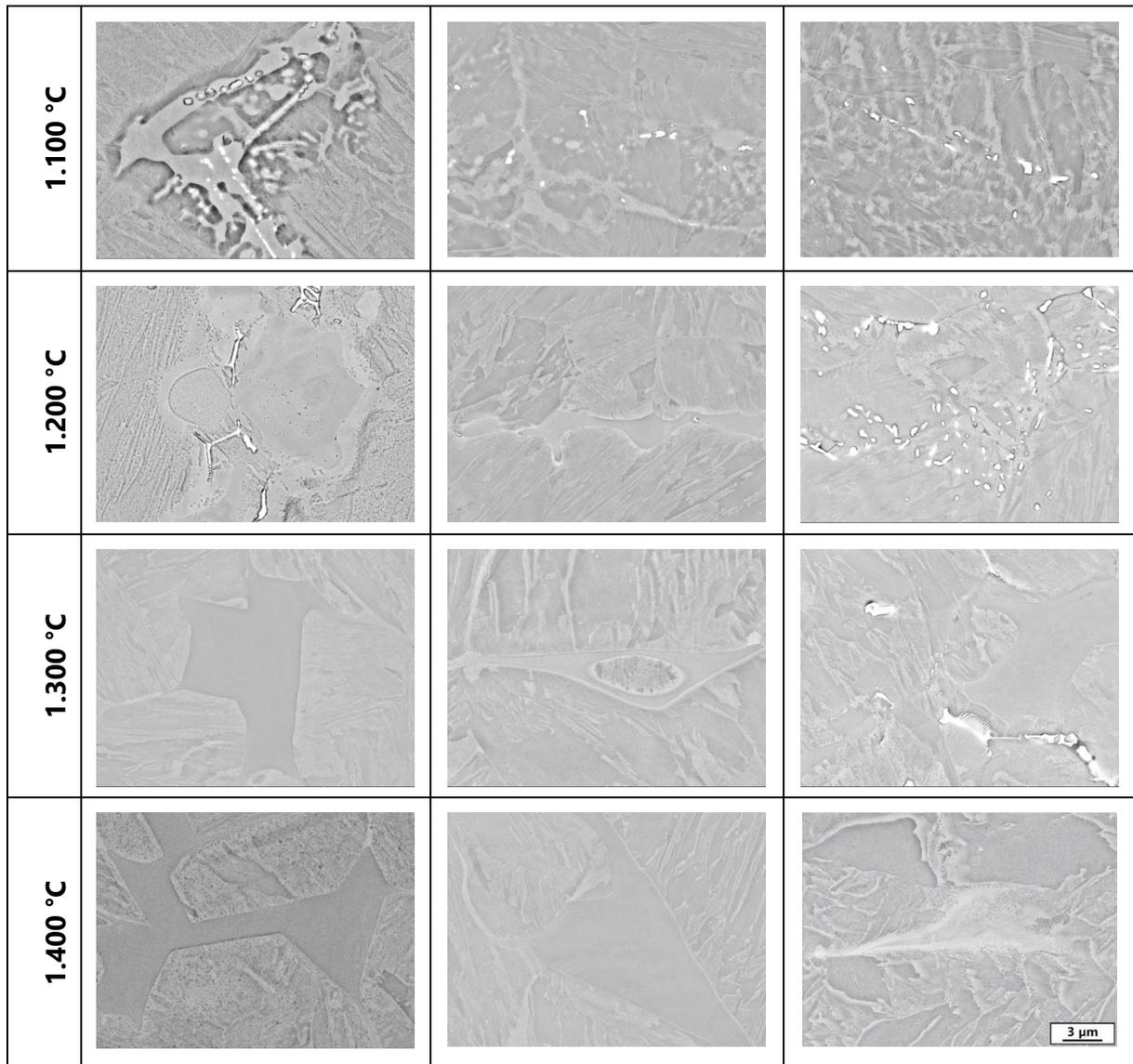
<b>Element</b>	<b>A<sub>c1</sub></b>	<b>A<sub>c3</sub></b>	<b>M<sub>s</sub></b>	<b>M<sub>f</sub></b>
MARBNA	826	892	425	266
MARBNB	823	894	413	262
MARBNC	832	916	398	252

A-2 Umwandlungstemperaturen während eines Schweißzyklus.

<b>Element</b>	<b>A<sub>c1</sub></b>	<b>A<sub>c3</sub></b>	<b>M<sub>s</sub></b>	<b>M<sub>f</sub></b>
MARBNA	882	1075	434	266
MARBNB	948	1051	425	335
MARBNC	951	1071	413	216

A-3 Rasterelektronenmikroskopische Gefügaufnahmen der Seigerungsbereiche nach thermo-physikalischer Simulation von Schweißzyklen unterschiedlicher Spitzentemperaturen.





## A-4 Zusammenfassung der Projekte zum Thema MARBN.

Projekt		Thema MARBN	Partner
MACPLUS	EU	Typ 4 Schaden Entwicklung MARBN GW	RWE, EON, Doosan, TÜV, Cogne, TU Graz, Goodwin, Uni Stuttgart, Fraunhofer, Foster Wheeler Energia, Centro Sviluppo Materiali, etc.
IMPACT	UK	Optimierung Hochtemperatureigenschaften von Schweißverbindungen	EON, Doosan, Alstom, Goodwin, National Physical

			Laboratory, Loughborough Univ.
IMPULSE	UK	Rohrherstellung Schweißzusatzentwicklung Industrielle Herstellung	Doosan, Goodwin, Metrode, AISTOM, EON, Loughborough Univ., Nottingham Univ., Birmingham Univ., Wyman-Gordon
IMPEL	UK	Forschung MARBN Schweißzusatzherstellung	EON, Metrode, Goodwin, Loughborough Univ., NUI Galway, ALSTOM, DOOSAN
POEMA	EU	Entwicklung Beschichtungssystem	Georgische TU, Fraunhofer, BAM, TU Chemnitz, Sheffield Hallam Univ., Turbocoating, G.VKurdymov Institute for Metal Physics, etc.
VALID	UK	Ausdehnung Lebensdauer von Kraftwerkskomponenten Entwicklung Reparatur- und Schweißprozesse	Air Liquide, Metrode, Scottish & Southern Energy, Centrica Energy, TWI, IGCAR
BELENUS	EU	Entwicklung Beschichtungen für Biomassekraftwerke	TU München, Dossan Babcock, Chalmers Univ, RWE, Vallourec, Universidad complutense de madrid, CIEMAT, INTA, UNIPER, EIFER, etc.
Industrieprojekt- MARBN	D & Ö	Entwicklung MARBN Bauteile, Schweißzusätze	Vallourec, TU Chemnitz, Böhler Edelstahl, voestalpine Gießerei, voestalpine Böhler Welding

A-5 Einordnung der Gruppe der 9 % Cr-Stähle in das Schaeffler-Diagramm, nach [100].

