

Montanuniversität Leoben

**Experimentelle Charakterisierung der
Austenit/Ferrit-Umwandlung in einer Fe - Cr - Ni
Legierung anhand von Dilatometermessungen
und Korngrößenbestimmungen**



Die vorliegende Arbeit wurde am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung und am Institut für Mechanik der Montanuniversität Leoben durchgeführt.

Leoben, Januar 2009

Eidesstattliche Erklärung

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

Leoben, Januar 2009

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Clemens für die Begutachtung der vorliegenden Arbeit und dafür, dass mir die Möglichkeit gegeben wurde, diese am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung in Zusammenarbeit mit dem Institut für Mechanik durchzuführen.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. mont. Ernst Gamsjäger für die intensive und hochwertige Betreuung von Seiten des Instituts für Mechanik. Es sei ihm vor allem dafür gedankt, dass er mich in das Gebiet der Thermodynamik eingeführt hat und auch für die Korrektur dieser Diplomarbeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. Harald Leitner für die Unterstützung und Betreuung bei den Experimenten und für die Korrektur dieser Diplomarbeit. Ein weiter Dank gilt allen anderen Mitarbeitern des Departments Metallkunde und Werkstoffprüfung, deren Wissen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Was wäre Leoben ohne meine Studienkollegen und Freunde gewesen..... vielen Dank für die unvergessliche Zeit.

Ein herzlicher Dank gilt meinen Geschwistern, aber besonders meinen Eltern, die mir während meines Studiums, obwohl ich nicht immer viel Zeit für sie hatte, Unterstützung und Rückhalt gegeben haben.

Last but not least möchte ich meiner Freundin Anja herzlichst danken. Sie ist mir stets in jeder Lebenslage eine wichtige moralische Stütze. *Merci!*

1	Einleitung	1
2	Thermodynamik der Reinelemente und Legierungen	3
2.1	Unäre Systeme	3
2.1.1	Gibbsenergie	3
2.1.2	Gibbsenergie als Funktion der Temperatur	4
2.2	Binäre Systeme	5
2.2.1	Gibbsenergie im binären System.....	5
2.2.2	Modell der idealen Lösung	7
2.2.3	Modell der regulären Lösung	9
2.2.4	Modell der realen Lösung	10
2.2.5	Chemisches Potential.....	12
2.2.6	Gleichgewicht im heterogenen System	13
2.3	Gleichgewicht ternärer Systeme	15
3	Thermodynamische Berechnungen	18
3.1	Gibbsenergiediagramme	18
3.1.1	Eisen	19
3.1.2	Nickel.....	21
3.1.3	Chrom.....	22
3.2	Phasendiagramme	23
3.2.1	Eisen - Nickel - System	24
3.2.2	Eisen-Chrom-System	28
3.2.3	Eisen-Chrom-Nickel-System	29
4	Einflussgrößen auf die γ/α-Umwandlung	33
4.1	Chemische Zusammensetzung	33
4.2	Austenitkorngröße	34
5	Experimentelles	37
5.1	Probenmaterial	37
5.2	Dilatometer	39

5.2.1	Auswertung der Dilatometerkurven	42
5.2.2	Identifizierung der para-/ferromagnetischen Umwandlung	43
5.3	Wärmebehandlungen	45
5.3.1	Homogenisierungsglühung	45
5.3.2	Temperaturprogramm der Dilatometermessungen	45
5.4	Metallographische Untersuchungen	47
5.4.1	Darstellen der Korngrenzen	47
5.4.1.1	Austenitkorngrenzen	47
5.4.1.2	Ferritkorngrenzen	50
5.4.2	Korngrößenbestimmung	51
6	Ergebnisse	53
6.1	Vorversuche mit dem Dilatometer	53
6.1.1	Versuchsreihe AbVv1	54
6.1.2	Versuchsreihe AbVv2	56
6.1.3	Einfluss der thermischen Ausdehnung der Quarzschubstangen	58
6.1.4	Einfluss der inhomogenen Verteilung der Legierungselemente, AbVv3	62
6.2	Metallographische Untersuchungen des Grundmaterials	64
6.3	Experimentelle Charakterisierung der γ/α-Umwandlung	66
6.3.1	Austenitkorngröße	66
6.3.2	Dilatometermessungen	68
6.3.3	Ferritkorngröße	73
6.3.3.1	Versuchsreihe Ab1	73
6.3.3.2	Versuchsreihe Ab2	75
6.3.4	Einfluss der para-/ferromagnetischen-Umwandlung auf die Längenänderung	77
6.3.4.1	Versuchsreihe Ab1	77
6.3.4.2	Versuchsreihe Ab2	80
6.4	Vergleich des berechneten und des experimentell bestimmten Ferritanteils	83

7 Zusammenfassung	86
8 Literaturverzeichnis	89
Anhang	93
Anhang A „Gibbsenergieminimierer“ für das Fe - Cr - Ni System ...	94
A.1 Programmcode	94
A.2 Variablenliste	99
Anhang B Publikation	Fehler! Textmarke nicht definiert.
B.1 „Thermisches Ätzen zur Bestimmung der Austenitkorngröße in kohlenstoffarmen Stählen“	101

1 Einleitung

Die Jahresproduktion von Stahl betrug im Jahr 2007 weltweit mehr als 1,3 Milliarden Tonnen [1], somit ist Stahl die größte Gruppe der technisch eingesetzten metallischen Werkstoffe. Diese hervorragende Stellung verdankt der Stahl nicht nur der Jahrhunderte langen praktischen Erfahrung mit diesem Werkstoff, sondern auch seinem großen Einsatzbereich. Das breite Eigenschaftsspektrum des Stahls resultiert aus seinen vielfach möglichen Gefügeausbildungen. Die unterschiedlichen Löslichkeiten der Legierungselemente (vor allem des Kohlenstoffs) im α - und γ -Eisen und die Kinetik der γ/α -Phasenumwandlung zeigen sich maßgeblich für die Gefügeentwicklung und damit auch für die technologischen Eigenschaften verantwortlich. Aus diesem Grund ist es von großer Bedeutung zu verstehen, wie die Mikrostruktur von Stählen durch eine Wärmebehandlung und seine chemische Zusammensetzung beeinflusst wird. Das derzeitige Verständnis der Kinetik von Phasenumwandlungen in Festkörpern ist größtenteils phänomenologisch. Deshalb ist es das Bestreben, die Kinetik der γ/α -Umwandlung mit Hilfe physikalischer Modelle (sharp-interface-Näherung, endliche Mobilität der Phasengrenzfläche) zu simulieren. Mit dem von Svoboda et.al. [2] vorgestellten Modell wurde die Kinetik der γ/α -Umwandlung in Fe - C Stählen berechnet. Mit dem Modell von Gamsjäger [3] ist es möglich, die γ/α -Umwandlungskinetik eines niedrig legierten Fe - C - Mn Stahls zu berechnen. Die Voraussetzungen für das in [3] beschriebene Modell sind eine geringe Mn-Konzentration und eine ausreichend hohe Unterkühlung, sodass die substitutionelle Mn - Diffusion vernachlässigt werden kann. Darüber hinaus wurde ein weiteres Modell innerhalb der „sharp interface“-Näherung entwickelt, mit dem die Kinetik diffusiver Phasenumwandlungen mit rein substitutionellen Legierungselementen vorhergesagt werden kann [4]. Die Modelle [3,4] müssen noch erweitert werden. Zukünftig sollen die Diffusion interstitieller und substitutioneller Komponenten sowie die Diffusionsvorgänge in der Grenzfläche wie in [5] berücksichtigt werden können. Dann sollte es möglich sein, die Kinetik der γ/α -Phasenumwandlung in niedriglegierten Stählen in einem breiten Temperatur- und Zusammensetzungsbereich bestimmen zu können.

Als Eingangsgrößen für derartige Modelle dienen die Wärmebehandlungsparameter, die ehemalige Austenitkorngröße und die chemische Zusammensetzung des Stahls.

Ziel dieser Arbeit ist es, die ehemalige Austenitkorngröße und die daraus entstehende Ferritkorngröße zu bestimmen und Daten zur Kinetik der γ/α -Phasenumwandlung einer Fe - Cr - Ni Legierung experimentell zu ermitteln. Die

in dieser Arbeit ergänzend angeführten thermodynamischen Berechnungen der Gibbsenergien, der chemischen Potentiale und der Gleichgewichte im binären Fe - Ni und Fe - Cr sowie im ternären Fe - Cr - Ni System wurden mit Hilfe einer „Maple“ - Routine [6] vorgenommen. Als Anhaltspunkt für die Erarbeitung dieser „Maple“ - Programme hat die Arbeit von Gamsjäger [3] gedient. Abschließend soll ein Vergleich des berechneten Fe - Cr - Ni Phasendiagramms mit den experimentell ermittelten Abkühlkurven angestellt werden.

Zur Bestimmung der ehemaligen Austenitkorngröße sind nach [7] sieben Verfahren genormt. Berücksichtigt man jedoch den sehr geringen Kohlenstoffgehalt der untersuchten Legierung, kann lediglich eines dieser Verfahren - der McQuaid – Ehn Test – verwendet werden. Bei diesem Verfahren lassen sich aber die Austenitisierungs- und Abkühlbedingungen nicht variieren. Daher ist der McQuaid – Ehn Test für die in dieser Arbeit geforderten Austenitisierungsbedingungen nicht geeignet. Eine weitere Methode nach [7], die Oxidationsmethode, ist für Stähle mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,25 bis 0,60 (Massenanteil in Prozent) geeignet. Diese Methode wurde von Twisk et al. [8] weiterentwickelt und kann nun auch an Stählen mit sehr geringem Kohlenstoffgehalt, z.B. Ultra-Low-Carbon Stählen, angewendet werden. Jedoch zeigt sich, dass bei niedrigen Austenitisierungstemperaturen und nicht optimalem Sauerstoffpartialdruck die Austenitkorn Grenzen nicht darstellbar sind [8, 9]. Das thermische Ätzen ist in der Norm [7] nicht enthalten, wird aber erfolgreich zur Austenitkorngrößenbestimmung in [10] eingesetzt. Mit diesem Verfahren können bereits bei Austenitisierungstemperaturen unter 1000°C, die Austenitkorn Grenzen in niedrig legierten Stählen sichtbar gemacht werden. Die Darstellbarkeit der Korn Grenzen wird beim thermischen Ätzen von der chemischen Zusammensetzung nur unwesentlich beeinflusst. Aus diesem Grund wurde zur Bestimmung der Austenitkorngröße der kohlenstoffarmen Fe - Cr - Ni Legierung, die Methode des thermischen Ätzens weiterentwickelt und angewendet. Die exakte Vorgehensweise ist der in Anhang B beigefügten Publikation zu entnehmen.

Um Daten für die Umwandlung von Austenit in Ferrit experimentell zu bestimmen, wird in dieser Arbeit das Verfahren der Dilatometrie angewendet. Mit dem Dilatometer kann die thermische Ausdehnung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur während einer Wärmebehandlung sehr genau gemessen werden. Die mit der Umwandlung von der kubischflächenzentrierten in die kubischraumzentrierte Elementarzelle des Eisens verbundene Volumsänderung führt zu einer Längenänderung der Dilatometerprobe. Dilatometermessungen eignen sich hervorragend, um die γ/α -Umwandlungskinetik experimentell zu bestimmen, wie z.B. auch in [11 - 14] gezeigt wird.

2 Thermodynamik der Reinelemente und Legierungen

2.1 Unäre Systeme

2.1.1 Gibbsenergie

Zur Berechnung von Phasendiagrammen ist es notwendig, einige grundlegende Konzepte und Größen der Thermodynamik zu erläutern.

Eine Phase besteht bekanntlich aus einer oder mehreren Komponenten, welche entweder chemische Verbindungen oder Reinelemente sein können. Die Phase ist definiert als ein System, oder Teil eines Systems, dessen chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften einheitlich sind, sobald sie im thermodynamischen Gleichgewicht ist.

Ein System befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn die Gibbsenergie ein Minimum einnimmt. Definiert ist die Gibbsenergie als:

$$G = H - T \cdot S, \quad (2-1)$$

wobei G die Gibbsenergie, H die Enthalpie oder der Wärmeinhalt, T die absolute Temperatur und S die Entropie des Systems ist. Die Enthalpie H berechnet sich aus der inneren Energie U , dem Druck p und dem Volumen V , d.h. $H=U+p \cdot V$. Bei kondensierten Phasen ist der $p \cdot V$ Term sehr klein im Vergleich zu U , sodass $H \approx U$ entspricht. Ein geschlossenes System, bei dem die Temperatur T und der Druck p konstant gehalten werden, befindet sich im stabilen Gleichgewicht, wenn die Gibbsenergie den niedrigsten Wert einnimmt, d.h. mathematisch betrachtet

$$dG = 0. \quad (2-2)$$

Ergänzend zu Gl. (2-2) soll schematisch das Diagramm in Abb.2.1 zur Veranschaulichung des Gleichgewichtszustandes beitragen. Die abgebildete Kurve beschreibt die Gibbsenergie eines Systems in Abhängigkeit der Atomanordnung, wobei es zwei Minima (Punkt A und B) gibt. Der Zustand in Punkt B entspricht einem metastabilen und der in Punkt A einem stabilen Gleichgewicht. Zustände im Bereich zwischen A und B ($dG \neq 0$) sind in der Regel nicht stabil. Jede Phasenumwandlung, bei der eine Verringerung der Gibbsenergie erfolgt, ist thermodynamisch möglich. Das Kriterium dafür lautet:

$$\Delta G = G_A - G_B < 0, \quad (2-3)$$

wobei G_A das End- und G_B das Anfangsniveau der Gibbsenergie angibt.

Der zeitliche Ablauf von Phasenumwandlungen kann mit der klassischen Thermodynamik nicht beschrieben werden. Lediglich die Höhe der Energiebarriere zwischen Punkt A und B (Abb. 2.1) lässt eine Tendenz einer hohen oder einer niedrigen Umwandlungsrate erkennen. Im Normalfall zeigen höhere Energiebarrieren zwischen metastabilem und stabilem Zustand eine langsamere Umwandlungsrate [15]. Die Beschreibung des zeitlichen Ablaufs einer Phasenumwandlung erfolgt mit der sogenannten Umwandlungskinetik, unter dieser versteht man die Änderung der charakteristischen Variablen mit der Zeit.

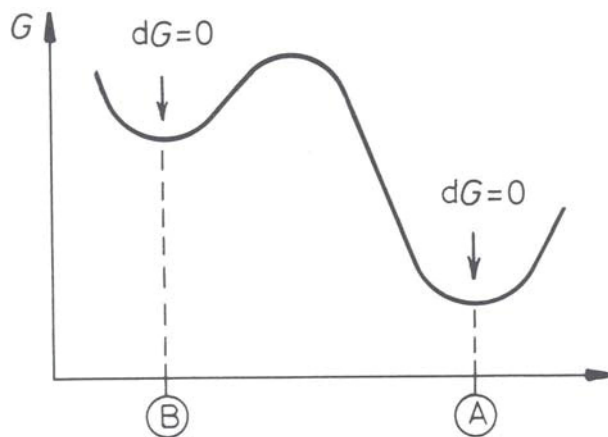


Abb.2.1: Schematischer Verlauf der Gibbsenergie G in Abhängigkeit der Atomanordnung. Anordnung A entspricht einem stabilen und Anordnung B einem metastabilen Zustand [15].

2.1.2 Gibbsenergie als Funktion der Temperatur

Es gibt Elemente, die im festen Zustand unterschiedliche Kristallstrukturen, sogenannte allotrope Modifikationen, einnehmen können. Das bedeutet, dass die bei Standardbedingungen ($T=298\text{K}$, $p=10^5\text{Pa}$) vorhandene Kristallstruktur, z.B. bei Eisen, Titan, Zinn, nicht bis zum Schmelzpunkt stabil ist. Aufgrund des Strebens die Gibbsenergie des Systems zu minimieren, erfolgt bei einer bestimmten Umwandlungstemperatur die Änderung der Kristallstruktur.

In Abb.2.2a ist dies graphisch für ein Metall mit zwei stabilen Kristallmodifikationen, α und β , unterhalb der Schmelztemperatur T_m , dargestellt. Erreicht das Material die Temperatur T_t , ordnen sich die Atome in dem anderen Kristallgitter β an. Das passiert, da die β -Phase bei einer weiteren Temperatursteigerung eine geringere Gibbsenergie als die Phase α besitzt, d.h. $\Delta G=G^\alpha-G^\beta<0$. Oberhalb der Temperatur T_m hat das flüssige Metall, verglichen mit der festen Phase, die geringste Gibbsenergie. Die Temperatur T_m , bei der die flüssige und die feste Phase im

Gleichgewicht sind, wird als Schmelztemperatur bezeichnet. Abb.2.2b zeigt den Verlauf der freien Enthalpie H , des $-TS$ Terms und der Gibbsenergie G als Funktion der Temperatur. Die Kurven von H und $-TS$ zeigen sowohl bei T_t als auch bei T_m Unstetigkeiten im Verlauf. Die Änderung von H bei T_t (T_m) entspricht der latenten Wärme L_t (L_m). Die Abnahme der $-TS$ Kurve bei T_t entspricht der Umwandlungsentropie $S_t = L_t/T_t$ (Schmelzentropie $S_m = L_m/T_m$). Die Summenkurve G zeigt in Abb.2.2b lediglich eine Änderung der Steigung bei T_t und T_m , aber keine Unstetigkeiten. Die Gibbsenergiekurve in Abb.2.2b entspricht somit dem jeweiligen Kurvenabschnitt in Abb.2.2a mit der geringsten Gibbsenergie.

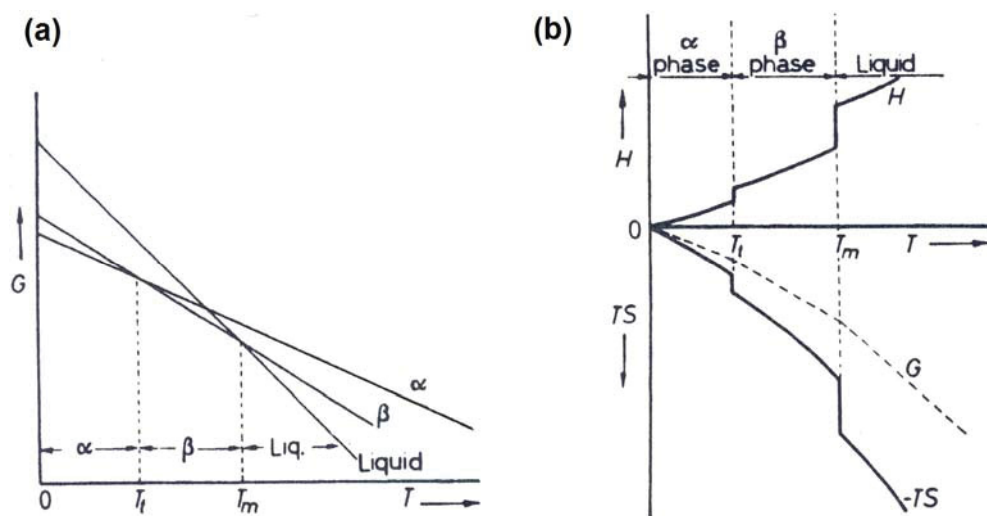


Abb.2.2: Schematischer Verlauf (a) der Gibbsenergien der Phasen α , β und *Liquid* als Funktion der Temperatur T , (b) der Enthalpie H , des Entropieterms $-TS$ und der Gibbsenergie G über die Temperatur T [16].

2.2 Binäre Systeme

2.2.1 Gibbsenergie im binären System

Besteht ein System aus zwei oder mehreren Komponenten, wird die Gibbsenergie einer Phase neben der Temperatur und dem Druck, auch von der Zusammensetzung bestimmt.

Bei allen folgenden Gibbsenergie- und Phasendiagrammen soll ein konstanter Druck von $p=10^5\text{Pa}$ vorliegen, d.h. es werden ausschließlich Änderungen der Temperatur und der Zusammensetzung berücksichtigt.

Der Mengenanteil einer Komponente an einem System wird mit dem sogenannten Molenbruch X definiert. Berechnet wird der Molenbruch einer Komponente A in einem Multikomponentensystem folgendermaßen:

$$X_A = \frac{n_A}{\sum_i n_i}, \quad (2-4)$$

wobei n_A die Stoffmenge (oder Anzahl Atome) der Komponente A und der Nenner die Summe aller Stoffmengen der Lösung aus i Komponenten angibt. Aus Gl. (2-4) folgt, dass

$$\sum_i X_i = 1, \quad 0 \leq X_i \leq 1 \quad (2-5)$$

und in einem binären System mit den Komponenten A und B

$$X_A + X_B = 1 \quad (2-6)$$

ist.

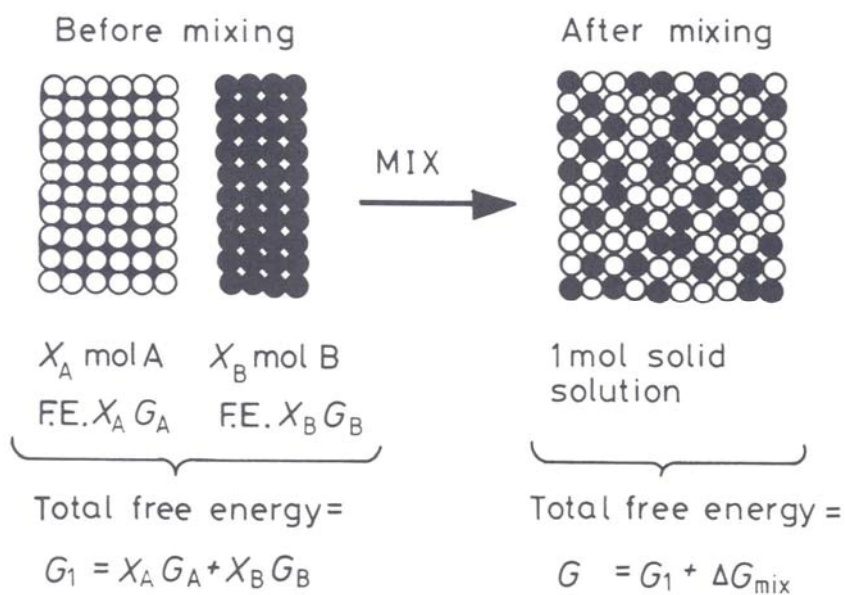


Abb.2.3: Verhalten der Gibbsenergie nach dem Mischvorgang (F.E.: free energy) [15].

Um die Gibbsenergie einer Legierung, bestehend aus Komponenten A und B, berechnen zu können, betrachtet man das System vor und nach dem Mischen der Atome (Abb.2.3). Bevor A und B in der Lösung vorhanden sind, berechnet sich die gesamte Gibbsenergie G_1 aus

$$G_1 = X_A G_A + X_B G_B \quad (2-7)$$

G_A und G_B entsprechen der molaren Gibbsenergie der Reinstoffe A und B.

Werden A und B Atome miteinander vermengt, ändert sich die Gibbsenergie um den Betrag ΔG_{mix} , welcher den Mischungsbeitrag der Gibbsenergie entspricht. Die gesamte Gibbsenergie G des Systems berechnet sich nach dem Mischen aus

$$G = G_1 + \Delta G_{\text{mix}} = X_A G_A + X_B G_B + \Delta G_{\text{mix}} \quad (2-8)$$

Die Änderung der Mischungsenthalpie ΔG_{mix} berechnet sich folgendermaßen

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}} \quad (2-9)$$

ΔH_{mix} ist dabei die Differenz der inneren Energie und ΔS_{mix} ist die Differenz der Entropie vor und nach dem Mischen.

2.2.2 Modell der idealen Lösung

Eine Lösung verhält sich ideal, wenn die innere Energie sich unabhängig von der atomaren Anordnung der Komponenten A und B zeigt, d.h. $\Delta H_{\text{mix}}=0$ ist. Eine weitere Voraussetzung für eine ideale Lösung ist, dass sich die beiden Molvolumina der Komponenten durch das Vermischen nicht ändern. Somit ist bei $T=\text{konst.}$ die Veränderung der Mischungsenthalpie ΔG_{mix} ausschließlich von der Mischungsentropie ΔS_{mix} und der Temperatur abhängig

$$\Delta G_{\text{mix}} = -T \Delta S_{\text{mix}} \quad (2-10)$$

Eine Änderung der Entropie erfolgt, da die vor dem Mischen der Atome A und B vorhandene Ordnung in einen Zustand mit statistischer Atomverteilung übergeführt wird (siehe Abb.2.3). Berechnen lässt sich die Entropie (Konfigurationsentropie) nach Boltzmann aus den möglichen Anordnungen ω_k der Atome nach dem Mischen

$$S_k = k \ln \omega_k, \quad (2-11)$$

wobei k die Boltzmannkonstante ist. Die Zahl der möglichen Anordnungen der Atome entspricht

$$\omega_k = \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad (2-12)$$

N_A ist die Anzahl der A-Atome, N_B die Anzahl der B-Atome und N die Gesamtzahl der Atome. Mit Hilfe der Stirling Formel $\ln N! \approx N \ln N - N$ und $N_A = X_A N$ bzw. $N_B = X_B N$ ergibt sich nach Gl. (2-11) für die Konfigurations-/Mischungsentropie

$$\Delta S_{mix} = -Nk(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B). \quad (2-13)$$

An Gl. (2-5) und (2-13) ist ersichtlich, dass ΔS_{mix} immer positiv ist und dadurch die freie Mischungsenthalpie $\Delta G_{mix} < 0$ ist. Daraus ergibt sich für die molare Gibbsenergie G nach Gl. (2-8) und der Beziehung $Nk=R$

$$G = X_A G_A + X_B G_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B). \quad (2-14)$$

Die Abhängigkeit von G über die Konzentration X_B ist in Abb.2.4 schematisch für eine hohe und für eine niedrige Temperatur dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit steigender Temperatur G_A und G_B abnimmt und die Krümmung der Gibbsenergiekurve größer wird. Ergänzend soll an dieser Stelle gesagt sein, dass die Steigung der Gibbsenergiekurven bei den Reinelementen unendlich ist.

$$\lim_{X_B \rightarrow 0;1} \frac{\partial G}{\partial X_B} = \pm \infty \quad (2-15)$$

Diese Gegebenheit ist nicht in allen Gibbsenergiediagrammen eindeutig zu erkennen.

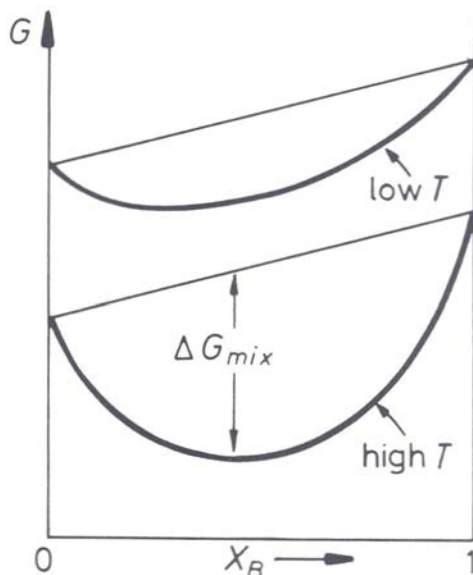


Abb.2.4: Die Funktion der Gibbsenergie G in Abhängigkeit des Molenbruches X_B für unterschiedliche Temperaturen T , in einer idealen Lösung [15].

2.2.3 Modell der regulären Lösung

Das Modell der regulären Lösung beschreibt die thermodynamischen Eigenschaften eines Systems wesentlich besser, als das der idealen Lösung. Im Gegensatz zu der idealen Lösung berücksichtigt das Modell der regulären Lösung die Änderung der Enthalpie, d.h. $\Delta H_{\text{mix}} \neq 0$. Aus diesem Grund beinhaltet das Modell der regulären Lösung neben der Mischungsentropie ΔS_{mix} auch die Mischungsenthalpie ΔH_{mix} . Diese Mischungsenthalpie bezieht sich im regulären Modell auf die Bindung zwischen den nächsten Nachbaratomen. Die Bindungsenergien, auch Wechselwirkungsenergien genannt, zwischen A - A, B - B und A - B Atomen werden als H_{AA} , H_{BB} und H_{AB} bezeichnet. Da es sich hier um Bindungsenergien handelt, sind es immer negative Größen. Eine Annahme dieses regulären Modells ist es, dass die atomaren Wechselwirkungsenergien unabhängig von der Konzentration sind. Berechnen lässt sich die Gesamtbindungsenergie H_m folgenderweise

$$H_m = N_{AA}H_{AA} + N_{BB}H_{BB} + N_{AB}H_{AB}, \quad (2-16)$$

wobei N_{AA} , N_{BB} und N_{AB} die Anzahl der jeweiligen Bindungen in der Lösung A - B darstellen. Wird die Gesamtzahl der Atome in der Lösung mit N und die Zahl der nächsten Nachbarn mit z bezeichnet, dann ergibt sich bei einer Konzentration X_B [17]

$$\left. \begin{aligned} N_{AA} &= \frac{1}{2}(1 - X_B)^2 Nz \\ N_{BB} &= \frac{1}{2}X_B^2 Nz \\ N_{AB} &= X_B(1 - X_B)Nz \end{aligned} \right\}. \quad (2-17)$$

Der Faktor 1/2 ergibt sich daraus, da für eine Bindung zwei Atome benötigt werden. Berücksichtigt man diese Überlegung in Gl. (2-16), ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} H_m &= \frac{1}{2}Nz \left[(1 - X_B)^2 H_{AA} + 2X_B(1 - X_B)H_{AB} + X_B^2 H_{BB} \right] \\ &= \frac{1}{2}Nz \left[(1 - X_B)H_{AA} + X_B H_{BB} + 2X_B(1 - X_B)H_0 \right] \end{aligned} \right\} \quad (2-18)$$

mit $H_0 = H_{AB} - 1/2(H_{AA} + H_{BB})$. H_0 ist die Vertauschungsenergie, die man gewinnt ($H_0 < 0$) oder aufwenden ($H_0 > 0$) muss, wenn zwei A - B Bindungen aus je einer A - A und B - B Bindung hergestellt werden. Der Fall $H_0 = 0$ kennzeichnet eine ideale Lösung.

Die Mischungsenthalpie errechnet sich mit dem Term aus Gl. (2-18), welcher die A - B Bindungen berücksichtigt, in folgender Weise

$$\Delta H_{mix} = NzX_B(1 - X_B)H_0 \quad (2-19)$$

mit $X_A=1-X_B$ ergibt sich für die Mischungsenthalpie

$$\Delta G_{mix} = NzX_A X_B H_0 + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (2-20)$$

und für die molare Gibbsenergie der Lösung A - B

$$G = X_A G_A + X_B G_B + NzX_A X_B H_0 + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B). \quad (2-21)$$

Ein System lässt sich mit dem Modell der regulären Lösung gut beschreiben, wenn die Mischungsenthalpien klein sind. Daraus resultiert eine schwache Änderung der Wechselwirkungen zwischen den Atomen bei Legierungsbildung und die Annahme der völlig statistischen Verteilung der Atomsorten trifft zu.

2.2.4 Modell der realen Lösung

In vielen realen Lösungen kann das Modell der regulären Lösung den Verlauf der ΔG_{mix} nicht korrekt wiedergeben. Zum einen ist das nicht reguläre Verhalten auf die Verteilung der Atome in realen Lösungen zurückzuführen, welche nicht unbedingt regellos sein muss. Ist in einem System $H_0 < 0$, dann ist es umso stabiler, je mehr A - B Bindungen vorhanden sind. Umgekehrt ist es bei $H_0 > 0$, hier ist das System mit steigender Anzahl an A - A und B - B Bindungen stabiler. Zum anderen ist das abweichende Verhalten von regulären zu realen Lösungen auf die Änderung der Schwingungsfrequenzen der Atome bei der Legierungsbildung zurückzuführen. Die Molwärme und deshalb auch die Entropie hängen direkt mit der Schwingungsfrequenz der Atome zusammen. Die Mischungsentropie realer Lösungen kann daher in eine ideale Mischungsentropie ΔS^{id} und einen Restanteil, die sogenannte Exzessentropie ΔS^{ex} , aufgeteilt werden

$$\Delta S_{mix} = \Delta S^{id} + \Delta S^{ex}. \quad (2-22)$$

Analog ist es möglich die Mischungsenthalpie ΔG_{mix} in einen idealen Anteil ΔG^{id} und einen realen ΔG^{ex} , die Exzess-Gibbsenergie, aufzuteilen

$$\Delta G_{mix} = \Delta G^{id} + \Delta G^{ex}. \quad (2-23)$$

Der Exzessanteil an der Gibbsenergie stellt somit das nicht ideale Verhalten einer Lösung dar. Die molare Gibbsenergie einer realen Lösung errechnet sich demnach zusammen mit Gl. (2-8) aus

$$G = X_A G_A + X_B G_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + \Delta G^{ex}. \quad (2-24)$$

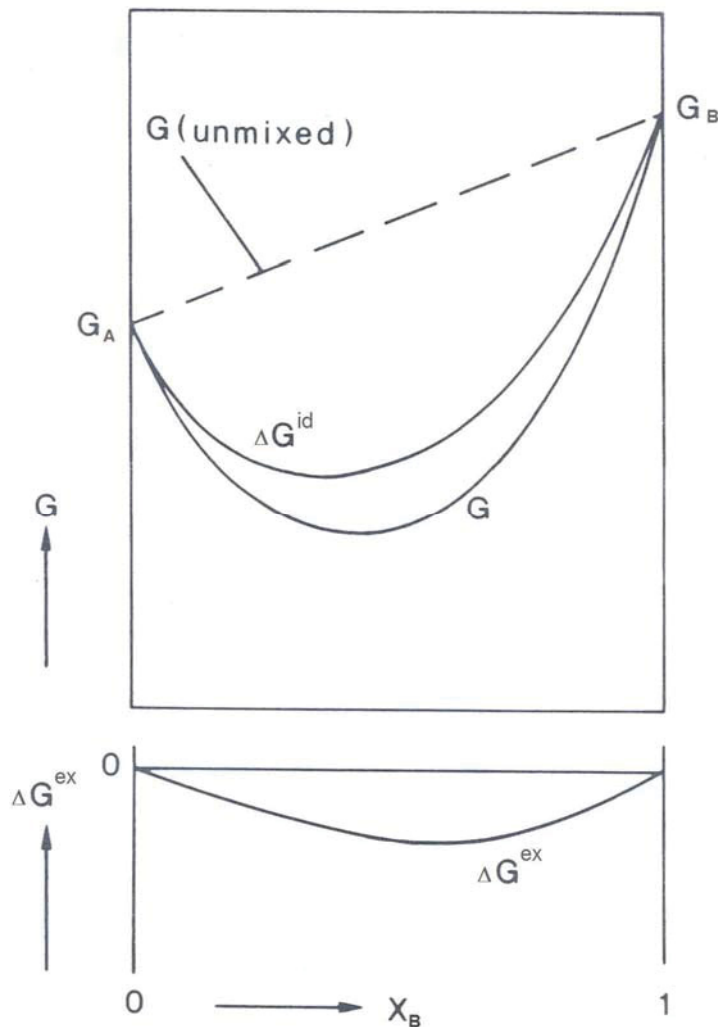


Abb.2.5: Verlauf der Gibbsenergie G als Funktion des Molenbruches X_B bei konstanter Temperatur und Druck. Die Gibbsenergie G setzt sich aus einem idealen Term ΔG^{id} und einem realen Term ΔG^{ex} zusammen [18].

Wie die einzelnen Terme der Gl. (2-24) den Verlauf von G beeinflussen, ist in Abb.2.5 dargestellt. Es ist zu erkennen, wenn $X_B \rightarrow 0;1$ strebt, dass die Abweichung vom idealen Verhalten geringer wird und $\Delta G^{ex}=0$ für reine Komponenten ist. Eine Funktion, die dieses Verhalten beschreibt und daher zur Berechnung von Phasendiagrammen häufig verwendet wird, ist das Redlich-Kister-Polynom.

Es ergibt sich für die Exzess-Gibbsenergie nach [18] bei konstanter T und p

$$\Delta G^{ex} = X_A X_B \sum_i {}^i L (1 - 2X_B)^i, i = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2-25)$$

wobei ${}^i L$ die Wechselwirkungsparameter sind und von den Komponenten des Systems, der Temperatur und dem Druck abhängig sind.

2.2.5 Chemisches Potential

Das chemische Potential bzw. die partielle molare Gibbsenergie der Komponente i wird mit μ_i bezeichnet. Es beschreibt die Änderung der Gibbsenergie einer Phase, wenn dieser Materie hinzugefügt oder weggenommen wird. Werden dn_A mol der Komponente A einer Phase hinzugefügt (T, p ist konstant), so ändert sich die Gibbsenergie proportional zu dn_A um $\mu_A dn_A$. Das chemische Potential μ_A ist abhängig von der Zusammensetzung der Phase, weshalb dn_A klein sein muss, damit beim Hinzufügen die Zusammensetzung nicht signifikant beeinflusst wird. Somit ist das chemische Potential der Komponente A definiert als

$$\mu_A = \left. \frac{\partial G}{\partial n_A} \right|_{T, p, n_B} \quad (2-26)$$

Für ein binäres System, mit den Komponenten A und B, ändert sich G durch Zugabe oder durch Entnahme von dn_A und dn_B folgendermaßen

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (T \text{ und } p \text{ konstant}). \quad (2-27)$$

Unter der Annahme, dass $dn_A : dn_B = X_A : X_B$ ist, berechnet sich die Erhöhung der molaren Gibbsenergie G bei hinzufügen von X_A mol A und X_B mol B durch

$$G = \mu_A X_A + \mu_B X_B \quad (2-28)$$

Auf diese Weise verändert sich zwar die Größe des Systems, nicht aber die chemischen Potentiale μ_A und μ_B . Aus Gl. (2-14) und (2-28) ergeben sich für eine ideale Lösung

$$\left. \begin{aligned} \mu_A &= G_A + RT \ln X_A \\ \mu_B &= G_B + RT \ln X_B \end{aligned} \right\} \quad (2-29)$$

Der geometrische Zusammenhang von Gl. (2-28) und (2-29) ist in Abb.2.6 zu sehen. Bei der aktuellen Zusammensetzung X_B wird eine Tangente an die $G(X)$ -Kurve

gelegt. Die chemischen Potentiale μ_A und μ_B ergeben sich aus dem Schnittpunkt der Tangente mit den Ordinaten bei $X_B=0$ und $X_B=1$.

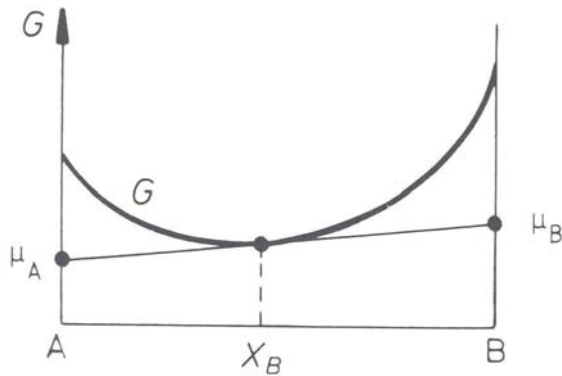


Abb.2.6: Zusammenhang der Gibbsenergie G einer binären Lösung mit dem chemischen Potential der Komponenten [15].

Bei einer realen Lösung hingegen berechnen sich die chemischen Potentiale mit

$$\left. \begin{aligned} \mu_A &= G_A + RT \ln(f_A X_A) \\ \mu_B &= G_B + RT \ln(f_B X_B) \end{aligned} \right\} \quad (2-30)$$

wobei f_A und f_B die Aktivitätskoeffizienten der jeweiligen Komponente darstellen. Diese berücksichtigen die Abweichungen vom idealen Verhalten einer Lösung.

2.2.6 Gleichgewicht im heterogenen System

Bisher wurden in dieser Arbeit Gleichgewichte in homogenen Systemen betrachtet, d.h. das System besteht aus einer Phase. Ein System, das mehr als eine Phase enthält, wird als heterogenes System bezeichnet.

In vielen technischen Legierungen besitzen die enthaltenen reinen Komponenten nicht die gleiche Kristallstruktur. Deshalb soll für die weiteren Betrachtungen die stabile Form der Komponente A in einem Kristallgitter α und Komponente B in einem Kristallgitter β vorliegen. Bei einem derartigen System ergibt sich für beide Kristallstrukturen (α und β) eine eigene Gibbsenergiekurve. Zum besseren Verständnis soll schematisch Abb.2.7a beitragen. Die molaren Gibbsenergien der Reinelemente A und B sind als Punkt a und b gekennzeichnet. Der Punkt c zeigt die Gibbsenergie der Komponente B, wenn diese die Kristallstruktur α annimmt und

Punkt f die Gibbsenergie von A mit der Atomordnung β . Beide Zustände, sowohl c und f, sind mit einer Erhöhung der Gibbsenergie verbunden und damit instabil. Der Verlauf der Gibbsenergiekurve der beiden Phasen α und β kann mit Hilfe eines der zuvor beschriebenen Lösungsmodelle berechnet werden.

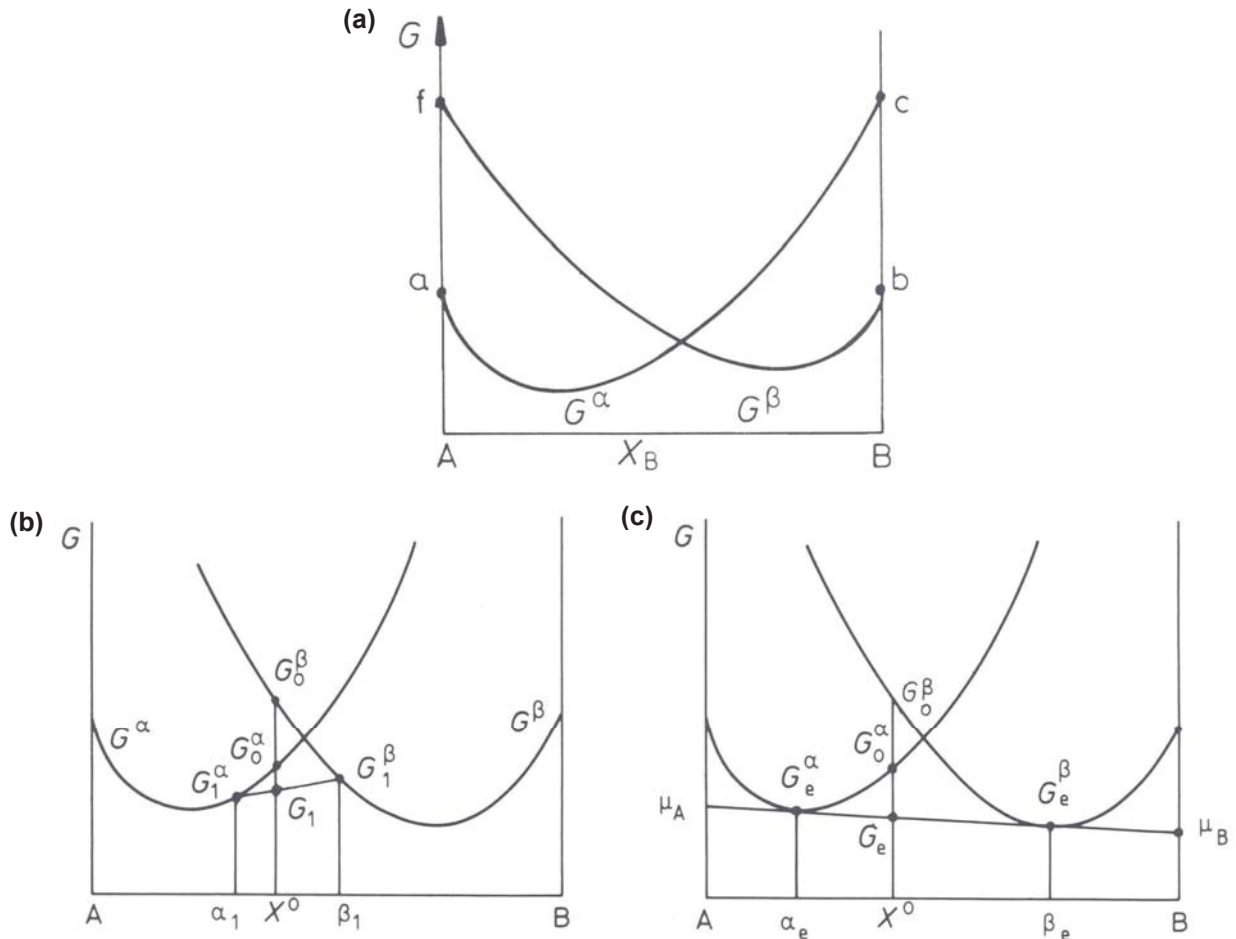


Abb.2.7: (a) Gibbsenergiekurven der α - und β -Phase. (b) Legierung mit Zusammensetzung X^0 und Gibbsenergie G_1 bei einem Phasengemenge $\alpha_1 + \beta_1$. (c) Legierung X^0 besitzt bei $\alpha_e + \beta_e$ die minimale Gibbsenergie G_e und befindet sich im Gleichgewicht [15].

In Abb.2.7b ist zu sehen, dass eine Gibbsenergieminimierung erfolgt, wenn A-reiche Legierungen eine homogene α -Phase und B-reiche Legierungen eine homogene β -Phase bilden. Liegt eine Legierungszusammensetzung dazwischen (z.B. X_0), hätte die homogene α -Phase eine geringere Gibbsenergie als die homogene β -Phase $G_0^\alpha < G_0^\beta$. Ein weiteres Reduzieren der Gibbsenergie ist durch den Zerfall der Lösung in zwei Phasen mit den Zusammensetzungen α_1 und β_1 möglich. Bei diesen Zusammensetzungen nimmt die α -Phase eine Gibbsenergie G_1^α und die β -Phase G_1^β ein. Durch Diffusion von A-Atomen aus der β in die α -Phase und von B-Atomen

aus der α - in die β -Phase verringert sich die Gibbsenergie sukzessive. Dieser Austausch erfolgt, bis die beiden Phasen die Gleichgewichtszusammensetzung α_e und β_e erreicht haben. In diesem stabilen Zustand hat die Gibbsenergie G_e ein Minimum und somit das Gleichgewicht erreicht. In Abb.2.7c ist zu erkennen, dass der Zustand geringster Energie $G_e(X_0)$ einer gemeinsamen Tangente an die G^α und G^β Kurven entspricht. Wie in Kap.2.2.5 ergeben sich die chemischen Potentiale aus den Schnittpunkten der Tangente mit den Ordinaten. Das heterogene System befindet sich im Gleichgewicht, wenn die Gibbsenergie den Wert erreicht hat, sodass eine Doppeltangente, wie in Abb.2.7c zu sehen, gezeichnet werden kann. Aus dieser Doppeltangenten-Konstruktion folgt, dass die jeweilige Komponente in beiden Phasen das gleiche chemische Potential besitzt, d.h.

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta, \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta. \quad (2-31)$$

Für Legierungen mit $X_B < \alpha_e$ oder $X_B > \beta_e$ befindet sich das Minimum der Gibbsenergie auf der G^α - oder der G^β -Kurve und es bildet sich eine homogene Phase aus.

2.3 Gleichgewicht ternärer Systeme

Für ein Dreistoffsystem mit den Komponenten A, B und C ergibt sich nach Gl. (2-5) für den Molenbruch folgender Zusammenhang

$$X_A + X_B + X_C = 1. \quad (2-32)$$

Um die Gibbsenergien als Funktion der Zusammensetzung in einem Dreistoffsystem graphisch darstellen zu können, benötigt man also eine 3. Dimension. Ternäre Systeme werden üblicherweise bei konstanter Temperatur, einem sogenannten isothermen Schnitt, dargestellt. Anstelle der linienförmigen $G(X)$ -Kurven im binären System bilden sich im ternären System Gibbsenergieflächen aus. Die chemischen Potentiale der Komponenten A, B und C in den jeweiligen Phasen entsprechen den Schnittpunkten der Tangentialebene mit den A, B und C Achsen in Abb.2.8a. Im Gleichgewichtszustand sind die chemischen Potentiale der jeweiligen Komponenten in allen Phasen gleich. Im ternären System mit den Phasen α und β bedeutet das

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta, \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta, \quad \mu_C^\alpha = \mu_C^\beta. \quad (2-33)$$

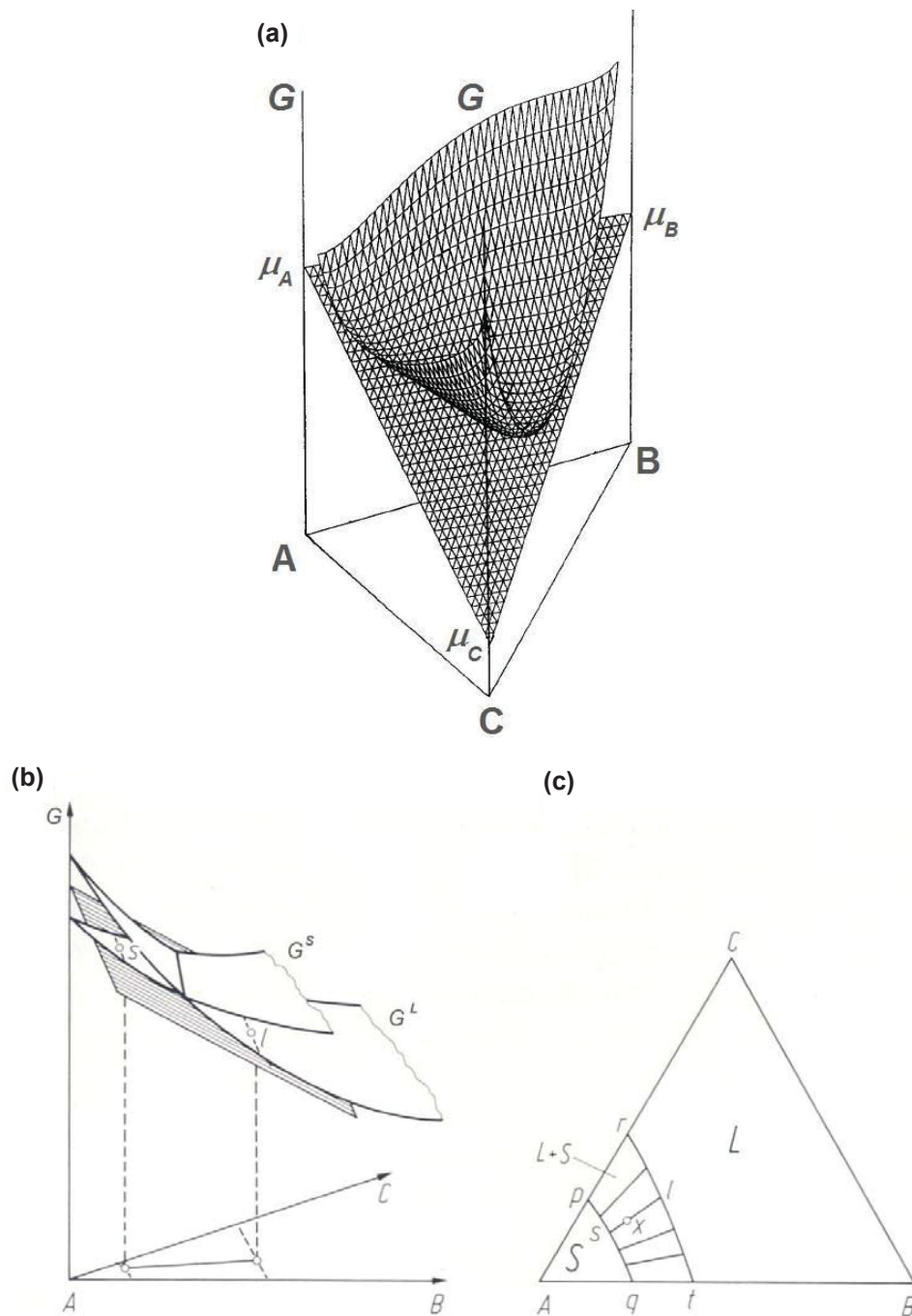


Abb.2.8: (a) Tangentialebenen-Konstruktion an die Gibbsenergie-Oberfläche im Dreistoffsystem. (b) Gleichgewichtszustand bei den Konzentrationen s und l , veranschaulicht durch Tangentialebene. (c) Isothermer Schnitt mit Darstellung der Phasengrenzen [19].

Zur Illustration des Gleichgewichtszustandes im Dreistoffsystem sollen schematisch Abb.2.8b,c beitragen. Bei der gegebenen Temperatur ist neben der Schmelze L auch eine feste Phase S stabil. Eine gemeinsame Tangentialebene an die beiden Gibbsenergie-Flächen S und L mit den Berührungspunkten s und l ist in Abb.2.8b zu sehen. Die Punkte s und l entsprechen den Gleichgewichtszusammensetzungen und

sind im Phasendiagramm (Abb.2.8c), ebenfalls mit s und l bezeichnet, dargestellt. Die Linie zwischen s und l wird als Konode bezeichnet. Durch Abrollen der Tangentialebene an G^L und G^S ist es mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingungen aus Gl. (2-33) möglich, weitere Konoden zu finden und die Phasengrenzen pq und rt zu konstruieren. Die Legierungszusammensetzung X befindet sich im Zweiphasengebiet $prtq$ und kann durch Separation in die zwei Phasen S und L die Gibbsenergie minimieren. Befinden sich hingegen die Zusammensetzungen im Bereich Apq , liegt eine homogene Phase S vor und Legierungen im Bereich $trCB$ liegen als Schmelze L vor.

3 Thermodynamische Berechnungen

Ziel war es, die Gibbsenergie $G(T)$, für Rein-Eisen, Rein-Nickel und Rein-Chrom darzustellen. Aufbauend auf diese Einkomponenten-Systeme sollten zwei binäre Phasendiagramme (Fe-Ni, Fe-Cr) und ein ternäres Phasendiagramm (Fe - Cr - Ni) für den eisenreicheren Bereich berechnet werden. Dafür wurde ein Berechnungsprogramm erstellt, das die Gibbsenergie $G(X, T)$ bezüglich der α - (krz) und der γ -Phase (kfz) berechnet. Mit den Gibbsenergien und den Gleichgewichtsbedingungen $\mu_{\text{Fe,Cr,Ni}}^\theta = \mu_{\text{Fe,Cr,Ni}}^\theta(X^\theta, T)$ für beide Phasen θ (steht für α oder γ), lassen sich in Abhängigkeit von der Temperatur T und der Zusammensetzung X^θ die Gleichgewichtsmolenbrüche berechnen.

Die Phasengrenzen der binären Phasendiagramme werden mit Hilfe der Doppeltangenten-Konstruktion (Gl. 2-31) in einem bestimmten Temperaturintervall ermittelt. Die Bestimmung der Phasengrenzen im ternären System wurde bei mehreren isothermen Schnitten mit Hilfe der Tangentenebenen-Konstruktion Gl. (2-33) durchgeführt. Alle in diesem Kapitel angestellten Berechnungen wurden mit dem Programm Maple [6] durchgeführt.

3.1 Gibbsenergiendiagramme

Es wurden die Gibbsenergien sowohl für die krz- als auch für die kfz-Phase des Eisens, des Chroms und des Nickels in Abhängigkeit der Temperatur berechnet. Bei den folgenden Berechnungen soll ein konstanter Druck von $p=10^5\text{Pa}$ vorliegen. Die Gibbsenergie G_M^θ der Phase θ (krz, kfz) für das entsprechende Reinelement M , unter Berücksichtigung des magnetischen Beitrags zur Gibbsenergie, berechnet sich aus

$$\begin{aligned} G^\theta &= G_M^\theta + G_{mag}^\theta \\ &= A + BT + C \ln T + DT^2 + ET^3 + \frac{F}{T} + G_{mag}^\theta \end{aligned} \quad (3-1)$$

wobei die Faktoren A, B, C, D, E, und F die SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) - Parameter [20] sind. G_{mag}^θ entspricht dem magnetischen Beitrag zur Gibbsenergie und berechnet sich nach [20] folgendermaßen

$$G_{mag}^\theta = RT \ln(B_0 + 1)g(\tau) \quad (3-2)$$

mit $\tau = T/T^*$, T^* entspricht der kritischen Temperatur (Curie-Temperatur für ferromagnetische Materialien oder die Neel-Temperatur für antiferromagnetische

Materialien) und B_0 beschreibt das magnetische Moment. Aus den Gl. (3-2) bis (3-4) ist ersichtlich, je niedriger T^* (τ wird größer) und B_0 werden, desto geringer wird der Einfluss von G_{mag}^θ auf die Gibbsenergie.

Für $\tau \leq 1$ ist $g(\tau)$ gegeben durch:

$$g(\tau) = 1 - \frac{1}{D} \left[\frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right]; \quad (3-3)$$

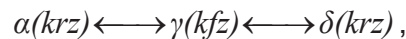
und für $\tau > 1$:

$$g(\tau) = -\frac{1}{D} \left[\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right]; \quad (3-4)$$

mit $p=0.4$ und $D=1.55828482$ für die krz-Phase und mit $p=0.28$ und $D=2.342456517$ für die kfz-Phase .

3.1.1 Eisen

Reines Eisen zeigt ein allotropes Verhalten. Aus diesem Grund ändert sich bei einer bestimmten Temperatur die Atomordnung. Bei Eisen gibt es folgende Phasenumwandlungen im festen Zustand



wobei sowohl die α - und die δ -Phase eine kubisch raumzentrierte Elementarzelle besitzen und die γ -Phase in Form einer kubisch flächenzentrierten Elementarzelle vorliegt. Die Berechnung der Gibbsenergie erfolgte im Temperaturintervall (800 – 1800)K bzw. (527 – 1527)°C mit folgenden Funktionen

$$G^{krz} = 1225.7 + 124.134T - 23.5143T \ln T - 0.00439752T^2 - 5.89269 \cdot 10^{-8} T^3 + 77358.5T^{-1} + G_{mag}^{krz} \quad (3-5)$$

$$G^{kfz} = -236.7 + 132.416T - 24.6643T \ln T - 0.00375752T^2 - 5.89269 \cdot 10^{-8} T^3 + 77358.5T^{-1} + G_{mag}^{kfz} \quad (3-6)$$

und den Faktoren für den magnetischen Beitrag [20]

$$\begin{aligned} T_C^{krz} &= 1043K, & B_0^{krz} &= 2.22 \\ T_N^{kfz} &= 67K, & B_0^{kfz} &= 0.7 \end{aligned} \quad (3-7)$$

Die Ergebnisse sind in Abb.3.1a in Abhängigkeit der Temperatur zu sehen. Die rote Linie beschreibt die $G(T)$ -Kurve der kfz-Phase und die schwarze Linie jenen der krz-Phase des Eisens. Wie in Kap.2.1.2 beschrieben, ist jene Phase bei einer bestimmten Temperatur am stabilsten, welche die minimale Gibbsenergie besitzt. Aus diesem Grund geben die Schnittpunkte der Gibbsenergiekurven jene Temperaturen an, bei denen die Phasenumwandlungen ablaufen. Jedoch zeigt sich der Verlauf beider Gibbsenergiekurven in Abb.3.1a sehr ähnlich, weshalb die Schnittpunkte und somit die Phasenumwandlungspunkte nicht eindeutig ersichtlich sind.

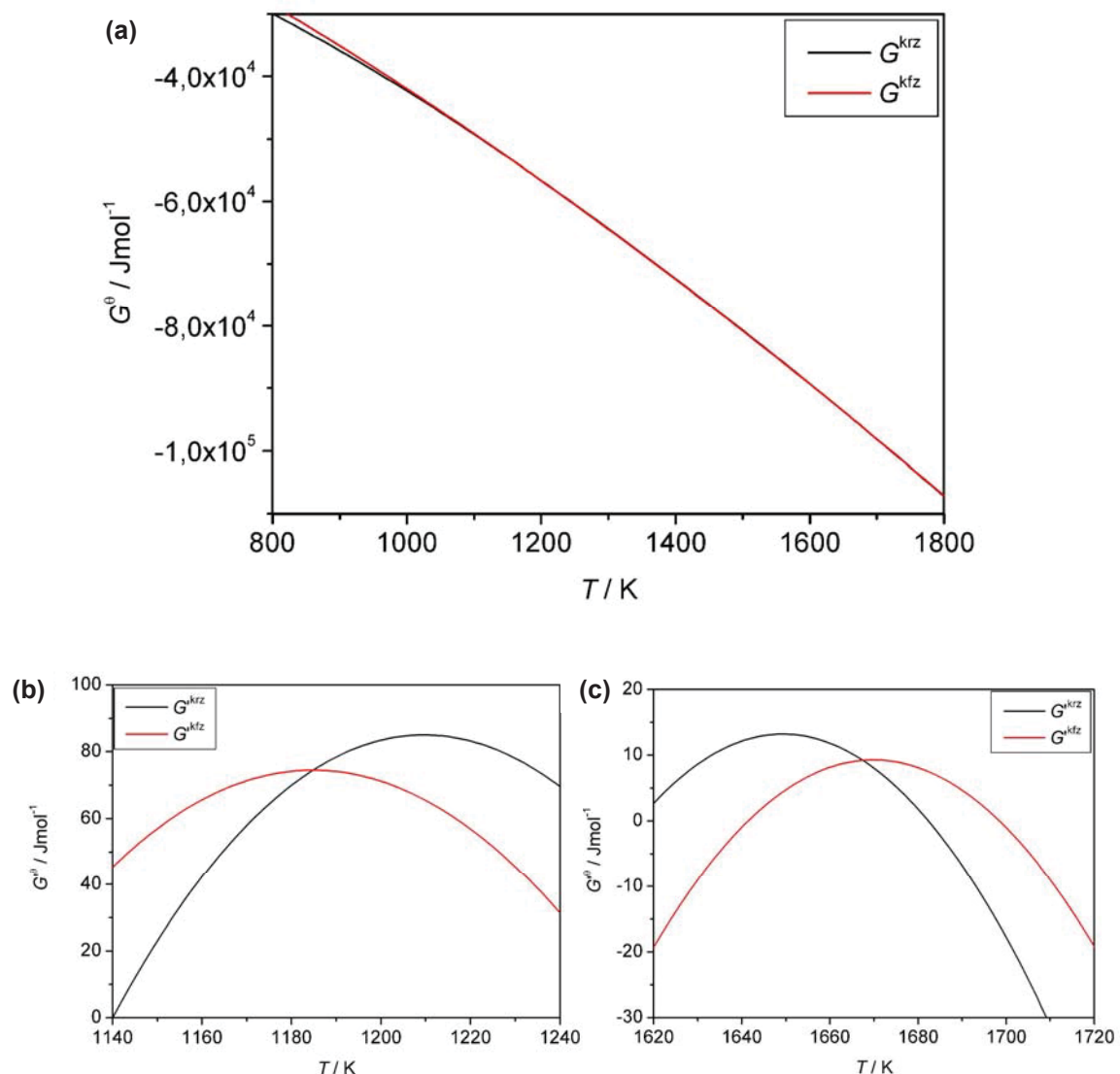


Abb.3.1: (a) Gibbsenergien G^{krz} und G^{kfz} als Funktion der Temperatur T . Linear transformierte Gibbsenergien G^{krz} und G^{kfz} in Abhängigkeit von der Temperatur T im Bereich (b) des γ/α - und (c) des δ/γ -Überganges.

Um den berechneten δ/γ - und γ/α -Phasenübergang im $G(T)$ – Diagramm deutlich darstellen zu können, wurde zu beiden Gibbsenergiefunktionen G^{krz} und G^{kfz} die gleiche, geeignete, aber prinzipiell frei wählbare lineare Temperaturfunktion addiert

$$G'^{\theta} = G^{\theta} + a + bT. \quad (3-8)$$

Dafür wurde für den Bereich des γ/α - bzw. δ/γ -Phasenübergangs $a = 52205.2 \text{ Jmol}^{-1}$ und $b = 76.01 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ bzw. $a=52060 \text{ Jmol}^{-1}$ und $b=88.34 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ gesetzt. Das ändert die thermodynamischen Verhältnisse nicht, aber die Phasenübergänge lassen sich im Diagramm besser darstellen [21] (siehe Abb.3.1b,c).

Der in dieser Arbeit berechnete γ/α -Phasenübergang befindet sich bei einer Temperatur von 1184.8K (911.65°C), jener der δ/γ -Umwandlung liegt bei 1667.4K (1394.25°C). Die berechneten Umwandlungstemperaturen stimmen mit den Literaturwerten von $T_{\alpha \rightarrow \gamma} = 912^{\circ}\text{C}$ und $T_{\gamma \rightarrow \delta} = 1394^{\circ}\text{C}$ [22] sehr gut überein.

3.1.2 Nickel

Nickel ändert im Gegensatz zu Eisen seine Gitterstruktur unterhalb des Schmelzpunktes (bei $p=10^5\text{Pa}$) nicht. Für die Berechnung der Gibbsenergien $G(T)$ im Ni-System wurde ein Temperaturintervall von (800-1600)K bzw. (527-1327)°C gewählt.

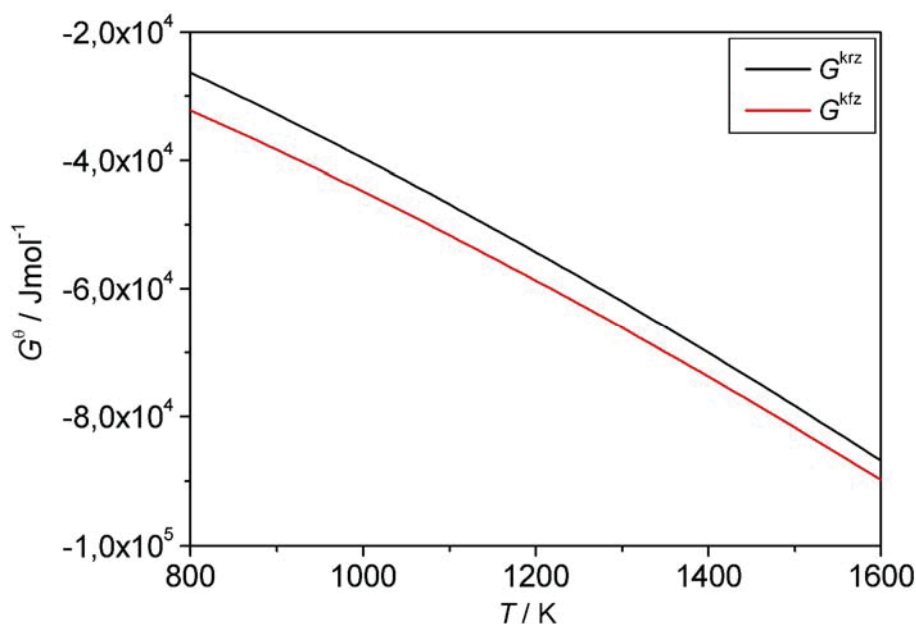


Abb.3.2: Gibbsenergien G^{krz} und G^{kfz} als Funktion der Temperatur T .

In Abb.3.2 ist zu erkennen, dass in diesem Temperaturbereich und unter Atmosphärendruck Nickel ausschließlich in der kfz-Phase vorliegt, da $G^{kfz}(T) < G^{krz}(T)$ ist. Die Berechnung erfolgte mit den Funktionen

$$G^{krz} = 3535.925 + 114.298T - 22.096T \ln T - 0.0048407T^2 + G_{mag}^{krz} \quad (3-9)$$

$$G^{kfz} = -5179.159 + 117.854T - 22.096T \ln T - 0.0048407T^2 + G_{mag}^{kfz} \quad (3-10)$$

und den Faktoren [20]

$$\begin{aligned} T_C^{krz} &= 575K, & B_0^{krz} &= 0.85 \\ T_N^{kfz} &= 633K, & B_0^{kfz} &= 0.52 \end{aligned} \quad (3-11)$$

3.1.3 Chrom

Chrom zeigt wie Nickel im festen Zustand und bei Atmosphärendruck keine allotropen Umwandlungen. Die Berechnung der Gibbsenergien erfolgte im Temperaturbereich (800-1800)K bzw. (527-1527)°C. Die berechneten Gibbsenergiekurven der krz- und kfz-Phase sind in Abb.3.3 abgebildet. Es ist zu erkennen, dass $G^{kfz}(T) > G^{krz}(T)$ ist und deshalb die krz-Elementarzelle die stabilere Modifikation des Chroms darstellt.

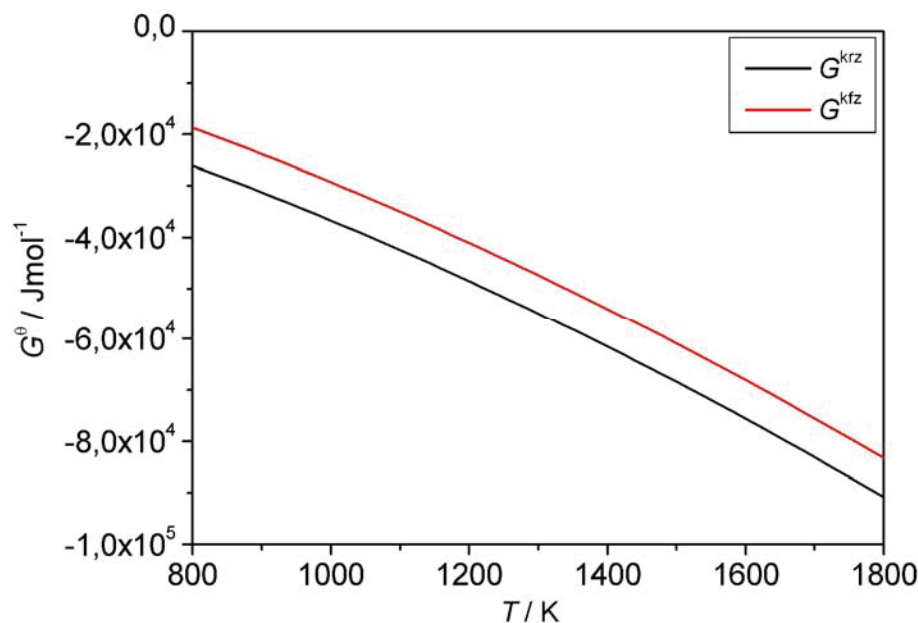


Abb.3.3: Gibbsenergien G^{krz} und G^{kfz} als Funktion der Temperatur T .

Die Berechnung der Gibbsenergien wurde mit den Funktionen

$$G^{krz} = -8856.94 + 157.48T - 26.908T \ln T + 0.00189435T^2 - 1.47721 \cdot 10^{-6} T^3 + 139250T^{-1} + G_{mag}^{krz} \quad (3-12)$$

$$G^{kfz} = -1572.94 + 157.643T - 26.908T \ln T + 0.00189435T^2 - 1.47721 \cdot 10^{-6} T^3 + 139250T^{-1} + G_{mag}^{kfz} \quad (3-13)$$

und den Faktoren [20]

$$\begin{aligned} T_C^{krz} &= 311.5K, & B_0^{krz} &= 0.008 \\ T_N^{kfz} &= 369.7K, & B_0^{kfz} &= 0.82 \end{aligned} \quad (3-14)$$

durchgeführt.

3.2 Phasendiagramme

Aufbauend auf die unären Systeme werden in diesem Kapitel die binären Zustandsdiagramme Fe-Ni, Fe-Cr und das ternäre Fe - Cr - Ni System für die eisenreiche Seite im Bereich der γ/α -Umwandlung berechnet. Für die weiteren Betrachtungen entspricht die krz-Kristallstruktur der α -Phase und die kfz-Kristallstruktur der γ -Phase. Neben der Temperatur beeinflusst in einem Mehrkomponenten-System auch die Zusammensetzung das thermodynamische Gleichgewicht. Um Phasendiagramme bestimmen zu können, ist es notwendig, die Gibbsenergien in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Temperatur für die α - und γ -Phase zu berechnen. Mit den Gleichgewichtsbedingungen aus Gl. (2-31) bzw. Gl. (2-33) und den berechneten $G(X^\theta, T)$ -Kurven ist es möglich, die Löslichkeitslinien im Phasendiagramm zu ermitteln. Zur Berechnung der drei Systeme wurde ein reales Lösungsmodell verwendet, d.h. neben dem idealen wurde auch das nicht ideale Verhalten der festen Lösung berücksichtigt. Die reale molare Gibbsenergie G_m^θ in der Phase θ als Funktion der Temperatur und der Konzentration berechnet sich mit

$$G_m^\theta = \sum_M X_M^\theta G_M^\theta + RT \left(\sum_M X_M^\theta \ln X_M^\theta \right) + {}^{ex}G_m^\theta + G_{m,mag}^\theta, \quad (3-15)$$

wobei M das Element und X_M^θ den Molenbruch des Elementes in der entsprechenden Phase darstellt. Die Größe G_M^θ entspricht den Gibbsenergien der Reinelemente, welche bereits in Kap.3.1 angeführt und berechnet worden sind. Der

Parameter ${}^{ex}G_m^\theta$ beschreibt die Exzess-Gibbsenergie und $G_{m,mag}^\theta$ den Beitrag zur Gibbsenergie aufgrund der magnetischen Ordnung. Die Exzess-Gibbsenergie ${}^{ex}G_m^\theta$ stellt das nicht ideale Verhalten einer Lösung dar und wird nach Gl. (2-25) berechnet. Die zur Berechnung notwendigen Wechselwirkungsparameter iL wurden aus Hillert und Qiu [23] entnommen und sind nachfolgend bei den jeweiligen Systemen angeführt. Der magnetische Term der Gibbsenergie $G_{m,mag}^\theta$ berechnet sich analog zu den Gl. (3-2) bis (3-4). Jedoch wird in einem Multikomponenten-System T^* und B_0 von der Zusammensetzung beeinflusst. Deshalb ändert sich bei konstanter Temperatur der Betrag von $G_{m,mag}^\theta$ in Abhängigkeit der Konzentration an Legierungselementen. Die zur Berechnung von T^* und B_0 verwendeten Funktionen und Parameter wurden ebenfalls aus [23] entnommen und sind bei den jeweiligen Systemen angeführt.

Die hier angestellten Berechnungen der Phasengrenzen sollen zusätzlich mit Daten der ThermoCalc Datenbank verglichen werden. Die Berechnungen wurden mit dem Softwarepaket Maple [6] durchgeführt.

3.2.1 Eisen - Nickel - System

Nickel wird als γ -Stabilisator bezeichnet, da bereits durch geringe Zusätze die γ -Phase des Eisens unterhalb 912°C stabil ist. Die zur Berechnung der Gibbsenergien $G^\theta(X_{Ms}^\theta, T)$ benötigten Exzess-Gibbsenergien ${}^{ex}G_m^\theta$ berechnen sich nach Gl. (2-25) aus folgender Funktion

$${}^{ex}G_{m;Fe,Ni}^\theta = X_{Fe}^\theta X_{Ni}^\theta \left[{}^0L_{Fe,Ni}^\theta + {}^1L_{Fe,Ni}^\theta (1 - 2X_{Ni}^\theta) + {}^2L_{Fe,Ni}^\theta (1 - 2X_{Ni}^\theta)^2 \right] \quad (3-16)$$

mit den Wechselwirkungsparametern

$$\begin{aligned} {}^0L_{Fe,Ni}^\alpha &= -956.63 - 1.28726T, & {}^1L_{Fe,Ni}^\alpha &= 1789.03 - 1.92912T, \\ {}^2L_{Fe,Ni}^\alpha &= 0; \end{aligned} \quad (3-17)$$

$$\begin{aligned} {}^0L_{Fe,Ni}^\gamma &= -12054.355 + 3.27413T, & {}^1L_{Fe,Ni}^\gamma &= 11082.1315 - 4.45077T, \\ {}^2L_{Fe,Ni}^\gamma &= -725.805174. \end{aligned}$$

Die für den magnetischen Beitrag $G_{m,mag}^\theta$ zur Gibbsenergie benötigte kritische Temperatur $T_{Fe,Ni}^*$ und das magnetische Moment $B_{0;Fe,Ni}$ berechnen sich für die α -Phase mit

$$\begin{aligned}
 T_{Fe,Ni}^* &= 1043X_{Fe}^\alpha + 575X_{Ni}^\alpha \\
 B_{0,Fe,Ni} &= 2.22X_{Fe}^\alpha + 0.85X_{Ni}^\alpha
 \end{aligned}
 \tag{3-18}$$

und für die γ -Phase mit

$$\begin{aligned}
 T_{Fe,Ni}^* &= -201X_{Fe}^\gamma + 633X_{Ni}^\gamma + X_{Fe}^\gamma X_{Ni}^\gamma [2133 - 682(X_{Fe}^\gamma - X_{Ni}^\gamma)] \\
 B_{0,Fe,Ni} &= -2.1X_{Fe}^\gamma + 0.52X_{Ni}^\gamma - X_{Fe}^\gamma X_{Ni}^\gamma [9.55 + 7.23(X_{Fe}^\gamma - X_{Ni}^\gamma) \\
 &\quad + 5.93(X_{Fe}^\gamma - X_{Ni}^\gamma)^2 + 6.18(X_{Fe}^\gamma - X_{Ni}^\gamma)^3].
 \end{aligned}
 \tag{3-19}$$

Der Zusammenhang der Molenbrüche von Fe und Ni in beiden Phasen lautet:

$$X_{Fe}^\alpha = 1 - X_{Ni}^\alpha, \quad X_{Fe}^\gamma = 1 - X_{Ni}^\gamma.
 \tag{3-20}$$

Mit den Angaben aus Gl (3-17) bis (3-20) ist es nun möglich, die Gibbsenergien (G^α und G^γ) von Ferrit und Austenit in Abhängigkeit der Konzentration X_{Ni} und bei konstanter Temperatur zu berechnen. Beispielhaft soll die Ermittlung der Phasengrenzen $\alpha/\alpha+\gamma/\gamma$ graphisch in Abb.3.4a,b bei $T=1000K$ demonstriert werden. Um die G^α - und G^γ -Kurven besser voneinander unterscheiden zu können, wurden diese in Abb.3.4a zu G'^α und G'^γ linear transformiert [21]

$$G'^\theta = G^\theta + a + bX_{Ni}^\theta,
 \tag{3-21}$$

wobei $a=42495 \text{ Jmol}^{-1}$ und $b=28346 \text{ Jmol}^{-1}$ ist.

Die beiden Faktoren a und b wurden so gewählt, dass die gemeinsame Tangente an beide Phasen α und γ horizontal durch den Ursprung verläuft. Der Faktor a entspricht dem chemischen Potential und Faktor b der Steigung bei den Gleichgewichtsmolenbrüchen der nicht transformierten $G^\theta(X_{Ni}^\theta, T)$ -Kurven. Die thermodynamischen Verhältnisse bleiben durch die Transformation unverändert, aber die Erkennbarkeit der Gleichgewichtsmolenbrüche und der gemeinsamen Tangente werden dadurch erheblich verbessert.

In Abb.3.4a sind die Gibbsenergien der beiden Phasen als Funktion des Molenbruches X_{Ni}^θ für eine Temperatur von $T=1000K$ dargestellt. Bei der graphischen Ermittlung des thermodynamischen Gleichgewichtes ergeben die Berührungspunkte der horizontalen Tangente mit den Gibbsenergiekurven G'^α und G'^γ die Gleichgewichtsmolenbrüche $X_{Ni,gg}^\alpha$ und $X_{Ni,gg}^\gamma$. Werden diese Molenbrüche mit der dazugehörigen Temperatur (hier 1000K) in das Phasendiagramm in Abb.3.4b übertragen ergeben diese dort die Löslichkeitsgrenzen.

Die mathematische Formulierung der Gleichgewichtsbedingung bzw. die Doppeltangenten-Konstruktion werden im folgenden Teil beschrieben. Berechnet werden die Phasengrenzen aus Gl. (2-31)

$$\mu_{Ni}^{\alpha} = \mu_{Ni}^{\gamma}, \quad \mu_{Fe}^{\alpha} = \mu_{Fe}^{\gamma} \quad (3-22)$$

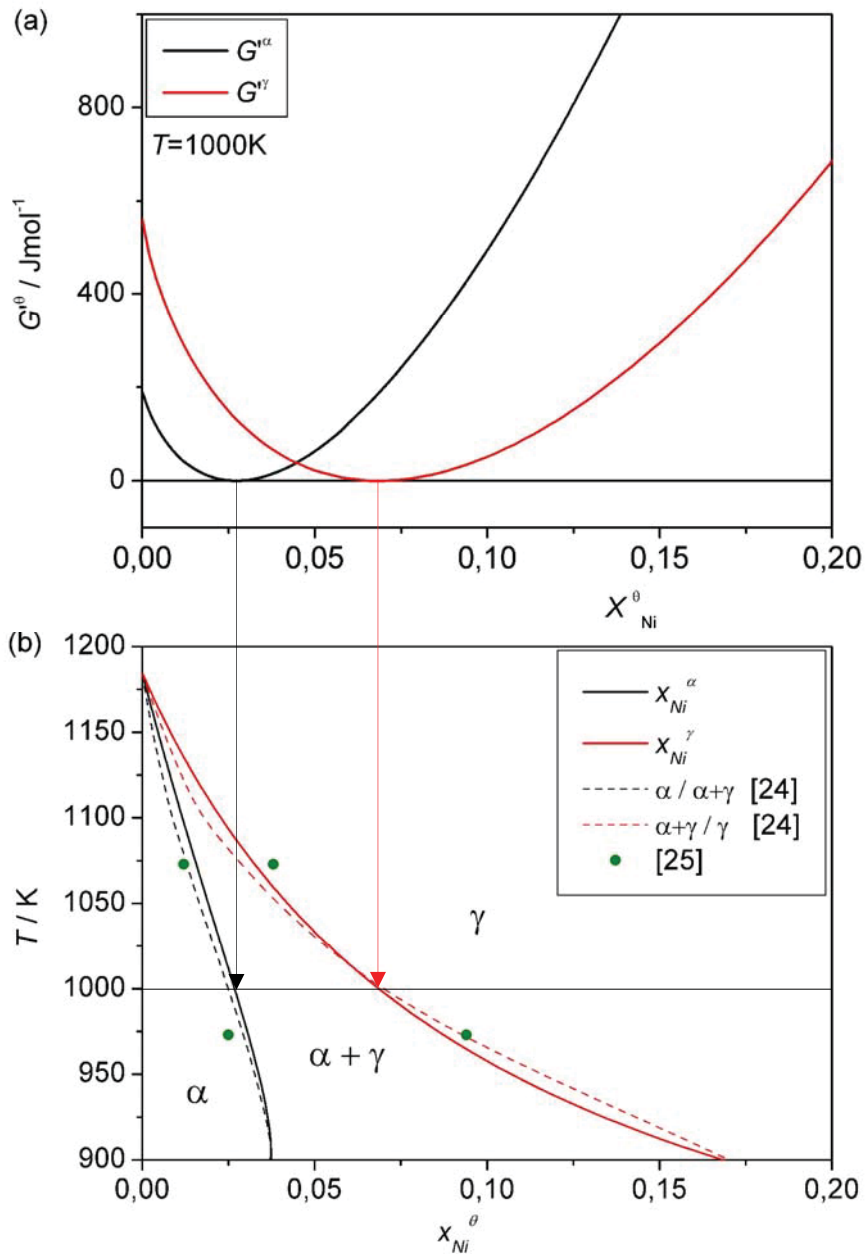


Abb.3.4: Zusammenhang von Gibbsenergiekurven und Phasendiagramm. (a) Berechnete Gibbsenergiekurven G^{α} und G^{γ} einer binären Fe-Ni Legierung. (b) Fe-Ni Phasendiagramm, unterbrochene Linien entsprechen den ThermoCalc Berechnungen.

Zum besseren Verständnis der Berechnung der chemischen Potentiale soll Abb.2.6 nochmals betrachtet werden. In dieser Abbildung ist ersichtlich, dass die Steigung

der Tangente an die $G(X)$ -Kurve der Differenz $\mu_B - \mu_A$ entspricht, da $0 \leq X_B \leq 1$. Die mathematische Form dieses Sachverhaltes für das Fe - Ni System lautet:

$$\frac{\partial G_m^\theta}{\partial X^\theta} = \mu_{Ni}^\theta - \mu_{Fe}^\theta. \quad (3-23)$$

Aus Gl. (2-28) und Gl. (3-20) folgt für das Fe - Ni System

$$G_m^\theta = (1 - X_{Ni}^\theta) \mu_{Fe}^\theta + X_{Ni}^\theta \mu_{Ni}^\theta. \quad (3-24)$$

und zusammen aus Gl. (3-23) und (3-24) ergibt sich für die chemischen Potentiale von Eisen und Nickel in der Phase θ (steht für α und γ)

$$\mu_{Fe}^\theta = G_m^\theta - X_{Ni}^\theta \frac{\partial G_m^\theta}{\partial X_{Ni}^\theta} \quad (3-25)$$

$$\mu_{Ni}^\theta = G_m^\theta + (1 - X_{Ni}^\theta) \frac{\partial G_m^\theta}{\partial X_{Ni}^\theta}. \quad (3-26)$$

Unter der Berücksichtigung der Gl. (3-25) und (3-26) und den Gleichgewichtsbedingungen aus Gl. (3-22) ergeben sich folgende nichtlineare Gleichungen

$$G_m^\alpha - X_{Ni,gg}^\alpha \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial X_{Ni,gg}^\alpha} = G_m^\gamma - X_{Ni,gg}^\gamma \frac{\partial G_m^\gamma}{\partial X_{Ni,gg}^\gamma} \quad (3-27)$$

$$G_m^\alpha + (1 - X_{Ni,gg}^\alpha) \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial X_{Ni,gg}^\alpha} = G_m^\gamma + (1 - X_{Ni,gg}^\gamma) \frac{\partial G_m^\gamma}{\partial X_{Ni,gg}^\gamma}, \quad (3-28)$$

wobei der Index *gg* das Gleichgewicht bezeichnet. Die Gleichgewichtmolenbrüche $X_{Ni,gg}^\alpha$ und $X_{Ni,gg}^\gamma$ stellen die Berührungspunkte der gemeinsamen Tangente dar (siehe Abb.3.4). Mit Hilfe der Gleichungslösungsfunktion in Maple [6] wurden diese nicht linearen Gleichungssysteme nach $X_{Ni,gg}^\alpha$ und $X_{Ni,gg}^\gamma$ für ein Temperaturintervall (1184 - 900)K gelöst. Die Ergebnisse sind im Phasendiagramm in Abb.3.4b zu sehen. Die durchgezogene rote Linie entspricht der $\gamma/\alpha+\gamma$ - und die schwarze Linie der $\alpha+\gamma/\alpha$ -Phasengrenzlinie. Die unterbrochenen Linien zeigen das mit der ThermoCalc-Datenbank [24] berechnete Phasendiagramm. Die grünen Punkte stellen experimentell ermittelte Daten von Owen und Liu [25] dar. Aus deren Anordnung in Abb.3.4b ist zu erkennen, dass die experimentell bestimmte γ/α -Umwandlung in einem größeren Temperaturbereich abläuft, als die berechnete Umwandlung. Die

Ergebnisse von [24] und [25] stimmen mit den berechneten Löslichkeitsgrenzen dieser Arbeit gut überein.

3.2.2 Eisen-Chrom-System

Die Gibbsenergien der beiden Phasen α und γ berechnen sich nach Gl. (3-15) aufbauend auf die beiden Einzelsysteme Eisen und Chrom. Die Exzess-Gibbsenergie berechnet sich für das Fe - Cr System aus

$${}^{ex}G_{Fe,Cr}^{\theta} = X_{Fe}^{\theta} X_{Cr}^{\theta} \left[{}^0L_{Fe,Cr}^{\theta} + {}^1L_{Fe,Cr}^{\theta} (1 - 2X_{Cr}^{\theta}) \right] \quad (3-29)$$

mit den Wechselwirkungsparametern

$${}^0L_{Fe,Cr}^{\alpha} = 20500 - 9.68T, \quad {}^1L_{Fe,Cr}^{\alpha} = 0; \quad (3-30)$$

$${}^0L_{Fe,Cr}^{\gamma} = 10833 - 7.477T, \quad {}^1L_{Fe,Cr}^{\gamma} = 1410.$$

Die für den magnetischen Beitrag $G_{m,mag}^{\theta}$ (siehe Gl. (3-2) bis (3-4)) zur Gibbsenergie benötigte kritische Temperatur $T_{Fe,Cr}^*$ und das magnetische Moment $B_{0;Fe,Cr}$ berechnen sich für die α -Phase mit

$$T_{Fe,Cr}^* = 1043X_{Fe}^{\alpha} - 311.5X_{Cr}^{\alpha} + X_{Fe}^{\alpha} X_{Cr}^{\alpha} \left[1650 + 550(X_{Cr}^{\alpha} - X_{Fe}^{\alpha}) \right] \quad (3-31)$$

$$B_{0;Fe,Cr} = 2.22X_{Fe}^{\alpha} - 0.008X_{Cr}^{\alpha} - 0.85X_{Fe}^{\alpha} X_{Cr}^{\alpha}$$

und für die γ -Phase mit

$$T_{Fe,Cr}^* = -201X_{Fe}^{\gamma} - 1109X_{Cr}^{\gamma} \quad (3-32)$$

$$B_{0;Fe,Cr} = -2.1X_{Fe}^{\gamma} - 2.46X_{Cr}^{\gamma}.$$

Mit diesen Daten kann die Gibbsenergie der α - und γ -Phase im Fe - Cr System in Abhängigkeit der Konzentration und der Temperatur berechnet werden. Die Berechnung der Phasengrenzen im Fe - Cr System erfolgte mit den folgenden nichtlinearen Gleichungen

$$G_m^{\alpha} - X_{Cr,gg}^{\alpha} \frac{\partial G_m^{\alpha}}{\partial X_{Cr,gg}^{\alpha}} = G_m^{\gamma} - X_{Cr,gg}^{\gamma} \frac{\partial G_m^{\gamma}}{\partial X_{Cr,gg}^{\gamma}} \quad (3-33)$$

$$G_m^\alpha + (1 - X_{Cr,gg}^\alpha) \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial X_{Cr,gg}^\alpha} = G_m^\gamma + (1 - X_{Cr,gg}^\gamma) \frac{\partial G_m^\gamma}{\partial X_{Cr,gg}^\gamma}, \quad (3-34)$$

welche ebenfalls mit dem Softwarepaket Maple [6] gelöst wurden. Die Ergebnisse der Gleichungen (3-33) und (3-34) entsprechen den Gleichgewichtsmolenbrüchen $X_{Cr,gg}^\alpha$ und $X_{Cr,gg}^\gamma$ und sind in Abb.3.5 für ein Temperaturintervall von (1700-1100)K zu sehen. Die schwarze Phasengrenzlinie stellt die $\alpha/\alpha+\gamma$ und die rote Linie die $\alpha+\gamma/\gamma$ Phasengrenze dar. Die unterbrochenen Löslichkeitslinien zeigen die ThermoCalc-Berechnungen [26], sie stimmen sehr gut mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein.

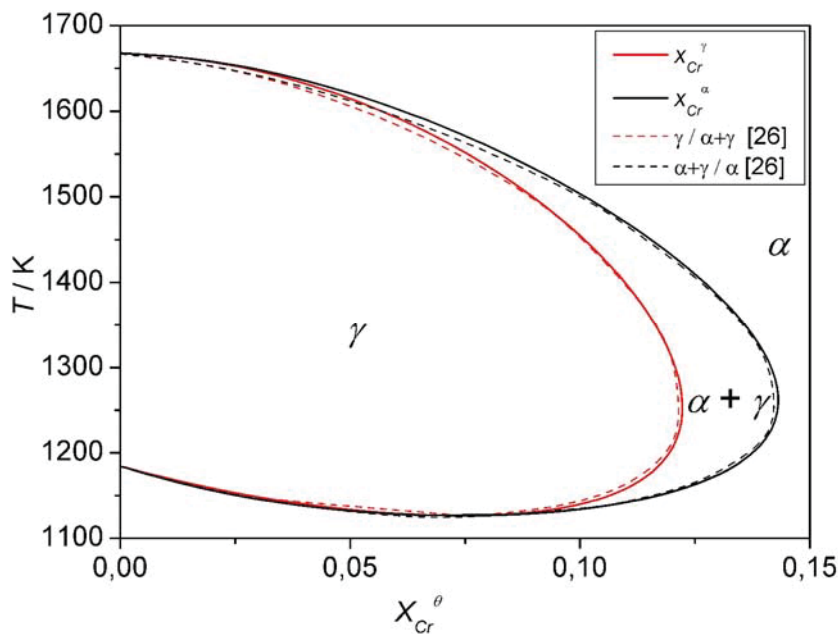


Abb.3.5: $\gamma/\alpha+\gamma/\alpha$ Phasengrenzen im Fe - Cr System, unterbrochene Linien entsprechen den ThermoCalc Berechnungen.

3.2.3 Eisen-Chrom-Nickel-System

In einem Dreikomponentensystem berechnet sich die Gibbsenergie der vorhandenen Phasen ebenfalls nach Gl. (3-15). Zur Berechnung der Exzess-Gibbsenergie werden zusätzlich zu den bereits angeführten Wechselwirkungsparameter aus Gl. (3-17) und (3-30) auch jene benötigt, welche die Wechselwirkungen zwischen Ni-Cr und Fe-Cr-Ni beschreiben. Die ${}^{ex}G_m^\theta$ der Phase θ berechnet sich für das hier behandelte Dreistoffsystem folgendermaßen:

$${}^{ex}G_{Fe,Cr,Ni}^\theta = {}^{ex}G_{Fe,Cr}^\theta + {}^{ex}G_{Fe,Ni}^\theta + X_{Cr}^\theta X_{Ni}^\theta \left[{}^0L_{Cr,Ni}^\theta + {}^1L_{Cr,Ni}^\theta (X_{Cr}^\theta - X_{Ni}^\theta) \right] + X_{Fe}^\theta X_{Cr}^\theta X_{Ni}^\theta \left[{}^0L_{Fe,Cr,Ni}^\theta \right] \quad (3-35)$$

mit den zusätzlichen Wechselwirkungsparametern

$$\begin{aligned} {}^0L_{Cr,Ni}^\alpha &= 21310 - 13.6585T, & {}^1L_{Cr,Ni}^\alpha &= 25800 - 7.8927T, \\ {}^0L_{Fe,Cr,Ni}^\alpha &= 1390; \end{aligned} \quad (3-36)$$

$$\begin{aligned} {}^0L_{Cr,Ni}^\gamma &= 8347 - 12.1038T, & {}^1L_{Cr,Ni}^\gamma &= 29895 - 16.3838T, \\ {}^0L_{Fe,Cr,Ni}^\gamma &= 1618. \end{aligned}$$

Aus den Gleichungen (3-2) bis (3-4) ist zu erkennen, dass sich $G_{m,mag}^\theta$ aus Polynomen 25'ten Grades berechnet. Diese Polynomsfunktionen enthalten auch die kritische Temperatur, welche von den Molenbrüchen X_{Fe} , X_{Cr} , X_{Ni} beeinflusst wird. Aufgrund dieser komplexen mathematischen Funktionen kann es sein, dass der Gleichungslöser des Maple-Softwarepakets keine Lösungen für die Gleichgewichtsmolenbrüche findet. Daher wurde zur Berechnung der Gibbsenergie und letztendlich zur Bestimmung der Phasengrenzen lediglich der magnetische Beitrag in der α -Phase, $G_{m,mag}^\alpha$, berücksichtigt. Im eisenreichen Bereich ist der Beitrag $G_{m,mag}^\gamma$ zur Gibbsenergie ohnehin sehr gering und beeinflusst damit die Phasengrenzen nur minimal.

Die kritische Temperatur $T_{Fe,Cr,Ni}^*$ und das magnetische Moment $B_{0;Fe,Cr,Ni}$ berechnen sich für die α -Phase mit

$$\begin{aligned} T_{Fe,Cr,Ni}^* &= 1043X_{Fe}^\alpha - 311.5X_{Cr}^\alpha + 575X_{Ni}^\alpha + X_{Fe}^\alpha X_{Cr}^\alpha [1650 \\ &\quad + 550(X_{Cr}^\alpha - X_{Fe}^\alpha)] + X_{Cr}^\alpha X_{Ni}^\alpha [2373 + 617(X_{Cr}^\alpha - X_{Ni}^\alpha)] \end{aligned} \quad (3-37)$$

$$B_{0;Fe,Cr,Ni} = 2.22X_{Fe}^\alpha - 0.008X_{Cr}^\alpha - 0.85X_{Fe}^\alpha X_{Cr}^\alpha + 0.85X_{Ni}^\alpha + 4X_{Cr}^\alpha X_{Ni}^\alpha.$$

Die Phasengrenzen im Dreistoffsystem ergeben sich aus den folgenden Gleichgewichtsbedingungen:

$$\mu_{Fe}^\alpha = \mu_{Fe}^\gamma, \quad \mu_{Ni}^\alpha = \mu_{Ni}^\gamma, \quad \mu_{Cr}^\alpha = \mu_{Cr}^\gamma. \quad (3-38)$$

Der Zusammenhang der Molenbrüche lautet:

$$X_{Fe}^\alpha = 1 - X_{Cr}^\alpha - X_{Ni}^\alpha, \quad X_{Fe}^\gamma = 1 - X_{Cr}^\gamma - X_{Ni}^\gamma. \quad (3-39)$$

Damit ergeben sich für das Gleichgewicht nach [27] folgende Gleichungen:

$$G_m^\alpha - X_{Ni,gg}^\alpha \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial X_{Ni,gg}^\alpha} - X_{Cr,gg}^\alpha \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial X_{Cr,gg}^\alpha} = G_m^\gamma - X_{Ni,gg}^\gamma \frac{\partial G_m^\gamma}{\partial X_{Ni,gg}^\gamma} - X_{Cr,gg}^\gamma \frac{\partial G_m^\gamma}{\partial X_{Cr,gg}^\gamma} \quad (3-40)$$

$$G_m^\alpha - X_{Ni,gg}^\alpha \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial X_{Ni,gg}^\alpha} + (1 - X_{Cr,gg}^\alpha) \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial X_{Cr,gg}^\alpha} = G_m^\gamma - X_{Ni,gg}^\gamma \frac{\partial G_m^\gamma}{\partial X_{Ni,gg}^\gamma} + (1 - X_{Cr,gg}^\gamma) \frac{\partial G_m^\gamma}{\partial X_{Cr,gg}^\gamma} \quad (3-41)$$

$$G_m^\alpha + (1 - X_{Ni,gg}^\alpha) \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial X_{Ni,gg}^\alpha} - X_{Cr,gg}^\alpha \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial X_{Cr,gg}^\alpha} = G_m^\gamma + (1 - X_{Ni,gg}^\gamma) \frac{\partial G_m^\gamma}{\partial X_{Ni,gg}^\gamma} - X_{Cr,gg}^\gamma \frac{\partial G_m^\gamma}{\partial X_{Cr,gg}^\gamma} \quad (3-42)$$

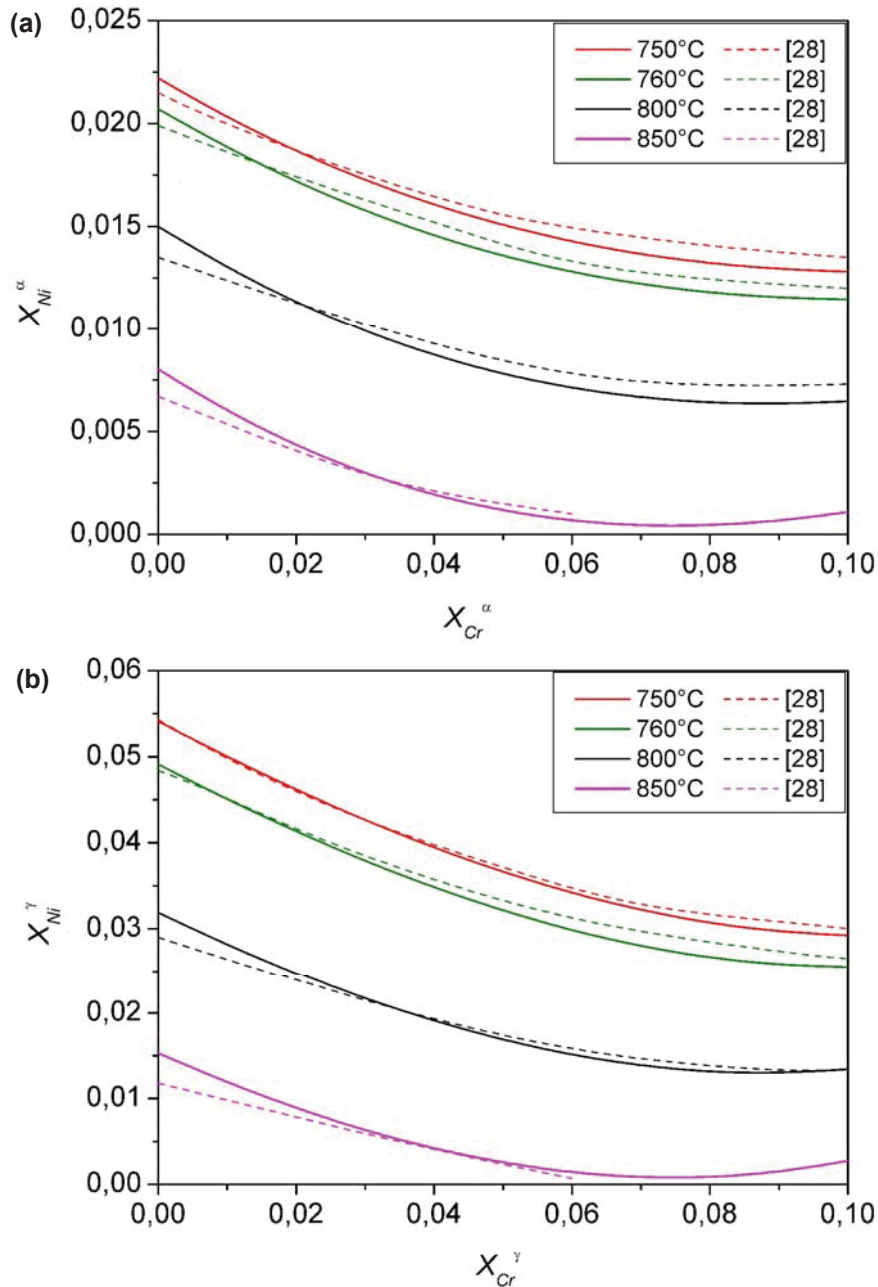


Abb.3.6: Phasengrenzen im eisenreicheren Bereich für das Fe-Cr-Ni System bei unterschiedlichen Temperaturen. **(a)** $\alpha/\alpha+\gamma$ - **(b)** $\alpha+\gamma/\gamma$ -Phasengrenzen. Unterbrochene Linien entsprechen den ThermoCalc Berechnungen.

Für die Berechnung der vier Gleichgewichtsmolenbrüche stehen nur drei Gleichungen zur Verfügung. Deshalb wurde ein Gleichgewichtsmolenbruch dem Berechnungsprogramm vorgegeben und mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingungen aus den Gl. (3-40) bis (3-42) die Phasengrenzen berechnet. Den mit Maple programmierten Gibbsenergieminimierer zur Berechnung der Phasengrenzen im Fe - Cr - Ni System ist im Anhang A beigefügt. Das Programm soll einen Überblick über den programmiertechnischen Aufwand geben. Die Erstellung des Programmcodes erfolgte mit Hilfe der Arbeit von Gamsjäger [3].

Wie in Kap.2.3 beschrieben werden ternäre Phasendiagramme im isothermen Schnitt dargestellt. In Abb.3.6a sind die berechneten $\alpha/\alpha+\gamma$ - und in Abb.3.6b die $\alpha+\gamma/\gamma$ -Phasengrenzlinien in Abhängigkeit der Molenbrüche X_{Cr}^0 , X_{Ni}^0 für einige Temperaturen dargestellt. Die durchgezogenen Linien zeigen die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen. Die unterbrochenen Linien stellen wiederum die mit Hilfe der ThermoCalc-Datenbank bestimmten Löslichkeitsgrenzen dar. Für 850°C konnten mit der ThermoCalc-Datenbank für $X_{Cr}^0 > 0.06$ keine Phasengrenzen gefunden werden.

4 Einflussgrößen auf die γ/α -Umwandlung

Um die Mikrostruktur von Stählen zu verändern, werden sie einer Wärmebehandlung im Austenitgebiet unterzogen. Das aus dem Austenit entstehende Umwandlungsgefüge hängt somit im großen Ausmaß von der thermischen Vorbehandlung, aber auch von der chemischen Zusammensetzung ab. In diesem Kapitel werden die Einflussparameter auf die γ/α -Umwandlung näher betrachtet. Dazu zählen die Austenitkorngröße bzw. der Austenitisierungsgrad und die chemische Zusammensetzung. Der Einfluss von plastischer Deformation und von Mikrolegierungselementen auf den Gefügebildungsprozess wurde nicht berücksichtigt.

4.1 Chemische Zusammensetzung

In Kap. 3 war bereits zu sehen, dass die Existenz von Phasen in erster Linie von der chemischen Zusammensetzung abhängt. Die Mischkristallbildung mit Eisen erfolgt nach den bekannten Gesetzmäßigkeiten (Hume Rothery Regeln). Anhand der atomaren Anordnung unterscheidet man zwischen zwei Arten von Mischkristallen, nämlich den interstitiellen und den substitutionellen. Abb.4.1 zeigt, dass Substitutionselemente einen wesentlich geringeren Diffusionskoeffizienten besitzen als interstitiell gelöste Atome, besonders bei tiefen Temperaturen. Daher laufen diffusionsgesteuerte Umwandlungen mit substitutionellen Legierungselementen wesentlich langsamer ab, als solche, die von der Diffusion interstitieller Komponenten abhängen.

Legierungselemente beeinflussen die γ/α -Umwandlung auf unterschiedliche Art und Weise, wobei man zwei Hauptgruppen unterscheidet. Zur ersten Gruppe gehören Elemente, welche das γ -Gebiet erweitern, z.B. Ni, Cu. Nickel bewirkt bereits ab geringen Mengen in Eisen (siehe Kap. 3.2.1) eine Stabilisierung des γ -Gebietes zu Temperaturen unterhalb 912°C. Die Löslichkeit von Ni in γ -Eisen ist unbegrenzt, in α -Eisen hingegen nicht. Zur zweiten Gruppe gehören Elemente, die zu einer Einschnürung des γ -Gebietes führen, z.B. Cr, W, V, Ti. Die Löslichkeit von Cr im α -Eisen ist unbegrenzt, in γ -Eisen beträgt die maximale Löslichkeit ~12 at% (Atomprozent), siehe dazu Kap.3.2.2. Chrom führt zwar im Fe - Cr System zu einer Einschnürung des Austenitgebietes, im Fe - Cr - Ni System hingegen stabilisiert Cr das γ -Eisen.

Der γ/α -Umwandlung wird nicht nur von den Anteilen an Legierungselementen, sondern auch von deren Verteilung in der Eisenmatrix beeinflusst. Lokale Konzentrationsunterschiede der Legierungselemente sollten in einphasigen Gefügen unbedingt vermieden werden und sind gegebenenfalls durch eine Homogenisierungsglühung auszugleichen.

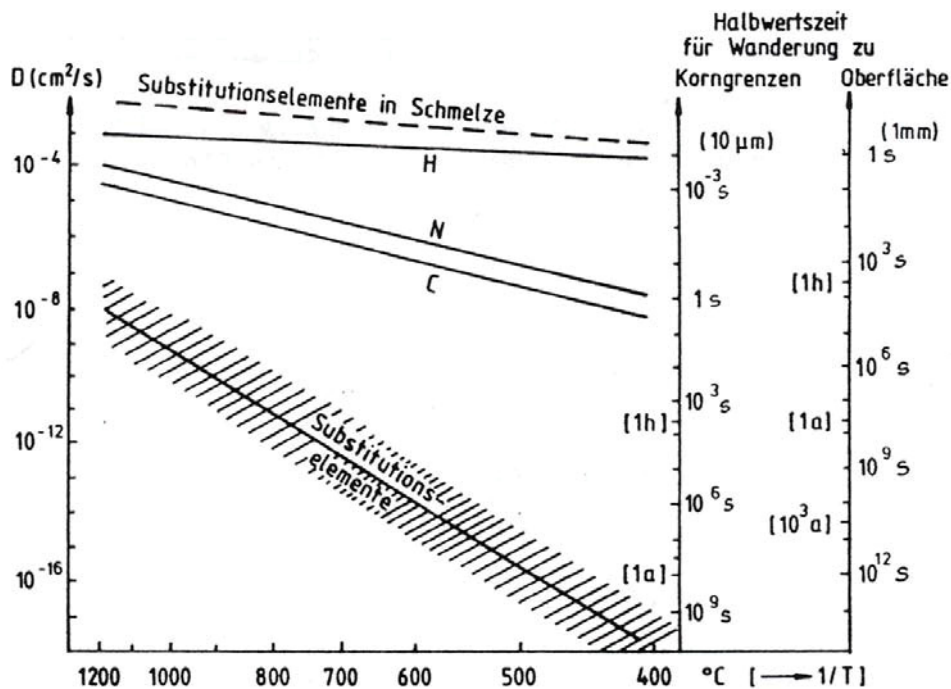


Abb.4.1: Diffusivität interstitieller und substitutioneller Elemente in Ferrit [29].

4.2 Austenitkorngröße

Die Austenitkorngröße ist der wichtigste Parameter zur Beschreibung des Austenitisierungszustandes. Beeinflusst wird sie durch die chemische Zusammensetzung, die Austenitisierungstemperatur und -dauer, die Erwärmungsgeschwindigkeit und das Ausgangsgefüge.

Die Bildung des Austenits erfolgt durch Keimbildung und Keimwachstum, wobei heterogene Keimbildung thermodynamisch begünstigt ist. In technisch homogenen Legierungen stellen daher vor allem die Korngrenzen und nichtmetallische Einschlüsse die Keimbildungsplätze dar. Somit dienen in erster Linie für die α/γ -Umwandlung die Ferritkorngrenzen und für die γ/α -Umwandlung die Austenitkorngrenzen als Keimbildungsplätze. Es zeigt sich, dass grobkörniges Austenitgefüge, das nur relativ wenig Korngrenzenfläche als Keimbildungsstellen zur

Verfügung stellt, wesentlich umwandlungsträger ist als feinkörniges [30]. Dadurch wird die γ/α -Umwandlung verzögert und verschiebt sich zu geringeren Temperaturen [31]. Deshalb werden Umwandlungsverhalten und -gefüge durch die Austenitkorngröße zu Umwandlungsbeginn maßgeblich beeinflusst.

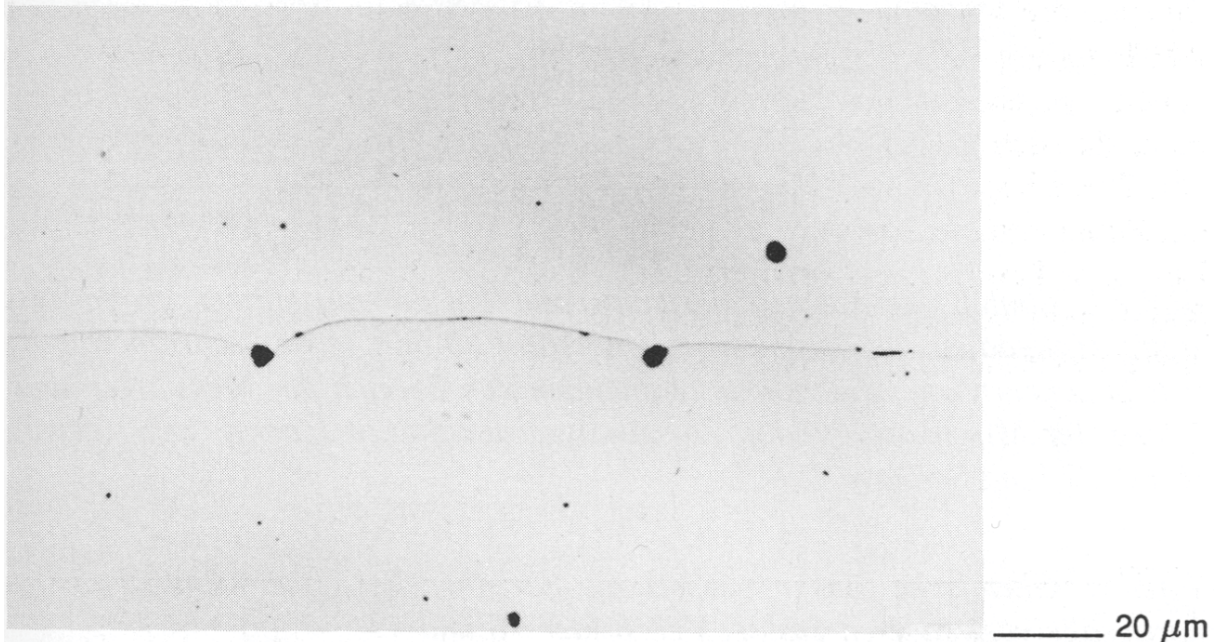


Abb.4.2: Korngrenze in einer Modelllegierung, die von Einschlüssen (schwarze Teilchen) in ihrer Bewegung behindert ist [32].

Eine Vergrößerung des Korns wird durch eine zunehmende Austenitisierungstemperatur bzw. -dauer und durch eine abnehmende Erhitzungs- bzw. Abkühlgeschwindigkeit verursacht. Eine homogene Vergrößerung der Austenitkörner erfolgt vor allem dann, wenn keine Hindernisse im Material vorhanden sind. Befinden sich feinste Ausscheidungen im Stahl, bedingt durch Mikrolegierungselemente, führt dies zu einer gewünschten Behinderung des Austenitkornwachstums. Eine wichtige Größe stellt dabei der Dispersionsgrad f/r dar, wobei f den Volumenanteil und r den Radius der Ausscheidungen beschreibt. Besonders kornwachstumshemmend wirken sich kleine Teilchen aus. Bei Kontakt dieser kleinen Teilchen mit den Korngrenzen, wirkt eine rücktreibende Kraft („Zener-Kraft“) auf die Korngrenzen, weil an der Kontaktstelle Korngrenzenfläche eingespart wird. Übersteigt die treibende Kraft zur Kornvergrößerung die Zener-Kraft, führt das zu einem sprunghaften Kornwachstum. Die Korngrenzen könnten solange wandern, bis sie wieder auf Teilchen treffen und dadurch am Wandern abermals behindert werden.

In ähnlicher Weise wirken sich nichtmetallische Einschlüsse, die im γ -Gebiet nicht gelöst sind, auf das Kornwachstumsverhalten aus. Diese Einschlüsse (μm -Bereich) sind wesentlich größer als die zuvor genannten Ausscheidungen (nm-Bereich). Aufgrund ihrer größeren Abmessungen und der ungleichmäßigen Verteilung führen die nichtmetallischen Einschlüsse zu einer negativen Beeinflussung des Kornwachstums. Ein Beispiel für das Festhalten von Korngrenzen an Einschlüssen ist in Abb.4.2 zu sehen. Derartig unterschiedlich große nichtmetallischen Einschlüsse können zu einem unkontrollierten und inhomogenen Wachstum der Austenitkörner führen.

5 Experimentelles

5.1 Probenmaterial

Das Rohmaterial für die Dilatometermessungen und zur Austenitkorngrößenbestimmung lag in Form von 4 Stäben (Länge ca. 250mm, Durchmesser ca. 8mm) vor. Die chemische Zusammensetzung des Rohmaterials ist in Tab.5.1a zusammengefasst.

Tab.5.1a: Chemische Zusammensetzung, Angaben in Masseprozent.

Element	C	Cr	Ni	Fe
Rohmaterial	0.0105	0.30	1.79	Rest
entkohltes Material	0.0036	0.30	1.79	Rest

Die in Tab.5.1a angegebenen Legierungsgehalte von Masseprozent werden mit folgender Gleichung in den Molenbruch umgerechnet:

$$X_{Fe,Cr,Ni} = \frac{\frac{w_{Fe,Cr,Ni}}{M_{Fe,Cr,Ni}}}{\frac{w_{Fe}}{M_{Fe}} + \frac{w_{Cr}}{M_{Cr}} + \frac{w_{Ni}}{M_{Ni}}}, \quad (5-1)$$

wobei w die Massenbrüche und M die Molmassen der jeweiligen Komponente darstellen. Das Ergebnis dieser Umrechnung ist in Tab.5.1b zu sehen. Für die Umrechnung wurde der Kohlenstoff nicht berücksichtigt.

Tab.5.1b: Molenbrüche der einzelnen Komponenten.

	Cr	Ni	Fe
Massenbruch w	0.003	0.0179	0.9791
Molmasse M [g/mol]	51.996	58.693	55.854
Molenbruch X	0.0032	0.0171	0.9797

In dieser Arbeit wird die Auswirkung der substitutionellen Diffusion von Cr und Ni auf die γ/α -Umwandlungskinetik berücksichtigt. Der Einfluss von interstitieller C-Diffusion auf die γ/α -Umwandlung soll daher minimiert werden. Aus diesem Grund wurde der Kohlenstoffgehalt des Ausgangsmaterials durch eine Entkohlungsglühung abgesenkt. Um bei der Entkohlungsglühung einerseits die Glühdauer und

andererseits die Glühtemperatur zu begrenzen, wurde der Diffusionsweg verkürzt. Deshalb, und wegen der über den Querschnitt einheitlicheren Temperaturverteilung, wurden für die Dilatometermessungen zylindrische Hohlproben mit folgenden Abmessungen gefertigt:

- Länge: 10 mm
- Außendurchmesser: 4 mm
- Innendurchmesser: 3 mm

Die Wandstärke wurde mit der Austenitkorngröße abgestimmt, um eine statistisch aussagekräftige Anzahl an Austenitkörnern im Volumen der Hohlproben gewährleisten zu können.

Die Parameter der Entkohlungsglühung sind in Tab.5.2 zusammengefasst. Die chemische Zusammensetzung der entkohlten Proben ist aus Tab.5.1a zu entnehmen. Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurden Späne des Ausgangsmaterials (Dicke der Späne entspricht ca. Wandstärke der Dilatometerproben) verwendet. Diese wurden gleichzeitig mit den Hohlproben der Entkohlungsglühung unterzogen. Die Bestimmung der Cr- und Ni-Gehalte erfolgte mit Hilfe einer ICP-OES Analyse (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry), die Bestimmung des C-Gehalts mittels CS-mat 6250 Analysegerät der Firma Stöhlein. Beide Analysen wurden von der Firma TÜV NORD Czech [33] durchgeführt.

Tab.5.2: Daten der Entkohlungsglühung (der Ofen wurde elektrisch beheizt).

Parameter	Daten
Glühzeit	10 Tage
Glühtemperatur	650°C
Atmosphäre	H ₂ : 2%
	H ₂ O: 3%
	Ar : Rest

Die Austenitkorngrößenbestimmung erfolgte am Rohmaterial, d.h. an nicht entkohlten Vollzylinderproben ($l=10\text{mm}$, $\varnothing=4\text{mm}$), denn die dafür erforderliche Probenpräparation konnte an den Hohlproben nicht durchgeführt werden. Bezüglich der Präparation der Proben für die Austenitkorngrößenbestimmung sei auf den Anhang B verwiesen. Zusammenfassend ist in Abb.5.1 eine Übersicht der

Probenherstellroute für die Dilatometermessungen und zur Austenitkorngrößenbestimmung dargestellt.

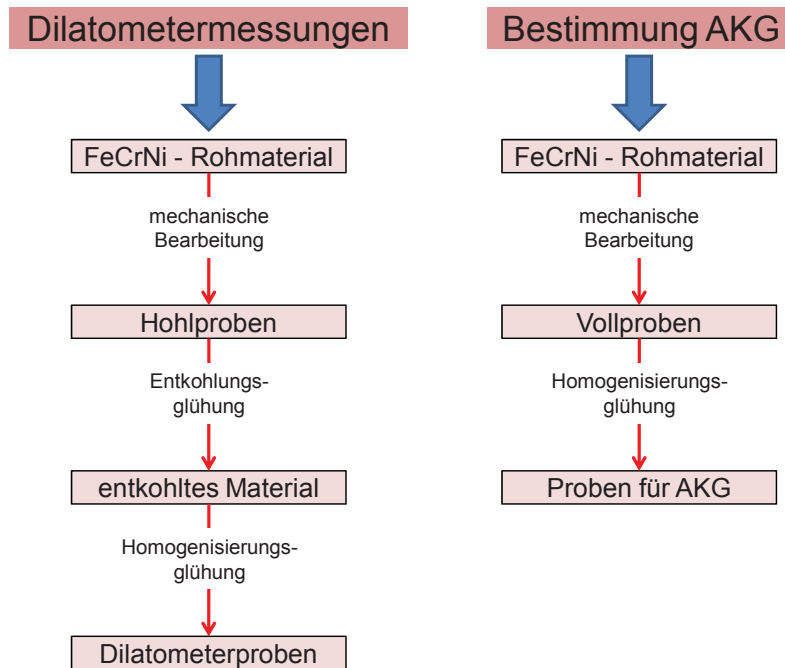


Abb.5.1: Übersicht der Herstellroute der Dilatometerproben und der Proben für die Austenitkorngrößen (AKG)- Bestimmung.

5.2 Dilatometer

In dieser Arbeit wurde zur experimentellen Ermittlung der γ/α -Umwandlungskinetik und zur Bestimmung der Austenitkorngrößen (Kap. 5.4.1.1) das Abschreckdilatometer DIL805A der Firma Baehr Thermoanalyse GmbH [34] verwendet.

Mit dem Dilatometer ist es möglich die thermische Ausdehnung (in einer Dimension) von Materialien in Abhängigkeit der Temperatur zu messen. In Abb.5.2 ist die Messanordnung zur experimentellen Ermittlung der Umwandlungskinetik abgebildet. Die Probe ist im Dilatometer zwischen zwei Schubstangen eingespannt, wobei die notwendige Einspannkraft von einer vorgespannten Feder zur Verfügung gestellt wird. Alle Dilatometerproben wurden vor Einbau in das Dilatometer planparallel geschliffen und entgratet, um eine entsprechende Fixierung zwischen den Schubstangen zu gewährleisten. Zur Bestimmung der Ausdehnung wurde das sogenannte Alpha-Messsystem, das für eine hochgenaue Ausdehnungsmessung dient, verwendet. Das Heizen der Proben erfolgte induktiv mit einer Hochfrequenz-Induktionsspule. Für die Temperaturmessung und -steuerung wurden Pt-Pt/Rh Thermolemente von Typ S mit $\varnothing=0.1\text{mm}$ benutzt. Das Thermolement wurde

mittels eines Punktschweißgerätes der Firma Baehr Thermoanalyse GmbH [34] (Stromstärke: 4, Zeit: 4) an der Mantelfläche der Probe befestigt.

Die Schubstangen dienen einerseits zur Positionierung der Probe in der Heizspule und andererseits als Messaufnehmer für die Längenänderung. Sie werden zwar nicht induktiv beheizt, aber durch Wärmeleitung an den Kontaktstellen zur Probe erwärmt. Dieses inhomogene Temperaturprofil entlang der Längsachse der Schubstangen, trägt aufgrund der thermischen Ausdehnung zur gemessenen Längenänderung bei. Um diesen Beitrag zu minimieren wurden Schubstangen aus Quarz für die Aufnahme der Längenänderung verwendet, da Quarz (mit $\alpha=0.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) eine geringe thermische Ausdehnung besitzt. Für die Dilatometerversuche wurde der Druck in der Probenkammer auf $<5.0 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ abgesenkt, um die Oberflächenoxidation der Probe zu verringern.

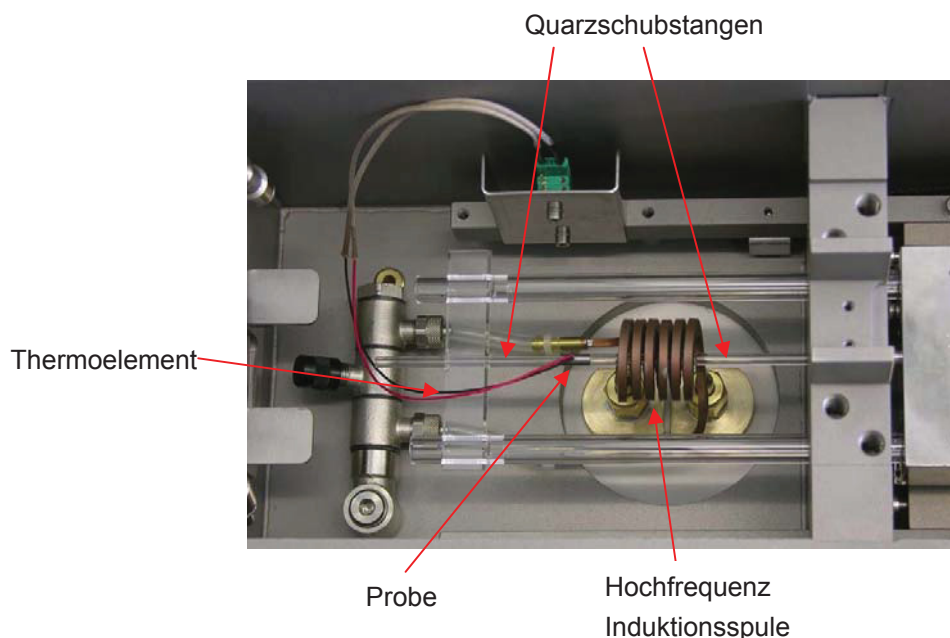


Abb.5.2: Messanordnung im Dilatometer [35].

Mit dem Dilatometer können Phasenumwandlungen sehr gut bestimmt werden. Dazu sollen nun einige grundlegende Überlegungen angestellt werden.

In Abb.5.3 ist die Längenänderung Δl als Funktion der Temperatur ϑ für Reineisen dargestellt. Wird eine Probe aus reinem Fe erwärmt, vergrößert sich der Gitterabstand der Atome in der Elementarzelle, d.h. die Eisenprobe dehnt sich aus. Daher ist die Steigung im Bereich des α -Eisens positiv, wobei aufgrund der Massenerhaltung die Dichte abnehmen muss. Erreicht die Temperatur 912°C , wandelt die kubischraumzentrierte (krz) in die kubischflächenzentrierte (kfz)

Elementarzelle um. Die kfz- besitzt gegenüber der krz- Elementarzelle (EZ) des α -Eisens eine höhere Packungsdichte (PD). Deshalb ist die Dichte von γ -Eisen bei 912°C größer als im α -Eisen.

Zum Vergleich:

$$PD_{krz} = \frac{V_{\text{Atome}}}{V_{krz-EZ}} \cong 68\%$$

(5-2)

$$PD_{kfz} = \frac{V_{\text{Atome}}}{V_{kfz-EZ}} \cong 74\%.$$

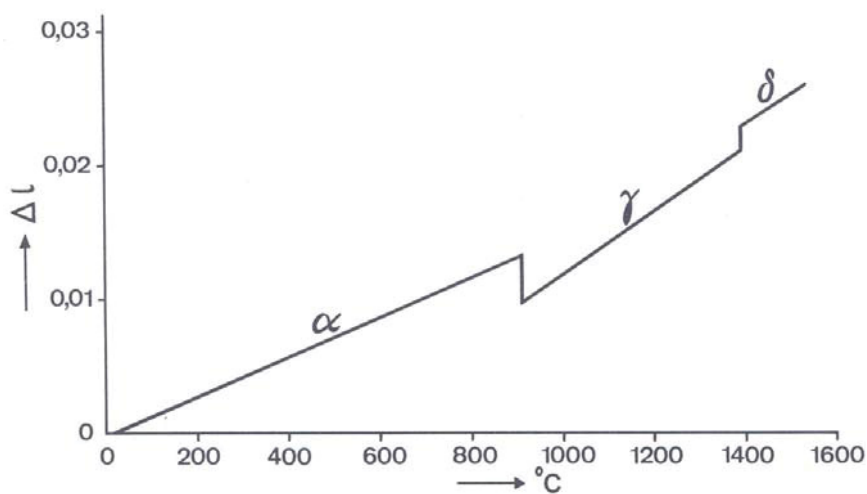


Abb.5.3: Dilatometerkurve für reines Eisen [32].

Da die α/γ -Phasenumwandlung in reinem Eisen idealerweise bei einer konstanten Temperatur stattfindet, kommt es zu einer sprunghaften Dichte- bzw. Volumsänderung. Dieses Phänomen ist in Abb.5.3 einerseits bei 912°C ($\alpha \rightarrow \gamma$) und andererseits bei 1394°C ($\gamma \rightarrow \delta$) zu sehen. An den Steigungen der α -, γ - und δ -Geraden ist zu erkennen, dass der mittlere Ausdehnungskoeffizient in allen drei Phasen unterschiedlich ist. Es soll hier auch erwähnt werden, dass die sprunghafte Änderung des Volumens bei konstanter Temperatur nur bei entsprechenden Reinelementen auftritt. Bei der in dieser Arbeit untersuchten Legierung erfolgt die Dichteänderung in einem Temperaturintervall (siehe Kap.3).

Das Dilatometer erfasst aufgrund der Anordnung seiner Messaufnehmer lediglich eine Längenänderung und keine Volumenänderung. Daher wird für die Auswertung der Dilatometerdaten vorausgesetzt, dass das Material keine Textur besitzt und die

Ausdehnung/Kontraktion isotrop erfolgt. Für kleine Volumenänderungen besteht zwischen Längen- und Volumsänderung folgender Zusammenhang:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta V}{V_0} \quad (5-3)$$

wobei l_0 der Anfangslänge, Δl der gemessenen Dilatation, V_0 dem Anfangsvolumen und ΔV der Volumsänderung entsprechen.

5.2.1 Auswertung der Dilatometerkurven

Die Auswertung der gemessenen Dilatometerkurven erfolgt mit dem Hebelgesetz. Damit ist es möglich die umgewandelte Menge an Ferrit (α -Phase) in Abhängigkeit der Temperatur und der Zeit zu bestimmen.

Die auftretende γ/α -Phasenumwandlung kann mit dem Dilatometer, aufgrund des zuvor besprochenen Dichteunterschiedes der α - und γ -Phase, ermittelt werden. Dieser Dichteunterschied bewirkt während der Phasenumwandlung eine Längenänderung, welche unterschiedlich zur normalen thermischen Ausdehnung einer einzigen Phase verläuft (siehe Abb.5.4). Durch die Bildung der neuen Phase resultiert eine Längenänderung, die proportional zur Volumsfraktion dieser Phase ist.

Das Hebelgesetz lässt sich besonders anschaulich an einer kontinuierlichen Abkühlkurve erklären. Um es anwenden zu können, müssen die thermischen Ausdehnungsgeraden der α - und γ -Phase extrapoliert werden (siehe Abb.5.4). Die Voraussetzung für die korrekte Extrapolation ist, dass die thermischen Ausdehnungsgeraden in den Einphasengebieten perfekt linear sind. Andernfalls kann die Auswertung, d.h. der berechnete Volumsanteil an Ferrit ξ , erheblich verfälscht werden. Die durchgezogene Linie stellt die mit dem Dilatometer gemessene Längenänderung in Abhängigkeit der Zeit dar. Die beiden punktierten Geraden zeigen die extrapolierten Daten an.

Der zu jedem Zeitpunkt bzw. bei jeder Temperatur vorliegende Volumsanteil an Ferrit ξ berechnet sich folgendermaßen

$$\xi = \frac{\Delta l - \Delta l_{ep}^{\gamma}}{\Delta l_{ep}^{\alpha} - \Delta l_{ep}^{\gamma}} \quad (5-4a)$$

wobei Δl_{ep}^{α} und Δl_{ep}^{γ} den extrapolierten Dilatationen der α - und γ -Phase entsprechen und Δl die gemessene Längenänderung darstellt.

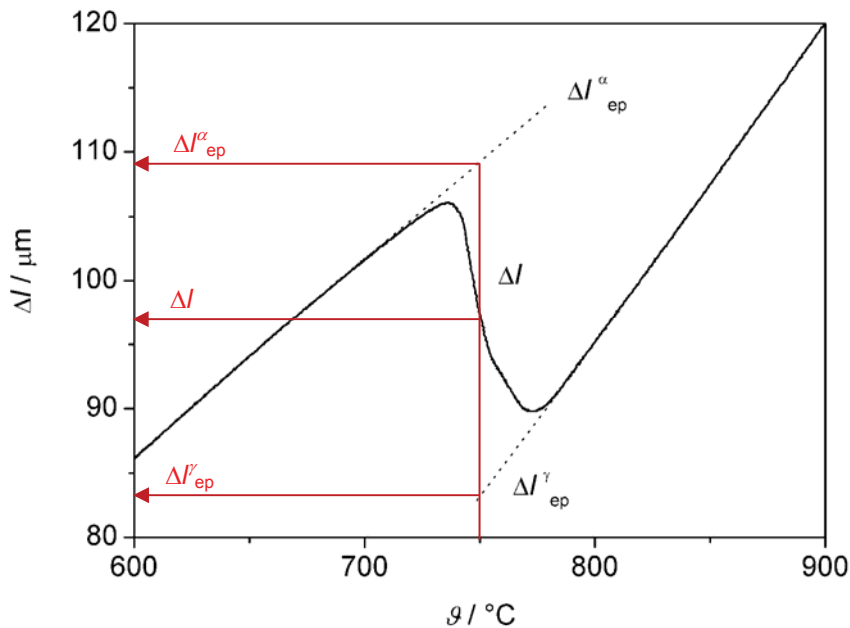


Abb.5.4: Kontinuierliche Dilatationskurve bei einer Abkühlung, Kühlrate 0.1 K/s.

Beispielhaft soll die Auswertung der Dilatometerkurve in Abb.5.4 bei 750°C mit Gl. (5-4a) demonstriert werden:

$$\Delta l = 97 \mu\text{m}, \quad \Delta l_{ep}^{\alpha} = 109 \mu\text{m}, \quad \Delta l_{ep}^{\gamma} = 83 \mu\text{m};$$

$$\xi(\theta = 750^{\circ}\text{C}) = \frac{\Delta l - \Delta l_{ep}^{\gamma}}{\Delta l_{ep}^{\alpha} - \Delta l_{ep}^{\gamma}} = \frac{97 - 83}{109 - 83} = 53.8\% . \quad (5-4b)$$

Demnach haben bei 750°C bereits 53.8% Austenit in Ferrit umgewandelt.

Erfolgt die Umwandlung nicht kontinuierlich sondern isotherm, ändert sich an der Auswertung gegenüber der kontinuierlichen Kurve nichts. Die Volumsfraktion Ferrit berechnet sich für isotherme Umwandlungen ebenfalls mit Gl. (5-4a).

5.2.2 Identifizierung der para-/ferromagnetischen Umwandlung

Neben der Längenänderung und der Temperatur wurde auch die relative Generatorleistung des Dilatometers aufgezeichnet.

Ferromagnetisches Material (Ferrit bei $T < T_C$) lässt sich verhältnismäßig leichter erwärmen als paramagnetisches Material (Austenit oder Ferrit bei $T > T_C$). Daher ergibt sich in einem bestimmten Temperaturbereich ein ausgeprägter Sprung in der Leistungskurve. Dieser Sprung markiert den Bereich, in dem die Probe vom paramagnetischen in den ferromagnetischen Zustand, oder umgekehrt, übergeht.

Zur Veranschaulichung ist in Abb.5.5 eine derartige Leistungskurve für einen Aufheizvorgang dargestellt.

Die geglättete Kurve soll zur besseren Erkennbarkeit des magnetischen Umwandlungsbereichs dienen. Der nach Gl. (3-37) berechnete Curiepunkt dieser Legierungszusammensetzung (siehe Tab.5.1) beträgt $\vartheta_C=761^\circ\text{C}$ und stimmt mit dem Sprung in der gemessenen Leistungskurve überein. Der Leistungssprung zwischen 800°C bis 850°C ist auf die α/γ -Umwandlung zurückzuführen.

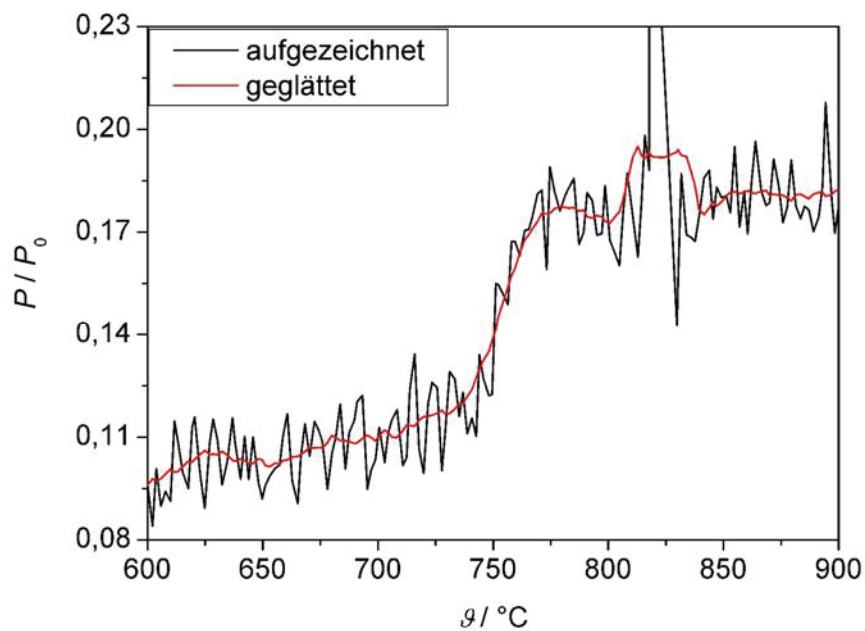


Abb.5.5: Generatorleistung in Abhängigkeit der Temperatur, während des Aufheizens einer entkohlten Fe - Cr - Ni Probe aufgenommen. Der Sprung in der Leistungskurve deckt sich mit der berechneten $\vartheta_C=761^\circ\text{C}$.

5.3 Wärmebehandlungen

5.3.1 Homogenisierungsglühung

Die Homogenisierungsglühung soll dazu dienen, die inhomogene Verteilung der Legierungselemente zu beseitigen. Diese Wärmebehandlung (WBH) wurde an den entkohlten Hohlproben für die Dilatometermessungen und an den nichtentkohlten Vollproben für die Austenitkorngrößenbestimmung durchgeführt. Die Parameter der angewendeten Glühung sind in Abb.5.6 dargestellt.

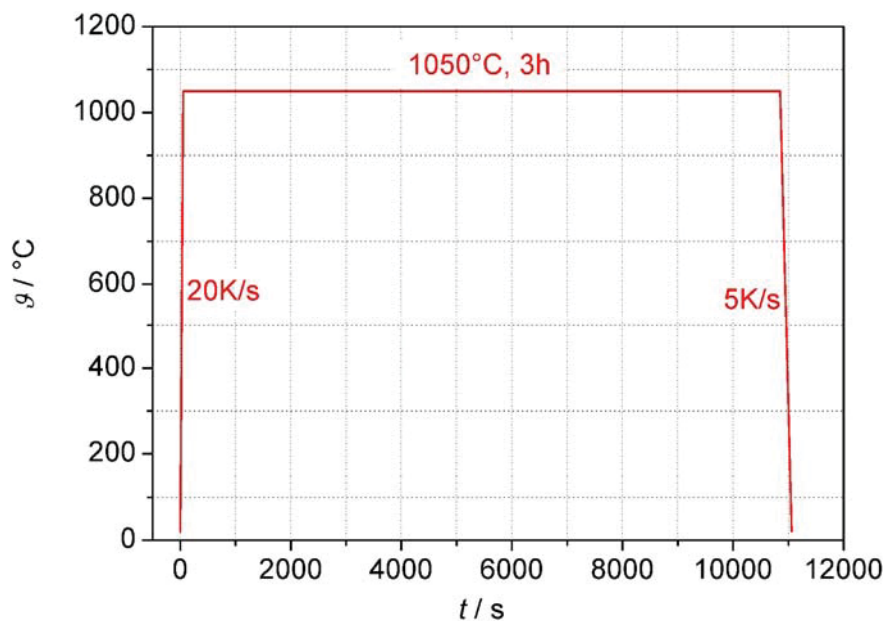


Abb.5.6: Temperaturprogramm der Homogenisierungsglühung.

Die Wärmebehandlungen wurden induktiv mit der Heizspule des Dilatometers unter Vakuum ($p < 10^{-5}$ mbar) ausgeführt. Durch den verringerten Druck sollte die Oxidation der Probe verhindert werden.

5.3.2 Temperaturprogramm der Dilatometermessungen

Die Dilatometermessungen wurden, wie bereits erwähnt, an den entkohlten Proben ausgeführt. Die Dilatometermessungen wurden mit einem derartigen Temperaturregime durchgeführt, sodass ein Teil der Austenit/Ferrit-Umwandlung während eines isothermen Segments stattgefunden hat.

Die Temperaturprogramme zur Wärmebehandlung der Proben bestehen aus 6 Segmenten (siehe Abb.5.7):

1. kontinuierliches Aufheizen mit 20K/s, unter Vakuum
2. erstes isothermes Segment mit Austenitisierungstemperatur $T_A=950^\circ\text{C}$, Haltezeit $t_A=5\text{min}$, unter Vakuum
3. kontinuierliches Abkühlen auf das zweite isotherme Segment, das sich im Bereich der γ/α -Umwandlung befindet, mit Stickstoff
4. zweite Isotherme mit entsprechender Haltetemperatur und -zeit, Stickstoffatmosphäre
5. kontinuierliches Abkühlen bis 500°C , mit Stickstoff
6. Abschrecken (20K/s) der Hohlprobe im Stickstoffstrom bis Raumtemperatur.

Die Versuche wurden mit unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeit, Haltetemperatur und -zeit für die Segmente 3 bis 5 durchgeführt. Die entsprechenden Parameter der einzelnen Versuche sind in Kap.6 bei den Ergebnissen angeführt. Die sechs angeführten Abschnitte entsprechen einem WBH-Zyklus. An einer entkohlten Hohlprobe wurden insgesamt fünf bis maximal zehn Zyklen durchgeführt. Die erforderliche Zyklenanzahl wurde aber nicht in einem WBH-Programm durchgeführt, sondern jeder Zyklus einzeln. Dadurch war es möglich, wenn erforderlich, die Proben zwischen den einzelnen Zyklen zu repositionieren und den LVDT (Linear variable differential transformer) zu justieren.

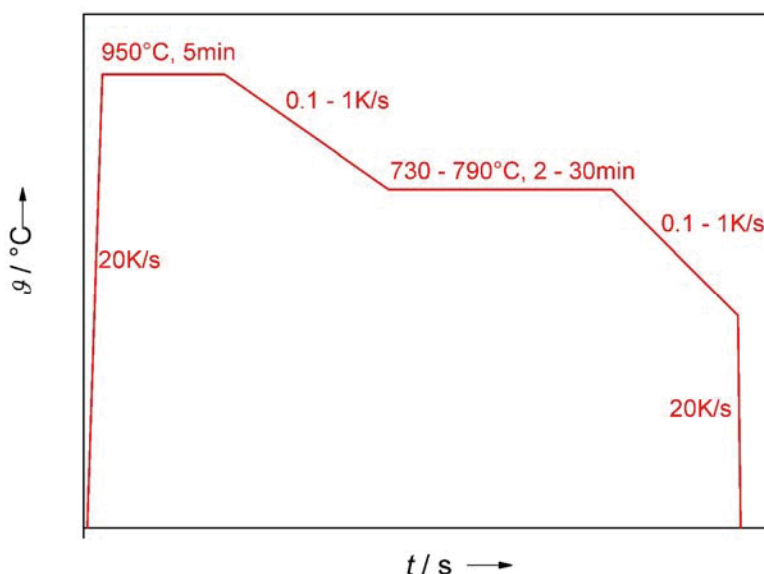


Abb.5.7: Schematische Übersicht der Parameter für die Temperaturprogramme der Dilatometermessungen.

Das Temperaturregime für die Austenitkorngrößenbestimmung ist in Kap. 5.4.1.1 genau beschrieben.

5.4 Metallographische Untersuchungen

Für die experimentelle Charakterisierung der Austenit/Ferrit-Umwandlung ist es auch notwendig, die Korngrößen beider Phasen zu bestimmen. Die Ermittlung beider Korngrößen erfolgte mit der Linienschnittmethode. Bevor die Korngröße bestimmt werden kann, müssen die Korngrenzen sichtbar gemacht werden. Die beiden dafür angewendeten Verfahren sind im folgenden Teil beschrieben.

5.4.1 Darstellen der Korngrenzen

5.4.1.1 Austenitkorngrenzen

Um die Korngrenzen in der Gamma-Phase sichtbar zu machen wird die Methode des thermischen Ätzens angewendet.

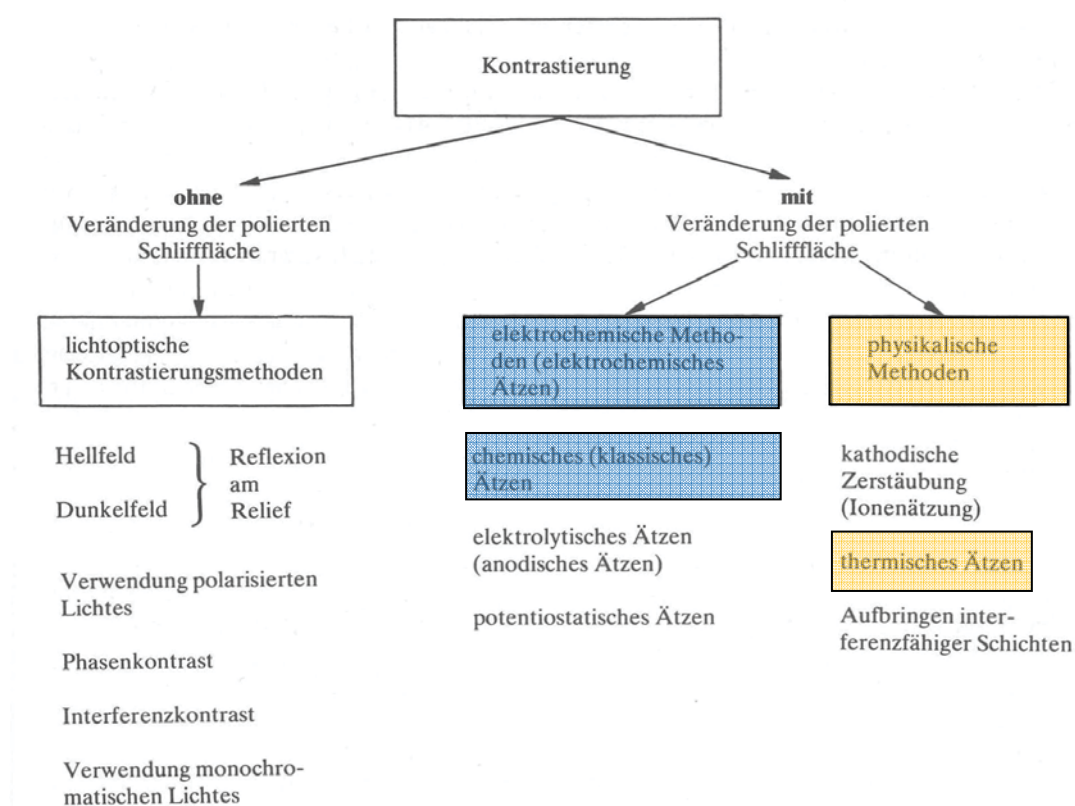


Abb.5.8: Einteilung der Kontrastierungsmethoden in der Metallographie [37].

Das thermische Ätzen zählt, wie in Abb.5.8 ersichtlich, zu den physikalischen Ätzverfahren. Anwendung findet das thermische Ätzen an Materialien bei denen eine elektrochemische Kontrastierung des Gefüges nicht möglich ist. Eingesetzt wird das thermische Ätzen z.B. zur Entwicklung keramischer Gefüge [36] und auch zum Sichtbarmachen ehemaliger Austenitkorn Grenzen in kohlenstoffarmen Stählen [10].

Beim thermischen Ätzen wird die polierte Probe (siehe Abb.5.9a) im Vakuum oder in inerte Atmosphäre auf Austenitisierungstemperatur erwärmt. Durch die Zufuhr der thermischen Energie entstehen an jenen Stellen Vertiefungen bzw. Furchen, an denen die Korngrenzen an die Probenoberfläche treten (siehe Abb.5.9b). Auf diese Art bildet sich die Kornstruktur der bei dieser Temperatur thermodynamisch stabilen Phase ab. Die Bildung der Furchen beruht auf der Einstellung des Gleichgewichtszustandes zwischen der Grenzflächenspannung an der Korngrenze γ_b und den Oberflächenspannungen γ_{sA} und γ_{sB} . Damit die Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sind, muss Gl. (5-5) gelten [38]:

$$\frac{\gamma_b}{\sin \alpha_1} = \frac{\gamma_{sA}}{\sin \alpha_2} = \frac{\gamma_{sB}}{\sin \alpha_3}. \quad (5-5)$$

In der Regel unterscheidet sich γ_b von γ_{sA} und γ_{sB} . Um daher der Forderung aus Gl. (5-5) gerecht zu werden und den stabilen Gleichgewichtszustand zu erreichen, verändern sich die Winkel zwischen den Grenzflächen. Durch diese Verbiegung der Kornoberfläche an den Schnittpunkten von Korngrenzen und Oberfläche, bilden sich Furchen entlang der Korngrenzen (siehe Abb.5.9b).

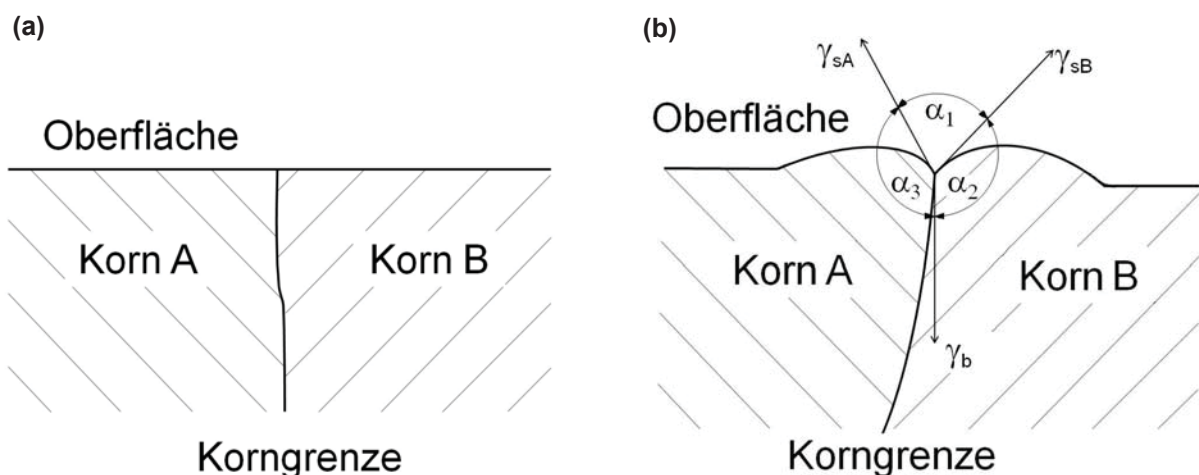


Abb.5.9: Schematische Darstellung der thermischen Ätzung, (a) vorher (polierte Oberfläche), (b) nachher (thermisch geätzte Oberfläche).

Als Transportmechanismen zur Furchenbildung an den Korngrenzen kommen neben der Oberflächendiffusion auch Volumsdiffusion und Verdampfung in Frage. Die an

den Austenitkorngrenzen gebildeten Furchen können durch eine rasche Abkühlung auf Raumtemperatur konserviert werden. An diesen Korngrenzen kann nun die Austenitkorngöße bestimmt werden, obwohl das Gefüge bei Raumtemperatur rein ferritisch ist.

Die Versuchsdurchführung und die Probenpräparation des thermischen Ätzens ist in der in Anhang B beigefügten Veröffentlichung detailliert beschrieben. Daraus ist zu entnehmen, dass eine Facette auf der zylindrischen Mantelfläche der Dilatometerprobe gefertigt werden muss, um die AKG bestimmen zu können. Aus diesem Grund ist die AKG-Bestimmung nur an einer Vollprobe möglich. Denn die erforderliche Facette konnte aufgrund der zu geringen Wandstärke an der Hohlprobe nicht angefertigt werden.

Die Vollproben werden ebenfalls homogenisiert (siehe Abb.5.1), bevor diese der WBH für die AKG-Bestimmung unterzogen werden. Für das thermische Ätzen wurden folgende WBH-Parameter festgelegt:

1. kontinuierliches Aufheizen mit 20K/s, unter Vakuum
2. isothermes Austenitisieren, $\vartheta_A=950^\circ\text{C}$, $t_A=5\text{min}$, unter Vakuum
3. kontinuierliches Abkühlen mit 0.1K/s bis 795°C , mit Helium
4. Abschrecken mit 20K/s bis Raumtemperatur.

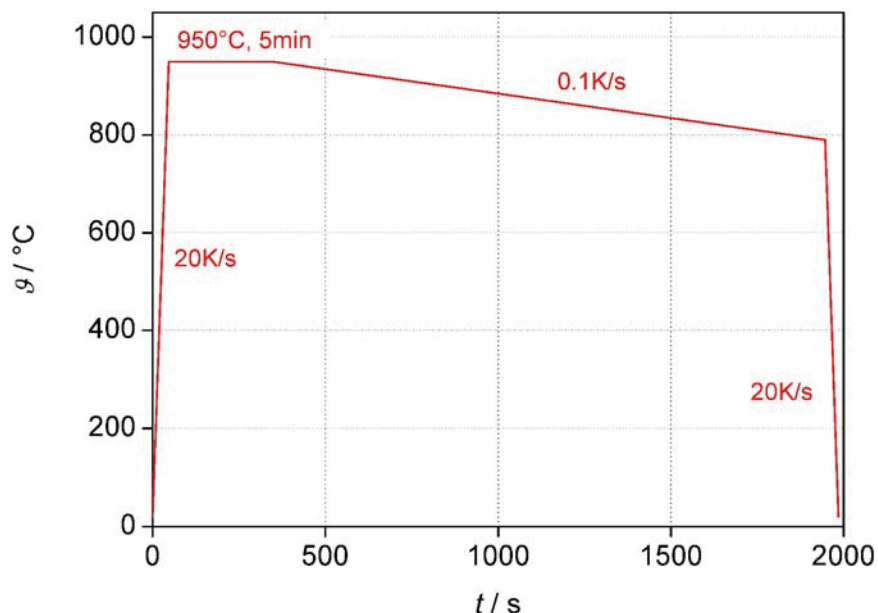


Abb.5.10: Temperaturregime zur Bestimmung der Austenitkorngrenzen bzw. -korngöße.

Wie in der Publikation (Anhang B) beschrieben, muss die Abkühlung im Ferritgebiet rasch vor sich gehen. Da eine zu lange Verweildauer bei hohen Temperaturen im Ferritgebiet zur Furchenbildung an den Ferritkorngrenzen führt. Die γ/α -Umwandlung beginnt unter den gegebenen Bedingungen zwischen 785°C bis 790°C. Daher wurde das thermische Ätzen bei Erreichen von 795°C abgebrochen und die Probe mit Helium abgeschreckt.

5.4.1.2 Ferritkorngrenzen

Die Ferritkorngrenzen wurden nach den Dilatometerexperimenten chemisch mit 3%-iger alkoholischer Salpetersäure (Nital) sichtbar gemacht.

Bei dieser Ätzung handelt es sich um eine Korngrenzenätzung. Aufgrund der starken lokalen Gitterstörungen an Korngrenzen besitzen diese ein höheres Lösungspotential als die Körner selbst. Dabei erfahren bevorzugt die Korngrenzen einen chemischen Angriff, der durch eventuell vorhandene Verunreinigungen an den Korngrenzen noch erhöht werden kann.

Die metallographische Präparation wurde in der üblichen Reihenfolge durchgeführt:

- a) Einbetten
- b) Schleifen
- c) Polieren
- d) Ätzen

ad a) Das Warmeinbetten der Hohlproben erfolgte mit dem Einbettmittel DuroFast der Firma Struers. Aufgrund der Geometrie der Dilatometerproben, wurden diese stehend eingebettet und im Querschliff untersucht. Um eine Deformation der dünnwandigen Proben zu vermeiden, wurde die Einbettkraft auf ca. 1000N begrenzt.

ad b) Das Schleifen der eingebetteten Proben erfolgte mit den Körnungen 220, 500, 800, 1200, 2400, und 4000 (Schleifpapier Marke Struers). Es wurden ca. 3 mm (von der Stirnseite der Hohlprobe) abgeschliffen. Dadurch wurde die darauffolgende Korngrößenbestimmung nicht im Bereich der Kontaktstelle Schubstangen/Hohlprobe sowie nicht im Bereich des Aufschweißpunktes des Thermoelementes durchgeführt.

ad c) Die geschliffene Probe wurde zuerst mit einer 3 µm Diamantsuspension mechanisch poliert. Da die Legierung eine geringe Härte besitzt, wurde für den Endpoliervorgang die Oxidsuspension OP-U (Struers) verwendet.

ad d) Das chemische Ätzen erfolgte bei Raumtemperatur mit Nital. Die optimale Ätzdauer lag im Bereich von 15 bis 30 Sekunden.

5.4.2 Korngrößenbestimmung

Die Bestimmung der Austenit- und der Ferritkorngröße erfolgte in beiden Fällen mit dem Linienschnittverfahren. Die dafür notwendigen Aufnahmen erfolgten mit einem Lichtmikroskop der Firma Reichert UNIVAR. Die Auswertung der Lichtmikroskopaufnahmen wurde mit Hilfe des Bildanalyseprogramms „Analysis“ [39] durchgeführt.

Bei der Linienschnittmethode wird der mittlere Abstand der Korngrenzen bestimmt und ist als mittlere lineare Korngröße \bar{L} definiert. Diese mittlere Korngröße ergibt sich, wenn man mehrere Messlinien über das Gefügebild legt und das arithmetische Mittel der Linienabschnitte in den einzelnen Körnern ermittelt. Das heißt die Summe der Sehnenlängen l wird durch die Anzahl der geschnittenen Körner oder Korngrenzen N dividiert:

$$\bar{L} = \frac{\sum l}{N} \quad (5-6)$$

\bar{L} : mittlere lineare Korngröße (Heynsche Korngröße)

$\sum l$: Summe der Sehnenlängen

N : Anzahl der von der Messlinie geschnittenen Korngrenzen.

Dabei ist zu beachten, wenn mit mehreren übereinanderliegenden Messlinien gearbeitet wird, dass diese mindestens den doppelten Größenabstand der größeren Körner voneinander entfernt sind [40]. Der Messfehler von \bar{L} wird durch die Angabe des Fehlerintervalls für 5% Irrtumswahrscheinlichkeit nach

$$\Delta \bar{L} = 2 \cdot \sqrt{\frac{\sum_i (l_i - \bar{L})^2}{n(n-1)}} \quad (5-7)$$

berechnet. Dabei entspricht l_i den Einzelsehnenlängen und n der Anzahl der Einzelmessungen (d.h. an wie vielen Bildfeldern die Korngrenzen gezählt worden sind) [40]. Der Vorteil der Linienschnittmethode ist, dass die Vergrößerung der Korngröße angepasst werden kann.

6 Ergebnisse

6.1 Vorversuche mit dem Dilatometer

Beim untersuchten Material handelt es sich um eine Modelllegierung, für die keine experimentellen Daten bezüglich des Umwandlungsverhaltens vorlagen. Deshalb war es notwendig, Voruntersuchungen durchzuführen, um später verwertbare Ergebnisse aus den Dilatometermessungen zu erhalten. Demnach sollten die Vorversuche dazu dienen, das Umwandlungsverhalten der entkohlten Proben bei unterschiedlichen Temperaturregimen vorab zu bestimmen.

In Tabelle 6.1 sind die wichtigsten Daten der einzelnen Vorversuchsreihen zusammengefasst. Ergänzend sind in dieser Tabelle auch die wichtigsten Daten bezüglich Vorbehandlungen, Proben- und Zyklenanzahl zu finden.

Tab.6.1: Übersicht der Versuchsdaten für die jeweiligen Vorversuchsreihen.

		Vorversuchsreihen		
		AbVv1	AbVv2	AbVv3
Material entkohlt		ja	ja	ja
Homogenisierungsglühlung, gemäß Kap.5.3.1		nein	nein	nein
WBH- Parameter, gemäß Kap.5.3.2	1. Segment	20K/s	20K/s	20K/s
	2. Segment	950°C, 5min	950°C, 5min	950°C, 5min
	3. Segment	1K/s	1K/s	0.1K/s
	4. Segment	755°C, 30min	790°C - 745°C, 2min- 30min	765°C, 30min
	5. Segment	1K/s	1K/s	0.1K/s
	6. Segment	20K/s	20K/s	20K/s
Probenanzahl		1	2	2
Zyklenanzahl je Probe		5	10	6

Für die Auswertung der Dilatometerkurven ist zu beachten, dass die Dilatationskurven $\Delta(t)$ (im Einphasenbereich) eine strenge Linearität besitzen. Darum muss die mit der Software eingestellte lineare Abkühlrate mit der Temperatursteuerung des Dilatometers auch realisiert werden können. Erste Messungen mit dem Dilatometer haben gezeigt, dass Abkühlgeschwindigkeiten $>10\text{K/s}$ zwischen den beiden Isothermen (siehe Kap.5.3.2) nicht konstant eingehalten werden können. Daher wurden die Proben im 3. und 5. Segment (siehe Tab.6.1) relativ kleinen Abkühlraten unterzogen.

Mit den Erkenntnissen aus den Voruntersuchungen, welche im folgenden Teil dargestellt sind, wurden die WBH-Parameter für die eigentlichen Dilatometermessungen zur experimentellen Ermittlung der Umwandlungskinetik festgelegt.

6.1.1 Versuchsreihe AbVv1

Ziel dieser Vorversuchsreihe war es, ein Temperaturregime zu finden, damit die beim Abkühlen einsetzende γ/α -Umwandlungskinetik reproduzierbar in mehreren Zyklen beobachtet werden kann. Dabei soll ein Teil der Phasenumwandlung in einem isothermen Segment ablaufen. Zyklisch bedeutet in diesem Fall, dass ein festgelegtes Temperaturregime mehrmals an ein und derselben Probe durchgeführt wurde.

Die Austenitisierungsdauer und -temperatur wurden bereits in Kap.5.3.2 definiert und waren für alle Versuche gleich. Damit waren die zu bestimmenden Parameter:

- die kontinuierliche Abkühlgeschwindigkeit zwischen den beiden isothermen Segmenten
- die Haltedauer des zweiten isothermen Segments (Bereich der γ/α -Umwandlung)
- die kontinuierliche Abkühlgeschwindigkeit zwischen dem zweiten isothermen Segment und 500°C .

Die Haltetemperatur des zweiten isothermen Segments, wo ein Teil der γ/α -Umwandlung stattfinden soll, wurde für die Versuchsreihe AbVv1 mit 755°C gewählt. Für die Haltedauer des vierten Segments wurden Zeiten im Bereich 1 bis 60 min angewendet. Für die korrekte Auswertung und Bestimmung der Volumsfraktion Ferrit ist eine perfekte Dilatationsgerade im Ferrit notwendig (siehe Kap.5.2.1). Daher

wurde bis 500°C mit verhältnismäßig geringer Abkühlrate abgekühlt, um die für die Auswertung geforderte Linearität zu gewährleisten.

Das Temperaturregime AbVv1 brachte die reproduzierbarsten Resultate. Das Ergebnis der ausgewerteten Dilatometermessungen ist in Abb.6.1a dargestellt. Die WBH wurde an einer neuen entkohlten Probe fünfmal angewendet, d.h. fünf reproduzierbare Zyklen sind mit AbVv1 möglich. Besonders der Beginn und der erste Teil der γ/α -Umwandlung (siehe Abb.6.1b) sind mit diesem Temperaturregime gut zu reproduzieren.

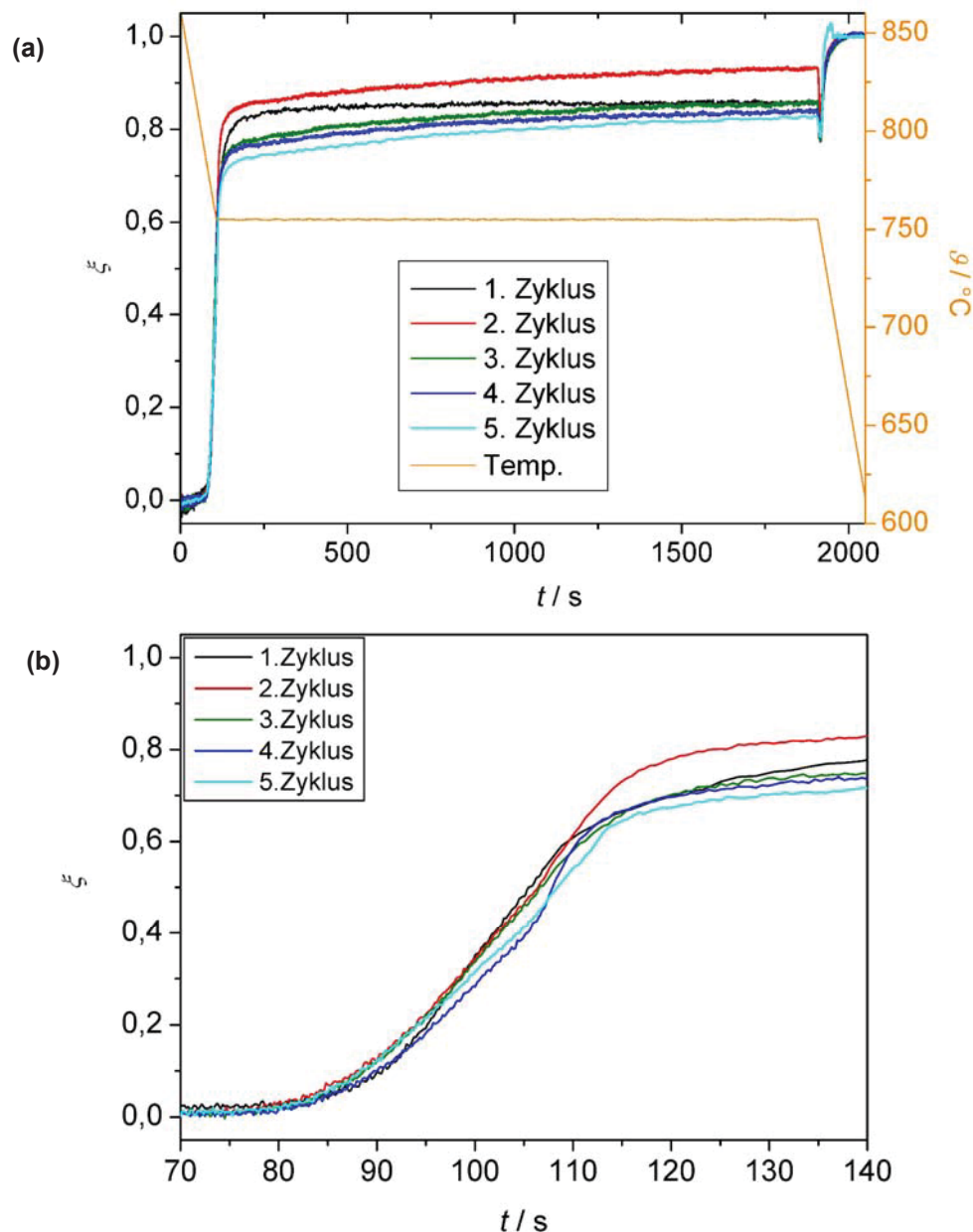


Abb.6.1: (a) Volumenanteil Ferrit ξ als Funktion der Zeit t , (b) Detailansicht des ersten Teils der Umwandlung, WBH-Parameter AbVv1.

6.1.2 Versuchsreihe AbVv2

Im Gegensatz zur Vorversuchsreihe AbVv1 erfolgten in AbVv2 die Wärmebehandlungen nicht mit einem konstanten Temperaturregime, sondern es wurde das Verhalten der γ/α -Umwandlung in Abhängigkeit der Haltetemperatur analysiert.

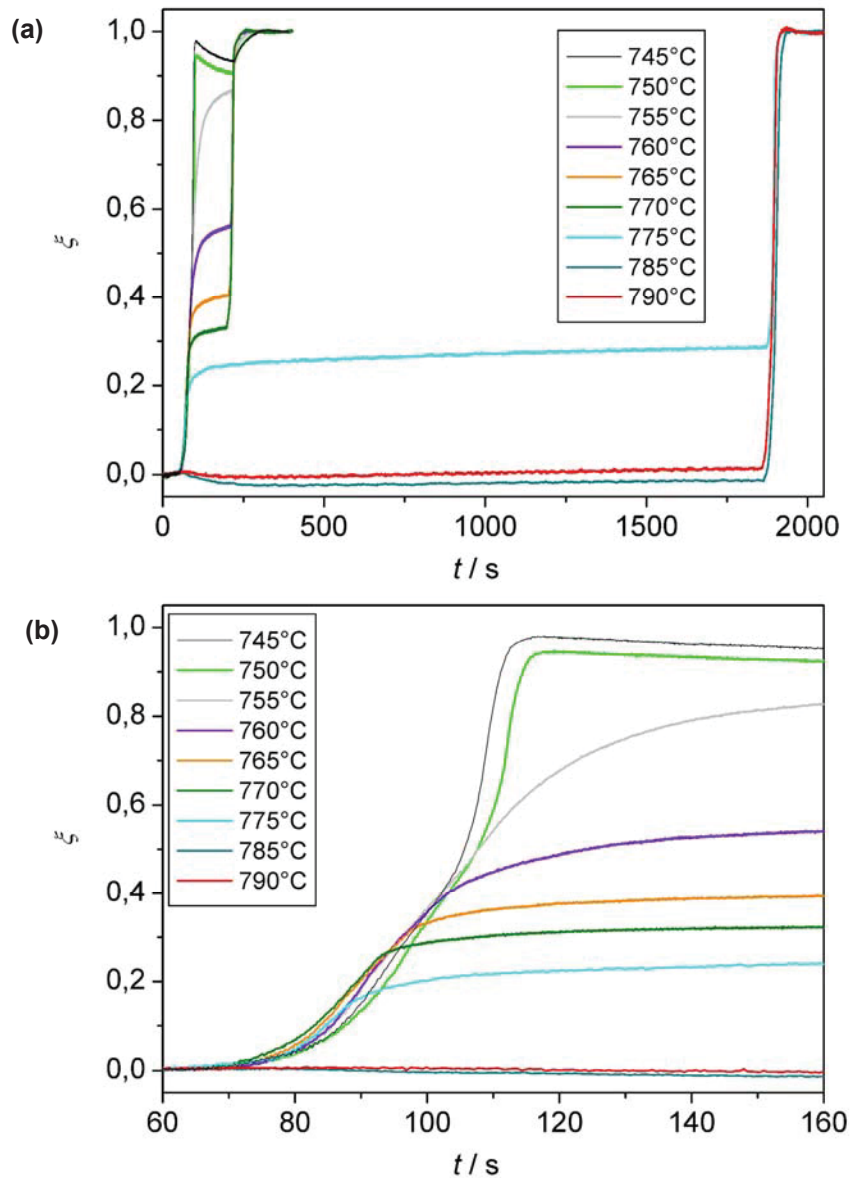


Abb.6.2: (a) Volumenanteil Ferrit ξ als Funktion der Zeit t (Zeitnullpunkt bei 850°C), (b) Detailansicht des ersten Teils der Umwandlung, WBH-Parameter AbVv2.

Die isotherme Umwandlung wurde für Haltetemperaturen im Intervall von 790°C bis 745°C mit Schrittweite 5°C untersucht. Um die Versuchszeit zu begrenzen, wurde nur bei den höheren isothermen Temperaturen eine Haltezeit von 30 min angewendet. Ab 770°C wurde diese auf 2 min verkürzt. Die kontinuierlichen

Abkühlraten des 3. und 5.Segments waren für alle Messungen dieser Vorversuchsreihe mit 1K/s festgelegt.

Die Durchführung der Wärmebehandlungen erfolgte an einer einzigen Hohlprobe, wobei mit dem Temperaturregime bei einer Haltetemperatur von 790°C begonnen wurde. Die Auswertungen dieser Dilatometermessungen sind in Abb.6.2a,b zu sehen. Die Dilatometermessung mit der Isothermen bei 780°C führte aufgrund eines Thermoelementbruchs zu keinen verwertbaren Ergebnissen. Deshalb konnte diese Messung auch nicht ausgewertet werden und ist in Abb.6.2.a,b nicht abgebildet.

Die Messungen bei den Haltetemperaturen 745°C und 750°C, aber auch bei 785°C und 795°C, zeigen, dass es zu einer scheinbaren Verringerung des Volumenanteils Ferrit bei diesen Haltetemperaturen kommt. Messungen bei denen bereits ein Großteil der γ/α -Umwandlung während des kontinuierlichen Abkühlens erfolgte, zeigten eine Abnahme der Volumsfraktion Ferrit beim isothermen Halten. Das Gleiche gilt für Messungen, bei denen bis zum isothermen Temperatursegment keine Umwandlung stattgefunden hat. In Abb.6.3a kann die Messung bei der Haltetemperatur von 745°C detailliert betrachtet werden. Die schwarze Kurve zeigt den Temperaturverlauf und die rote Kurve den Verlauf der Ferritfraktion ξ . Es ist deutlich zu erkennen, dass sich während des isothermen Segments der Ferritanteil um einige Prozentpunkte verringert hat.

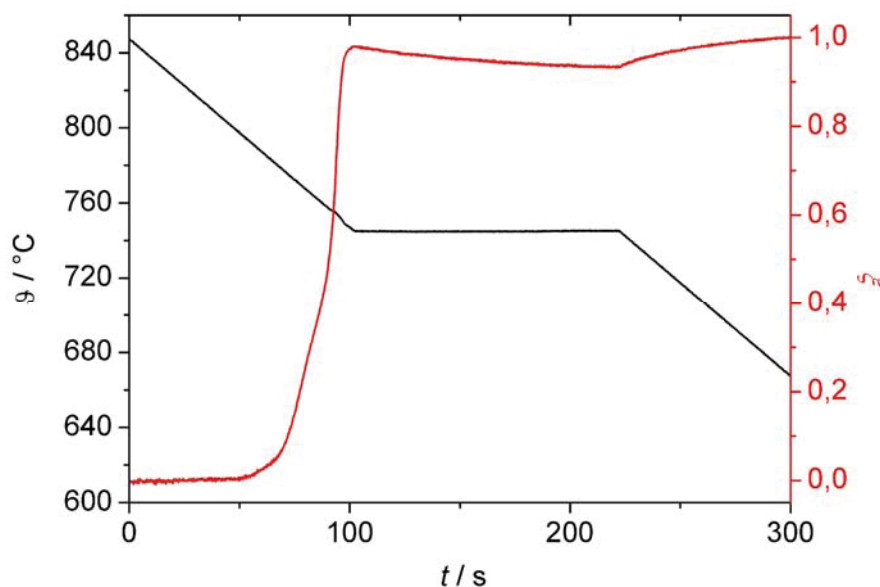


Abb.6.3a: Zeitlicher Verlauf der Temperatur und der Volumsfraktion Ferrit, für eine Haltetemperatur von 745°C.

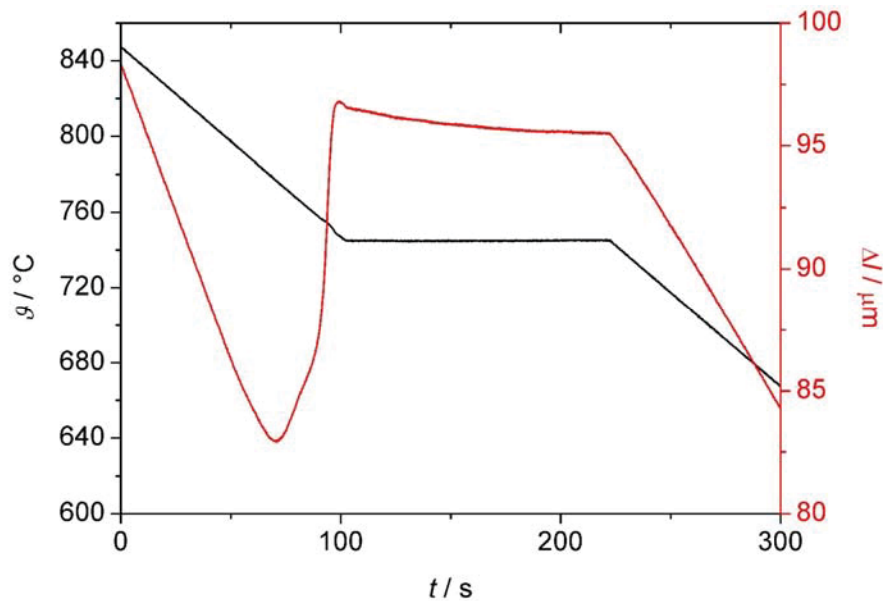


Abb.6.3b: Zeitlicher Verlauf der Temperatur und der Längenänderung, für eine Haltetemperatur von 745°C.

Ein Fehler in der Auswertung kann aufgrund der tatsächlich vorhandene Kontraktion, während des isothermen Segments (Abb.6.3b) ausgeschlossen werden. Die schwarze Kurve zeigt abermals den Temperaturverlauf und die rote Kurve gibt in diesem Fall die gemessene Längenänderung Δl an. Die Abnahme der Dilatation bei konstanter Temperatur würde in diesem Fall eine Rückumwandlung in Austenit bedeuten.

Damit auch ausgeschlossen werden kann, dass dieser Effekt nur auf ein atypisches Verhalten der speziellen Probe zurückzuführen ist, wurden die Versuche mit identem Temperaturregime und zusätzlich mit minimaler Vorspannung der Einspannfeder (Kap.5.2.) an einer weiteren Fe - Cr - Ni Probe wiederholt. Die Auswertungen dieser Dilatometermessungen lieferten ein identes Ergebnis wie die vorherige Probe in Abb.6.2.

6.1.3 Einfluss der thermischen Ausdehnung der Quarzschubstangen

Um eventuelle vorhandene Einflüsse aufzuspüren, die das Dilatometer auf die Messungen hat, wurden Versuche an einer Platin-Referenzprobe durchgeführt. Dafür wurde das gleiche Temperaturprogramm wie für die Messung in Abb.6.3a,b verwendet. Die Abmessungen der Pt-Vollzylinder Dilatometerprobe sind:

- Länge: 10.21mm

- Durchmesser: 3mm.

Auch bei dieser Referenzmessung kam es zu einer Abnahme der Längenänderung während des isothermen Segments der Messung. Da Platin aber isotrop (bei $p=0\dots 1\text{atm}$) ist, dürfte bei einer Isothermen keine Längenänderung auftreten. Der Effekt der Dilatationsänderung bei der Isothermen, d.h. auch die scheinbare Abnahme der Volumensfraktion Ferrit (Abb.6.2a und Abb.6.3a), wird durch das Dilatometer selbst verursacht. Dieser Kontraktionseffekt ist auf die Längenänderung der Quarzschubstangen (siehe Abb.5.2) während der konstanten Haltetemperatur zurückzuführen. Nachdem die Probe (Fe - Cr - Ni oder Pt) die isotherme Temperatur erreicht hat, kühlen die Schubstangen weiter ab. Dadurch verkürzen sich diese und eine scheinbare Abnahme der Längenänderung der Probe ist der Fall.

Nach Mohapatra [41] wäre es möglich, die thermische Ausdehnung der Quarzschubstangen mit einer Referenzmessung und anschließender Korrekturrechnung zu berücksichtigen. Allerdings müsste die Pt-Referenzprobe eine idente Geometrie wie die Fe - Cr - Ni Hohlproben besitzen. Ansonsten kommt es, wie in Abb.6.4a,b zu sehen ist, zu einer unterschiedlich thermischen Ausdehnung der Quarzschubstangen. Aufgrund der unterschiedlichen Geometrie zwischen der Fe - Cr - Ni Hohlprobe und der Pt-Vollprobe ergeben sich andere Kontaktbedingungen mit den Schubstangen. Diese kühlen während des isothermen Haltens im Fall der Fe - Cr - Ni Probe wesentlich stärker ab und damit ist die thermische Kontraktion größer (siehe Abb.6.4b). Eine Korrekturrechnung ist in diesem Fall mit der Pt-Vollprobe somit nicht möglich.

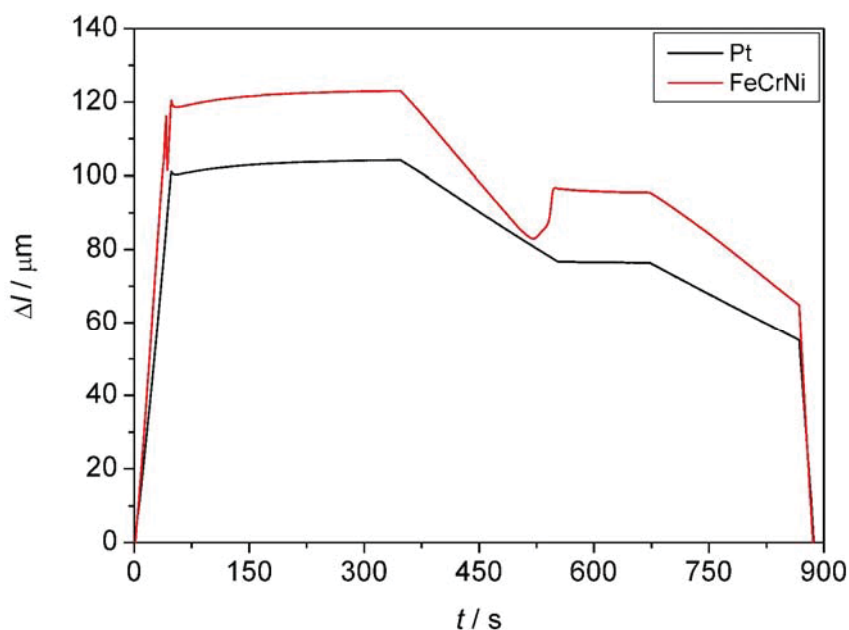


Abb.6.4a: Längenänderung der Pt- und Fe - Cr - Ni Probe in Abhängigkeit der Zeit.

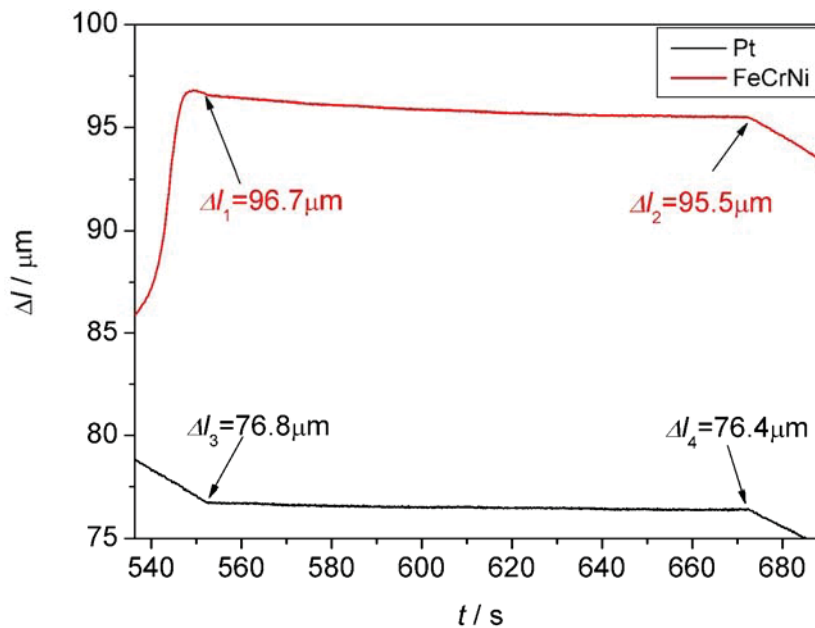


Abb.6.4b: Detailansicht der Längenänderung im Bereich des isothermen Segments (745°C), absolute Differenz der Längenänderung zwischen Anfang und Ende der Isothermen: $\delta_{Pt}=0.4\mu\text{m}$, $\delta_{FeCrNi}=1.2\mu\text{m}$

Eine andere Möglichkeit, um die Quarzkontraktion während des isothermen Haltens zu vermeiden, ist das Verringern der kontinuierlichen Abkühlraten in Segment 3 und 5.

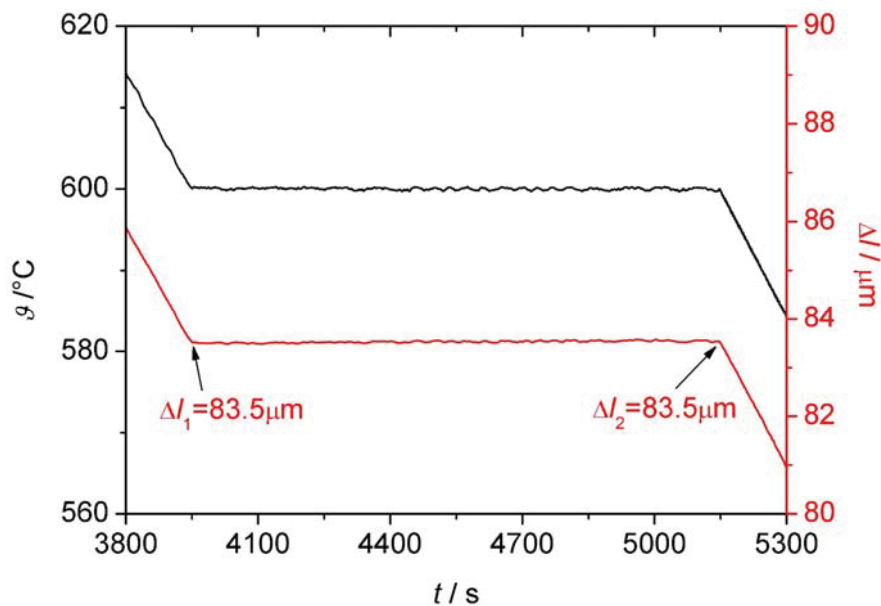


Abb.6.5: Verlauf der Temperatur und der Längenänderung im Bereich des isothermen Segments. Die Haltetemperatur beträgt 600°C und die Haltedauer 20min.

In Abb.6.5 ist eine Dilatometermessung einer Fe - Cr - Ni Hohlprobe dargestellt, wobei die kontinuierliche Abkühlgeschwindigkeit auf 0.1K/s reduziert wurde. Die schwarze Kurve zeigt den Temperaturverlauf und die rote die Längenänderung. Durchgeführt wurde die Messung bei einer isothermen Haltetemperatur von 600°C, damit die Längenänderung der γ/α -Umwandlung keinen Einfluss ausübt. Die Haltedauer für diesen Versuch betrug 20 Minuten.

Durch die Verringerung der Abkühlrate von 1K/s auf 0.1K/s ist es möglich, die Kontraktion der Quarzschubstangen während des isothermen Haltens zu verhindern. Bei verringerter Abkühlrate befinden sich die Quarzschubstangen bereits zu Beginn der Isothermen bei ihrer Gleichgewichtstemperatur und kühlen daher nicht weiter ab. Für alle weiteren Dilatometermessungen wurden die kontinuierlichen Abkühlraten in den Segmenten drei und fünf mit 0.1K/s festgelegt.

Trotzdem beinhaltet die gemessene Längenänderung Δl immer einen Absolutanteil der thermischen Quarzausdehnung. Dieser Anteil wird aufgrund des geringen erwärmten Quarzvolumens und des geringen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten für die Auswertung vernachlässigt.

6.1.4 Einfluss der inhomogenen Verteilung der Legierungselemente, AbVv3

Mit der verringerten Abkühlgeschwindigkeit wurden erneut zyklische WBH an Fe - Cr - Ni Proben durchgeführt. Durch die herabgesetzte Abkühlrate ändert sich jedoch das Umwandlungsverhalten gegenüber dem in den Vorversuchsreihen AbVv1 und AbVv2 erheblich. Abb.6.6a und Abb.6.6b zeigen, dass die einzelnen Zyklen stark voneinander abweichen. Bei der höheren Abkühlrate von 1K/s war dieser Effekt nicht zu erkennen. In Abb.6.6b ist deutlich zu sehen, dass der Umwandlungsbeginn der verschiedenen Zyklen auch bei unterschiedlichen Temperaturen erfolgt.

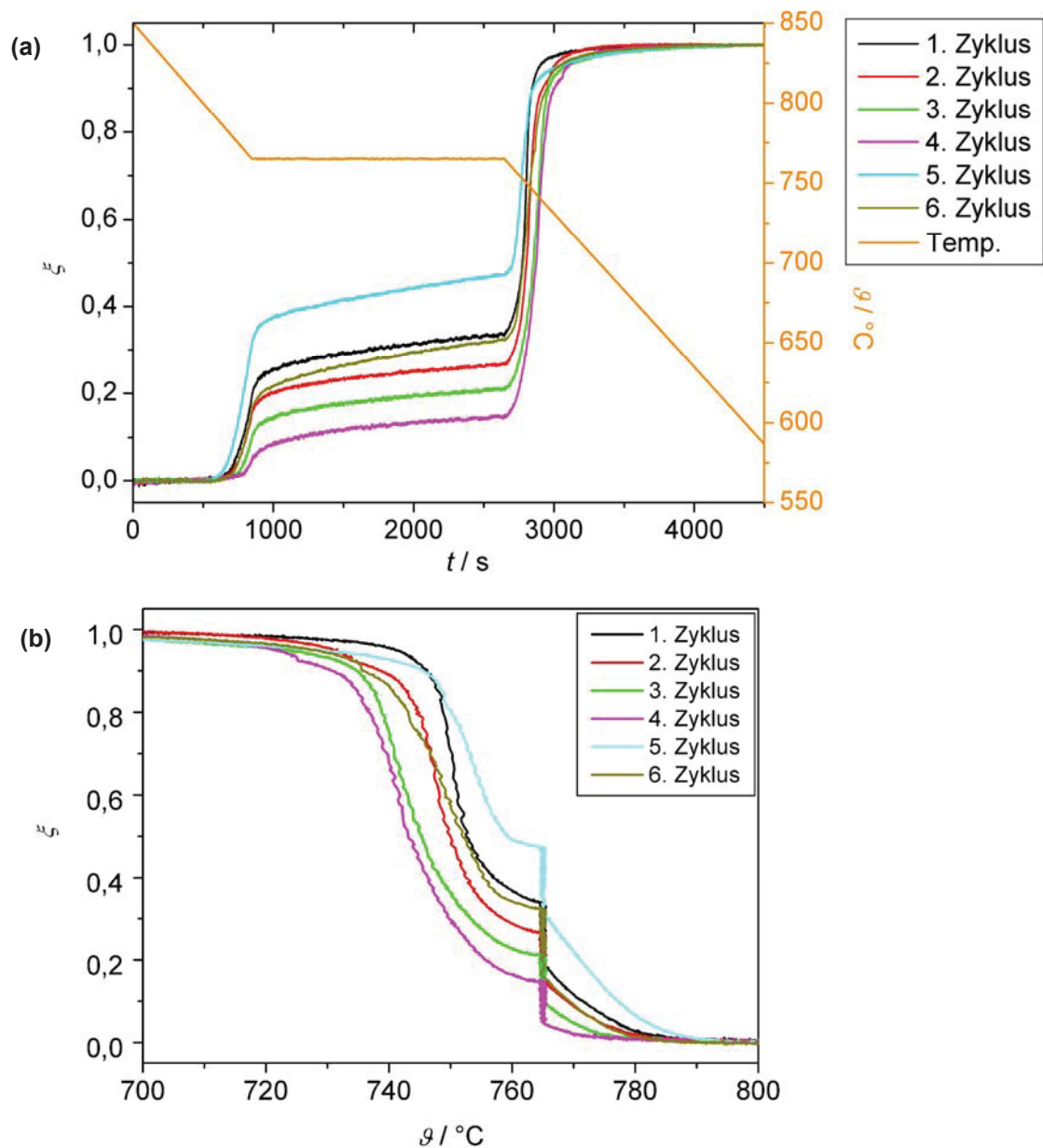


Abb.6.6: Volumenanteil Ferrit ξ (a) als Funktion der Zeit t , (b) als Funktion der Temperatur θ , Temperaturprogramm AbVv3.

Damit ein atypisches Verhalten der Probe ausgeschlossen werden konnte, wurde eine zweite Probe mit demselben Temperaturregime untersucht. Diese zeigte ebenfalls ein identes Verhalten und die γ/α -Umwandlungskinetik war in den einzelnen Zyklen unterschiedlich.

Das stark unterschiedliche Verhalten der Probe bei gleichem Temperaturregime lässt auf eine inhomogene chemische Zusammensetzung innerhalb des Materials schließen. Die durch Seigerungen entstandene inhomogene Verteilung der Legierungselemente soll durch eine Homogenisierungsglühung ausgeglichen werden. Aus mehreren Versuchen mit unterschiedlichen WBH-Parametern (Haltezeit, Haltetemperatur) erwies sich das in Abb.5.6 Temperaturregime für die Homogenisierungsglühung als geeignet. Die Glühung wurde an den entkohlten Hohlproben, wie in Kap.5.3.1 beschrieben, vor den Dilatometermessungen einmalig vorgenommen. Dadurch war es möglich reproduzierbare Zyklen, mit der verminderten Abkühlrate von 0.1K/s, an den Proben durchzuführen.

6.2 Metallographische Untersuchungen des Grundmaterials

Untersuchungen des Grundmaterials haben gezeigt, dass dieses mit nichtmetallischen Einschlüssen, wie in Abb.6.7 zu sehen, verunreinigt ist. Die kugelige Form, die regellose Verteilung und die schwarze Farbe deuten auf Wüstiteinschlüsse hin. Dass für die Legierung Armco-Eisen verwendet und bei der Herstellung auf ein Vakuum verzichtet wurde, bekräftigt die Annahme der Wüstiteinschlüsse [42].



Abb.6.7: Punktförmige Einschlüsse im Fe - Cr - Ni-Material, ungeätzt.

Wie in Kap.4.2 beschrieben, können Teilchen, die während des Austenitisierens nicht gelöst, sind das Kornwachstum wesentlich beeinflussen. Da die γ/α -Umwandlungskinetik auch von der Austenitkorngröße abhängig ist, können diese oxidischen Einschlüsse die Charakteristik der Umwandlung erheblich beeinträchtigen.

In Abb.6.8 ist das Gefüge des entkohlten Materials (für Dilatometermessungen) und in Abb.6.9 die Mikrostruktur des nicht entkohlten Materials (für AKG-Bestimmung) zu sehen. In beiden Schliffbildern liegt ein rein ferritisches Gefüge vor. Das Gefüge in Abb.6.8 zeigt sich aufgrund der mehrtägigen Entkohlungsglühung (siehe Tab.5.2) etwas grobkörniger. Es ist aber zu beachten, dass sowohl die Dilatometerversuche als auch das thermische Ätzen erst nach der mehrstündigen

Homogenisierungsglühung der Proben (Kap.5.3.1.) durchgeführt wurden. Daher wird der geringe Korngrößenunterschied zu einem ähnlichen Ausgangsgefüge in den Dilatometerproben und den Proben für die AKG-Bestimmung führen.

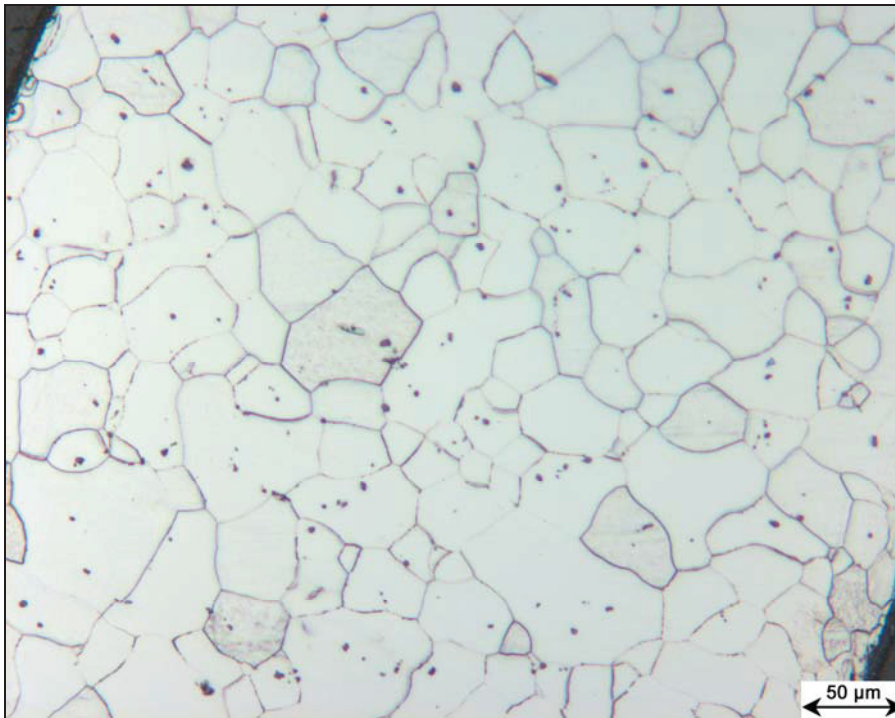


Abb.6.8: Ferritkorngrenzen einer entkohlten Probe vor der Homogenisierungsglühung, geätzt mit Nital.

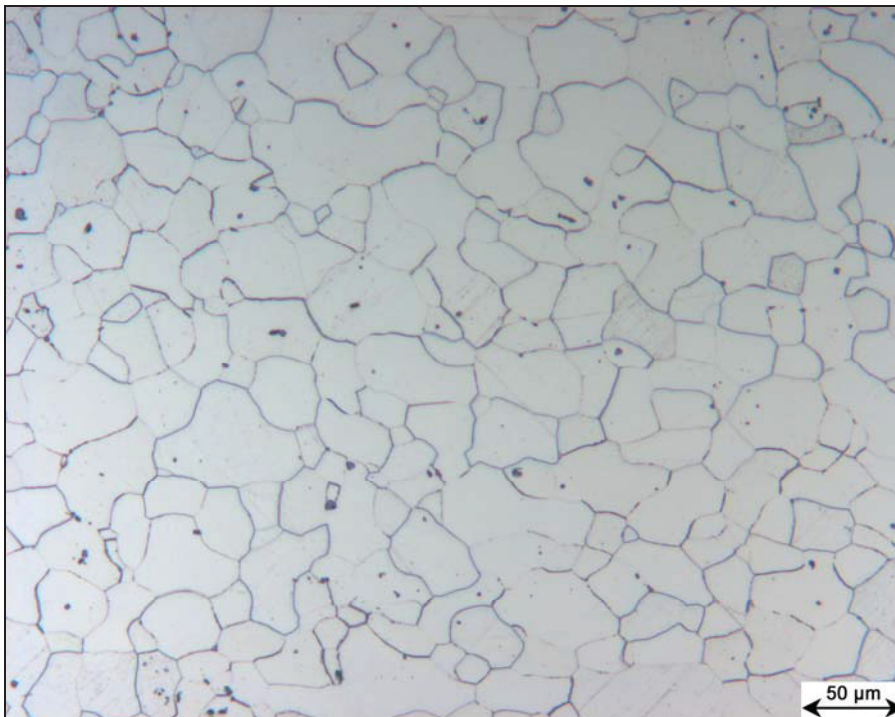


Abb.6.9: Ferritkorngrenzen einer nicht entkohlten Probe vor der Homogenisierungsglühung, geätzt mit Nital.

6.3 Experimentelle Charakterisierung der γ/α -Umwandlung

6.3.1 Austenitkorngröße

Bevor sich der Leser diesem Kapitel widmet, sei er darauf hingewiesen, dass die Austenitkorngrößenbestimmung der im Anhang B beigefügten Publikation detailliert beschrieben und diskutiert ist. Der Unterschied zu den im Anhang B angestellten Messungen ist, dass die thermischen Ätzungen in dieser Arbeit mit anderen WBH-Parametern durchgeführt wurden.

Mit der WBH aus Kap.5.4.1.1 und der Bestimmungsmethode aus Anhang B ergibt sich eine mittlere lineare Austenitkorngröße von $\bar{L} \pm \Delta L = 37 \pm 2 \mu\text{m}$. Die Ermittlung der Korngröße erfolgte an drei Proben aus insgesamt 282 Sehnen. Diese Korngröße ist wesentlich größer als jene die im Anhang B (zum Vergleich $\bar{L} \pm \Delta L = 24 \pm 1 \mu\text{m}$) bestimmt wurde. Der Aufheizvorgang und das isotherme Austenitisieren waren bei beiden Wärmebehandlungen gleich, jedoch die Abkühlgeschwindigkeit für die hier angestellten Versuche ist erheblich langsamer. Somit nimmt die Glühdauer im Austenitgebiet zu, was zu größeren Austenitkörnern geführt hat.

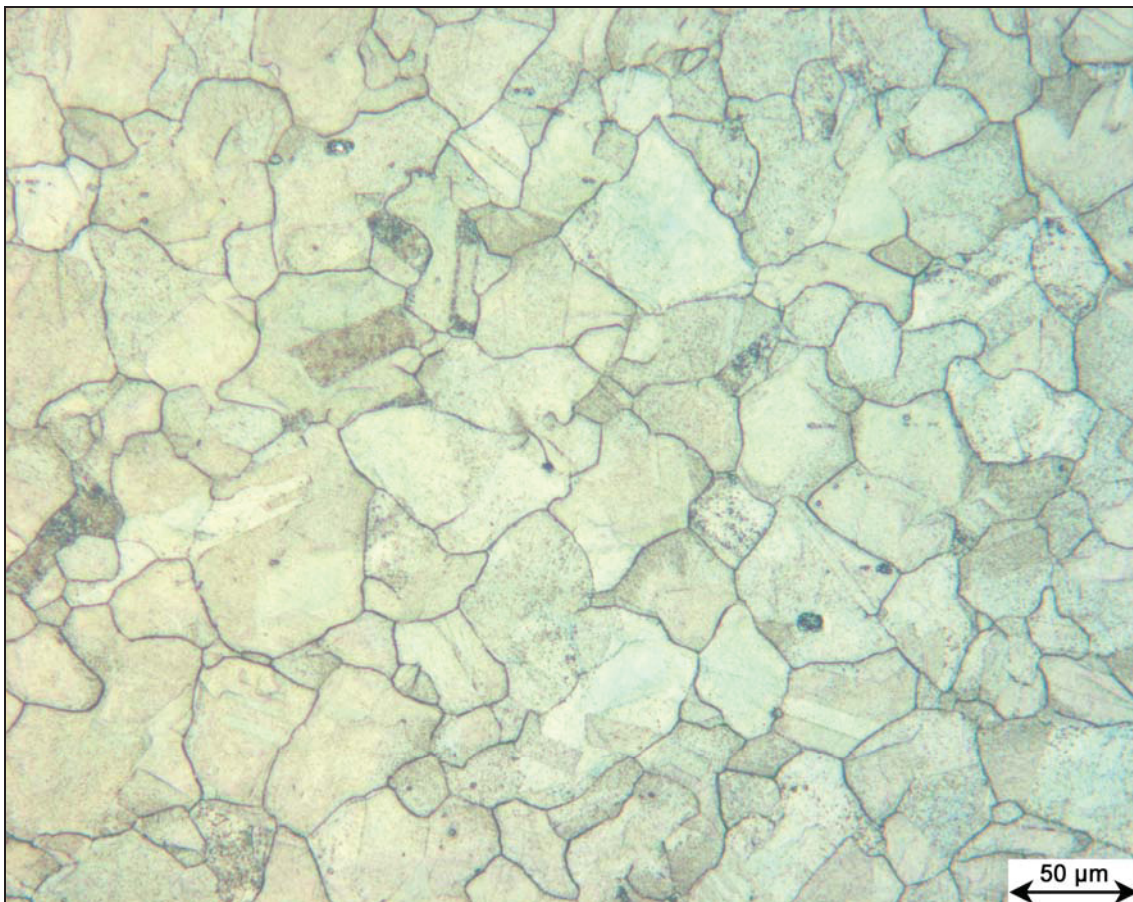


Abb.6.10: Ehemalige Austenitkorn Grenzen, thermisch geätzt.

Vereinzelt sind in den Körnern unvollständige Korngrenzenzüge zu sehen, welche nicht zur aktuell abgebildeten Kornstruktur passen. Hierbei kann es sich entweder um „alte“ Furchen oder um Subkorngrenzen handeln. Wobei das nicht Vorhandensein von Korngrenzenüberschneidungen eher auf Subkorngrenzen schließen lässt. Es gibt jedoch auch Korngrenzen, die sich anscheinend noch nicht vollständig entwickelt haben. Diese Bereiche in den Gefügebildern bzw. Körner wurden für die Korngrößenbestimmung nicht berücksichtigt.

Zum Gettern des in der Vakuumkammer befindlichen Restsauerstoffes wurde der im Anhang B beschriebene Klebstoff verwendet. Dadurch konnte eine zu ausgeprägte Oxidation der Probenoberfläche verhindert werden und die Austenitkorngrenzen sind deutlich zu erkennen (siehe Abb.6.10). Ebenfalls in diesem Gefügebild gut zu sehen sind die Zwillingskorngrenzen in den einzelnen Körnern. Die gute Erkennbarkeit lässt auf eine unterschiedliche Oxidationsrate zwischen Zwilling und dem Rest des Kornes schließen.

Wie bereits im Kap.5.4 erwähnt, war es aufgrund von präparationstechnischen Gründen nicht möglich, die Austenitkorngröße an den entkohlten Hohlproben zu bestimmen. Wie sich der geringere Kohlenstoffgehalt auf das Hochtemperaturgefüge und somit auf die AKG auswirkt, konnte nicht untersucht werden.

6.3.2 Dilatometermessungen

Tabelle 6.2 gibt einen Überblick, der in diesem Kapitel angewendeten Temperaturprogramme. Ergänzend sind in dieser Tabelle auch die wichtigsten Daten bezüglich Vorbehandlungen, Proben- und Zyklenanzahl zu finden.

Tab.6.2: Übersicht der Versuchsdaten für den experimentellen Teil.

		Versuchsreihen	
		Ab1	Ab2
Material entkohlt		ja	ja
Homogenisierungsglühlung, gemäß Kap.5.3.1		ja	ja
WBH- Parameter, gemäß Kap.5.3.2	1. Segment	20K/s	20K/s
	2. Segment	950°C, 5min	950°C, 5min
	3. Segment	0.1K/s	0.1K/s
	4. Segment	750°C, 30min	760°C, 30min
	5. Segment	0.1K/s	0.1K/s
	6. Segment	20K/s	20K/s
Probenanzahl		2	2
Zyklenanzahl je Probe		5	5

Die Dilatometermessungen wurden an zwei Versuchsreihen Ab1 und Ab2 durchgeführt, wobei sich beide lediglich in ihrer isothermen Haltetemperatur unterscheiden haben (siehe 4.Segment Tab.6.2). Sowohl die Versuchsreihe Ab1 als auch Ab2 wurden an zwei entkohlten und homogenisierten Proben, die jeweils mit A und B bezeichnet wurden, durchgeführt. Die Diagramme in Abb.6.11a-d und Abb.6.12a-d zeigen die Auswertung der experimentell ermittelten Kurven der γ/α -Umwandlung.

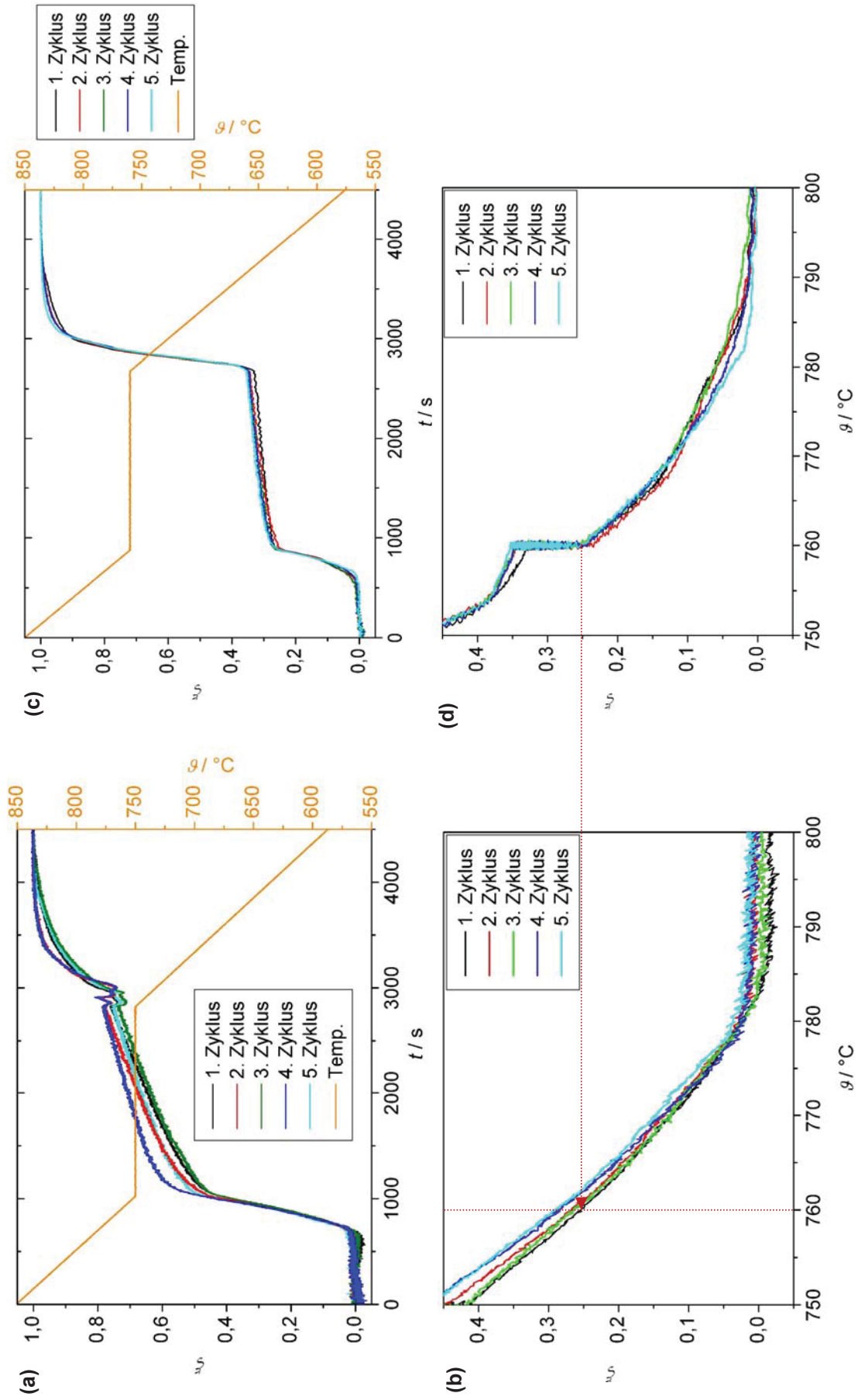


Abb.6.11: Volumenanteil Ferrit ξ : (a) als Funktion der Zeit, Ab1-A, (b) als Funktion der Temperatur für den ersten Teil der Umwandlung, Probe Ab1-A (c) als Funktion der Zeit, Ab2-A, (d) als Funktion der Temperatur für den ersten Teil der Umwandlung, Probe Ab2-A.

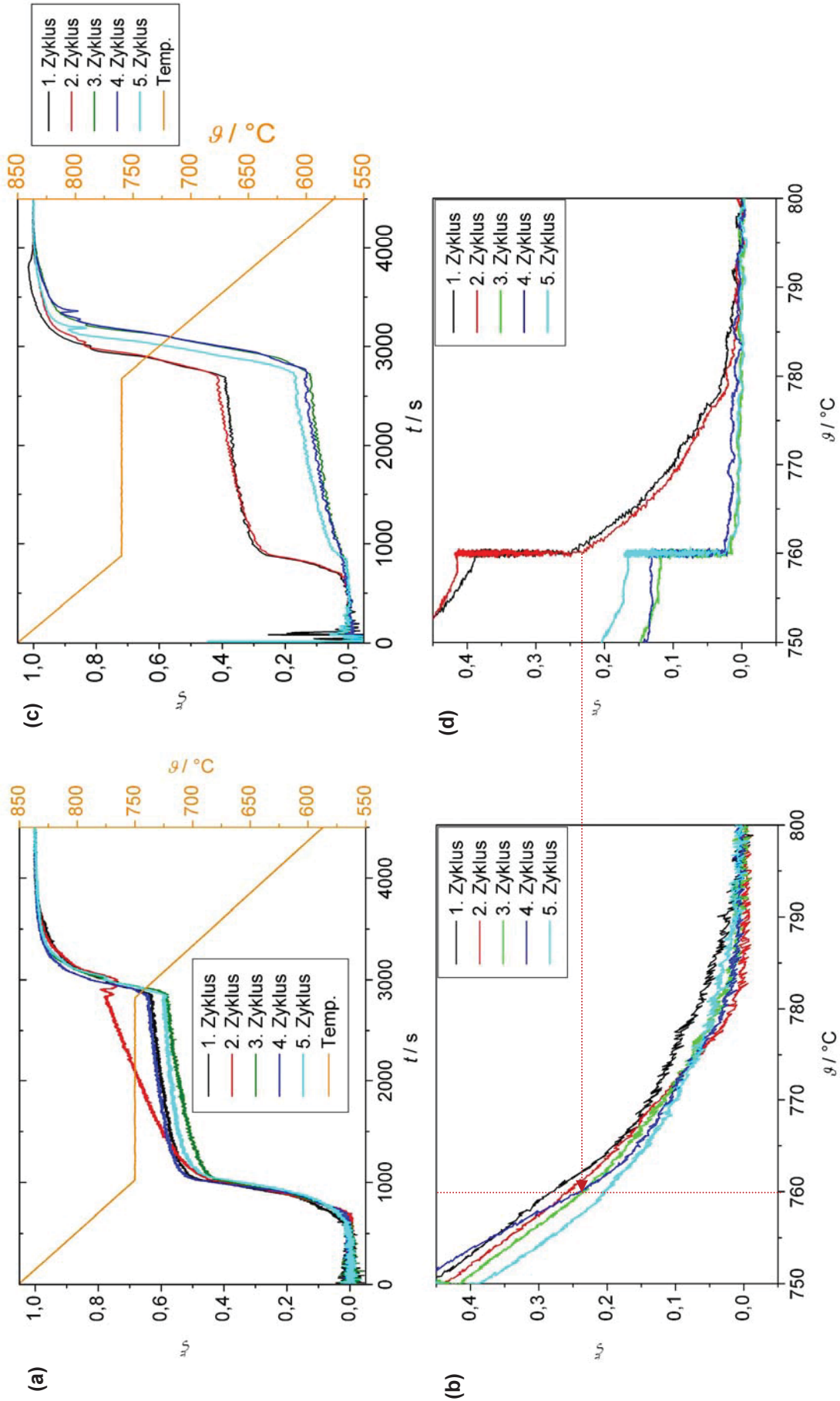


Abb.6.12: Volumenanteil Ferrit ξ_v : **(a)** als Funktion der Zeit, Ab1-B, **(b)** als Funktion der Temperatur für den ersten Teil der Umwandlung, Probe Ab1-B **(c)** als Funktion der Zeit, Ab2-B, **(d)** als Funktion der Temperatur für den ersten Teil der Umwandlung, Probe Ab2-B.

Zuerst erfolgt ein Vergleich von Probe A und Probe B der gleichen Versuchsreihe, sowohl für Ab1 und für Ab2. Anschließend werden beide Versuchsreihen Ab1 und Ab2 miteinander verglichen.

Vergleich von Probe Ab1-A mit Probe Ab1-B:

Die einzelnen Zyklen lassen sich sowohl für Probe A als auch für Probe B gut reproduzieren. Der Vergleich der Kurvenschar von Probe A (Abb.6.11a,b) mit der von Probe B (Abb.6.12a,b) zeigt, dass die Umwandlung in beiden Fällen bei ca. 785°C bis 790°C beginnt. Der erste Teil der Umwandlung passiert noch während des kontinuierlichen Abkühlens, wobei die einzelnen Zyklen von A und B einen annähernd gleichen Verlauf haben. Zu Beginn des isothermen Segments sind in beiden Proben bereits 45% bis 55% Austenit in Ferrit umgewandelt. Mit Ausnahme des 2.Zyklus, verhält sich Probe B während der isothermen Umwandlung etwas träger als Probe A. Daher sind am Ende der Isothermen bei Probe A bereits 75% bis 80% in Ferrit umgewandelt, das entspricht zum gleichen Zeitpunkt ca. 15% mehr als in Probe B. Im folgenden kontinuierlichen Abkühlsegment zeigen sich besonders bei Probe A, aber auch bei B, Unstetigkeiten im Verlauf der Kurven (Abb.6.11a und Abb.6.12a). Dies ist bei beiden Proben auf die magnetische Umwandlung zurückzuführen und ist in Kap.6.3.4.1 ausführlicher erläutert. Der letzte Teil der Umwandlung erfolgt in beiden Fällen gleich und ab 640°C bis 660°C ist die Austenit/Ferrit- Umwandlung abgeschlossen.

Vergleich von Probe Ab2-A mit Probe Ab2-B:

Das anfängliche Schwingen der Ferritfraktion von Probe B in Abb.6.12c ist auf eine nicht streng lineare Dilatationsgerade zurückzuführen. Es kann an dieser Stelle nicht gesagt werden, ob dies von der Probe oder vom Dilatometer verursacht wurde. Der Bereich der γ/α -Umwandlung wird dadurch jedoch nicht beeinflusst.

Abb.6.11c,d zeigt, dass bei Probe A alle fünf Zyklen praktisch deckungsgleich sind und damit die γ/α -Umwandlungskinetik bei allen Zyklen annähernd gleich ist.

In Abb.6.12d ist zu sehen, dass bei Probe B der erste und der zweite Zyklus bei ca. 785°C starten. Während des isothermen Bereichs und im darauf folgenden kontinuierlichen Abkühlsegment zeigt die Probe bei diesen beiden Zyklen ebenfalls ein sehr ähnliches Verhalten. Die Zyklen drei bis fünf weisen untereinander ebenfalls ein ähnliches Verhalten auf. Jedoch gegenüber dem ersten und dem zweiten Zyklus verhalten sie sich völlig unterschiedlich, wie in Abb.6.12c,d zu sehen ist. Die Probe wandelt ab dem 3.Zyklus wesentlich träger um, wobei die Umwandlung erst bei

Erreichen des isothermen Segments startet (siehe Abb.6.12d). Diese zwischen 2. und 3.Zyklus einsetzende Änderung der Umwandlungskinetik ist auf das Kornwachstum zurückzuführen und ist in Kap.6.3.3.2 ausführlicher beschrieben.

Für den nachfolgenden Vergleich der beiden Proben werden von der Probe A alle Zyklen und von der Probe B nur der 1. und der 2.Zyklus berücksichtigt. Bei Gegenüberstellung der Kurvenschar von Probe A und der von Probe B ist zu erkennen, dass in beiden Fällen die Umwandlung zwischen 785°C bis 790°C beginnt. Im ersten kontinuierlichen Abkühlsegment wandeln sowohl bei Probe A als auch bei Probe B ca. 25% Austenit in Ferrit um. Während des isothermen Segments wandeln 10% in Probe A und 15% in Probe B um. Im folgenden zweiten kontinuierlichen Abkühlsegment zeigen sich besonders bei Probe B Unstetigkeiten im Verlauf der Kurven (Abb.6.12c). Dies ist wie bei der vorhergehenden Versuchsreihe Ab1 auf die magnetische Umwandlung zurückzuführen und ist in Kap.6.3.4.2 ausführlicher erläutert. In Probe A ist die Umwandlung bei 660°C und bei Probe B bereits bei 640°C abgeschlossen.

Vergleich von Probe Ab1 mit Probe Ab2:

Vergleicht man die Ergebnisse der Dilatometermessungen von Ab1 mit jenen aus Ab2 ergeben sich folgende Erkenntnisse. Das Temperaturprogramm von Ab2 unterscheidet sich zu Ab1 lediglich in der Haltetemperatur. Das bedeutet, dass der Verlauf der Volumsfraktion Ferrit bei allen untersuchten Proben im ersten kontinuierlichen Segmenten (bis 760°C) gleich sein sollte. Bestätigt wird dies dadurch, dass bei allen Proben und Zyklen, d.h. Ab1-A (1.-5.), Ab1-B (1.-5.), Ab2-A (1.-5.) und Ab2-B (1.-2.), die Umwandlung bei 785°C bis 790°C beginnt. Ebenfalls bekräftigt wird dies durch die Gegenüberstellung von Abb.6.11b mit Abb.6.11d und Abb.6.12b mit Abb.6.12d. Würde sich die Isotherme in Abb.6.11b und Abb.6.12b bei 760°C befinden, hätten in beiden Fällen ca. 25% Austenit in Ferrit umgewandelt. Das entspricht dem gleichen Anteil, wie bei Versuchsreihe Ab2 (Abb.6.11d und Abb.6.12d). Zur Veranschaulichung wurde dieser Bereich in Abb.6.11b,d und Abb.6.12b,d gekennzeichnet.

Die Reproduzierbarkeit dieser Ergebnisse und der Vergleich mit jenen der Vorversuche (Kap.6.1.4) zeigt, dass die für die Proben angewendete Homogenisierungsglühung erfolgreich war.

6.3.3 Ferritkorngröße

6.3.3.1 Versuchsreihe Ab1

Die mittlere lineare Ferritkorngröße wurde sowohl bei Probe A als auch bei Probe B nach dem 5. Zyklus bestimmt und ist in Tab.6.3 zusammengefasst.

Tab.6.3: Ergebnis Ferritkorngrößen-Bestimmung.

Versuch	Ab1-A	Ab1-B
mittlere lineare Ferritkorngröße	$44 \pm 4 \mu\text{m}$	$43 \pm 3 \mu\text{m}$
Anzahl der gemessenen Ferritkörner	197	214

Der Unterschied der Korngrößen ist gering und auch in den Schlibfbildern kaum zu erkennen (siehe Abb.6.13a,b). Die Morphologie der Körner zeigt sich in beiden Fällen gleich. Allerdings ist auch zu erkennen, dass in Probe A und B, neben dem mittleren Ferritkorndurchmesser, auch vergrößerte Ferritkörner entstehen.

Das ähnliche bis gleiche Verhalten von Probe A und B bezüglich ihrer Umwandlungskinetik bestätigt sich auch durch die praktisch gleiche Ferritkorngröße beider Proben.

Der Vergleich der beiden Ferritkorngrößen mit der in Kap.6.3.1 bestimmten Austenitkorngröße zeigt, dass letztere etwas kleiner ist. Das kann auf folgende Phänomene zurückzuführen sein:

- a) Die tatsächliche Austenitkorngröße beim 5.Zyklus ist etwas größer als beim 1.Zyklus, bei dem die AKG bestimmt wurde.
- b) Aus den Austenitkörnern ($\bar{L} \pm \Delta L = 37 \pm 2 \mu\text{m}$) entstehen etwas größere Ferritkörner bei der Abkühlung. Dieses Phänomen wurde bei einem unlegierten Stahl in [43] und an einem IF-Stahl in [9] beobachtet.

Wie in Abb.6.11a,b und Abb.6.12a,b zu sehen, zeigt sich das Umwandlungsverhalten bei allen Zyklen, sowohl für Probe A als auch für Probe B, gut reproduzierbar. Daraus lässt sich schließen, dass sowohl die Austenitkorngröße und die sich daraus entwickelnde Ferritkorngröße bei den einzelnen Zyklen annähernd konstant waren. Aus diesem Grund werden aus den vorhandenen Austenitkörnern etwas größere Ferritkörner entstehen, und damit würde Fall b) zutreffen.

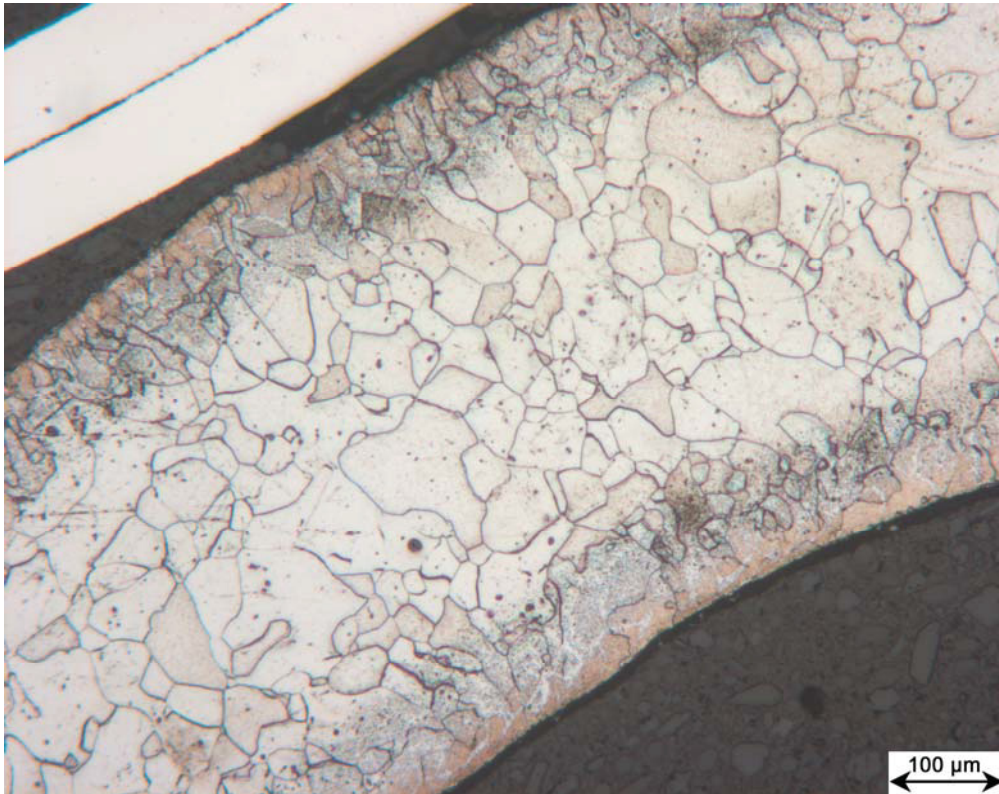


Abb.6.13a: Ferritkorn Grenzen der Probe Ab1-A nach 5. Zyklus, geätzt mit Nital. Links oben im Bild ist die Einbettklammer zu sehen.

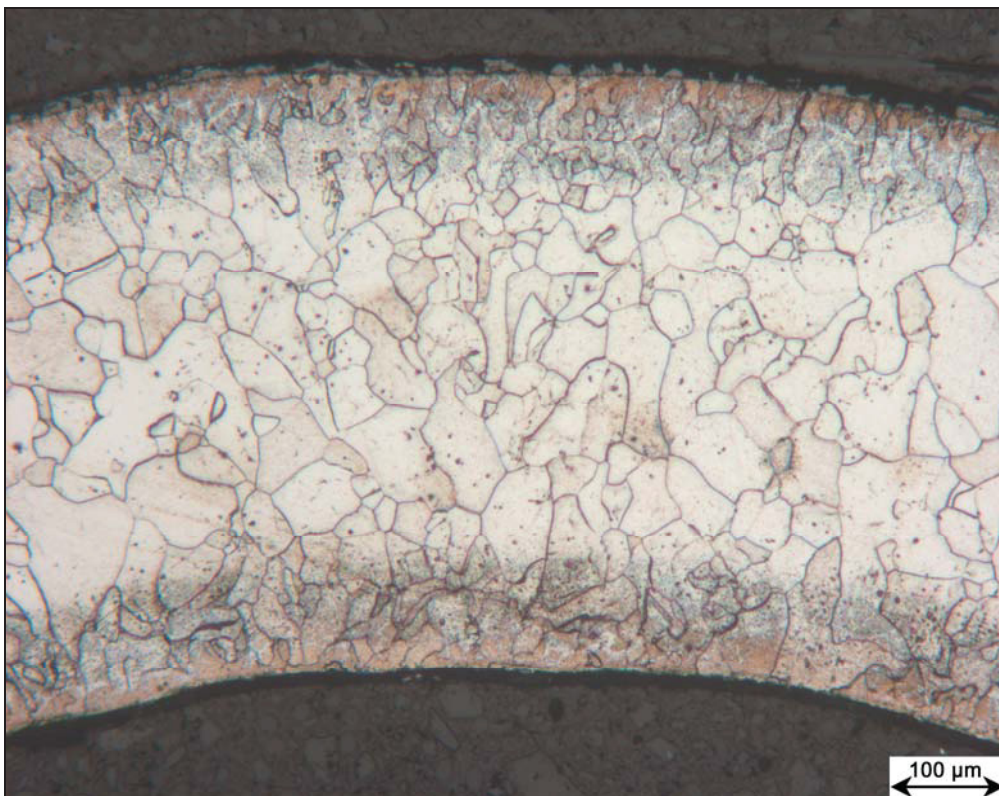


Abb.6.13b: Ferritkorn Grenzen der Probe Ab1-B nach 5. Zyklus, geätzt mit Nital.

6.3.3.2 Versuchsreihe Ab2

Die mittlere lineare Ferritkorngröße wurde sowohl bei Probe A als auch bei Probe B nach dem 5. Zyklus bestimmt und ist in Tab.6.4 zusammengefasst.

Tab.6.4: Ergebnis Ferritkorngrößen-Bestimmung.

Versuch	Ab2-A	Ab2-B
mittlere lineare Ferritkorngröße	$36 \pm 2 \mu\text{m}$	$52 \pm 5 \mu\text{m}$
Anzahl der gemessenen Ferritkörner	308	178

Der Unterschied der Korngrößen ist auch deutlich in den Schlibfbildern (Abb.6.14a,b) zu erkennen. Die in Abb.6.14b dargestellte Probe B zeigt sich wesentlich grobkörniger als Probe A (Abb.6.14a). Es ist auch ersichtlich, dass es bei Probe B Ferritkörner gibt, die wesentlich größer bzw. kleiner als der mittlere Ferritkorndurchmesser sind. Probe A zeigt hingegen eine homogenere Verteilung der Korngröße.

Durch den Vergleich der Ferritkorngrößen mit der Umwandlungskinetik (aus Abb.6.11c,d und Abb.6.12c,d) beider Proben, lässt sich nun folgendes schließen: Bei Probe A sind alle Zyklen sehr gut reproduzierbar. Daraus folgt, dass sowohl die Austenitkorngröße als auch die Ferritkorngröße für die einzelnen Zyklen annähernd konstant war. Das bedeutet, dass aufgrund der praktisch gleichen Umwandlungskinetik die Ferritkorngröße nach den Zyklen eins bis vier der in Tab.6.4 angeführten sehr ähnlich war.

Der erste und zweite Zyklus von Probe B verhält sich sehr ähnlich zu den fünf Zyklen von Probe A. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass die Austenit- und Ferritkorngröße der beiden ersten Zyklen von Probe B ähnlich derer von Probe A waren.

Ab dem dritten Zyklus von Probe B (Abb.6.12c,d) stellt sich eine komplett andere Umwandlungskinetik gegenüber den beiden ersten ein. Die Zyklen drei bis fünf verhalten sich zueinander ebenfalls konstant, und das lässt darauf schließen, dass auch für diese drei Zyklen ähnliche Korngrößen vorlagen. Deshalb wäre nach dem dritten und vierten Zyklus ein ähnliches Ferritgefüge wie nach dem fünften in Abb.6.14b zu erwarten.

Aus den Ergebnissen in Abb.6.12c,d und der groben Ferritkorngröße kann der Schluss gezogen werden, dass es bei Probe B während des Austenitisierungsprozesses für den 3.Zyklus zu einem ausgeprägten Kornwachstum gekommen ist. Das größere Austenitkorn bietet einerseits weniger Keimstellen für den Ferrit, wodurch sich, wie in Abb.6.12d zu sehen, die γ/α -Umwandlung erheblich verzögert, und andererseits ergibt sich eine größere Ferritkorngröße nach dem 3.Zyklus. Dieses gröbere Ferritkorn stellt nun den neuen Ausgangszustand für den 4.Zyklus dar. Das bedeutet, dass für den Austenitisierungsprozess des 4.Zyklus weniger Keimstellen für die α/γ -Umwandlung zur Verfügung stehen. Dadurch ergibt sich auch für den 4.Zyklus ein gröberes Austenitkorn und ein trägeres γ/α -Umwandlungsverhalten, welches sich ähnlich zum 3.Zyklus verhält. In weiterer Folge zeigt sich auch der 5.Zyklus ähnlich zum dritten und vierten Zyklus. Aus diesem speziellen Verhalten von Probe B folgt, dass das Austenitkornwachstum während des 3.Zyklus zu einer anderen, aber ebenfalls reproduzierbaren Umwandlungskinetik geführt hat. Aus dem ähnlichen Verhalten der Zyklen drei bis fünf lässt sich schließen, dass es zu keinem weiteren Austenitkornwachstum gekommen ist und die Ferritkorngröße nach den 3. und 4.Zyklus ähnlich der in Abb.6.14b waren. Das einmalige Kornwachstum während der Austenitisierung im 3.Zyklus sollte mit den in der Probe vorhandenen nichtmetallischen Einschlüssen in Zusammenhang stehen.

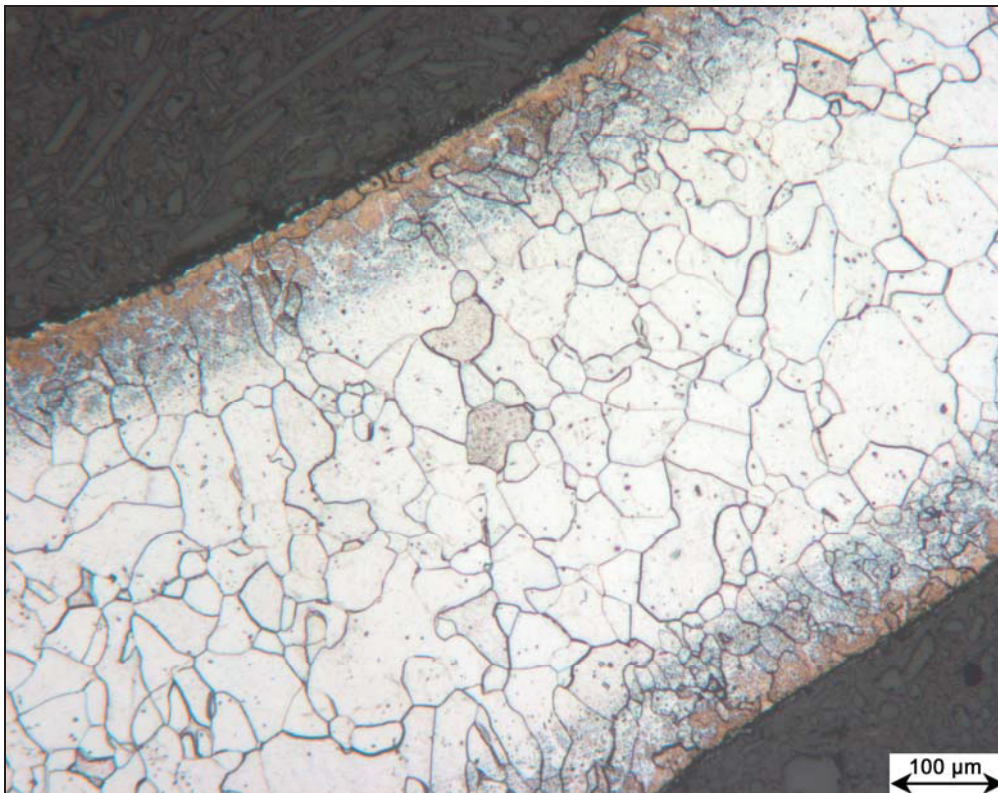


Abb.6.14a: Ferritkorngrenzen der Probe Ab2-B nach 5. Zyklus, geätzt mit Nital.

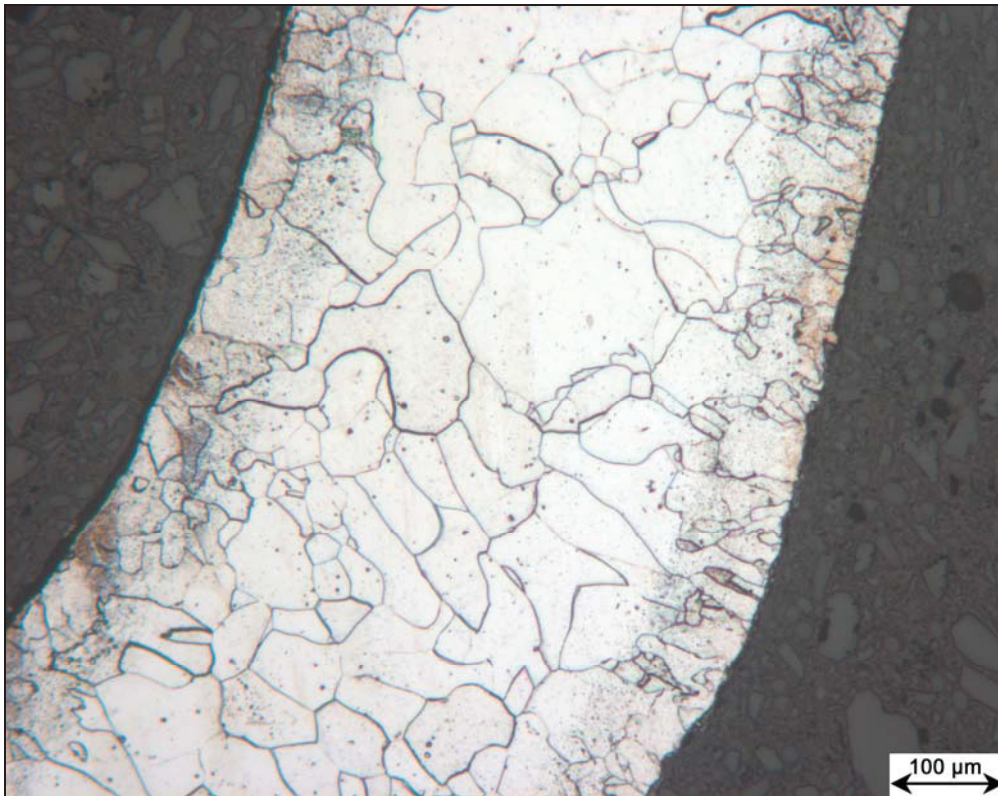


Abb.6.14b: Ferritkornengrenzen der Probe Ab2-A nach 5. Zyklus, geätzt mit Nital.

6.3.4 Einfluss der paramagnetischen/ferromagnetischen-Umwandlung auf die Längenänderung

6.3.4.1 Versuchsreihe Ab1

Die paramagnetisch/ferromagnetische-Umwandlung, die sowohl beim Aufheizen als auch während der Abkühlung durchlaufen wird, kann anhand der Generatorleistung des Dilatometers (siehe Kap.5.2.2) bewertet werden.

In Abb.6.15a,b ist der Aufheiz- und Abkühlvorgang des 2. Zyklus von Probe A und in Abb.6.15c,d das Aufheizen und Abkühlen des 1.Zyklus von Probe B dargestellt. Die schwarze Linie gibt den Verlauf der Längenänderung wieder und die grüne Linie die Generatorleistung. Die rote Linie soll zur besseren Sichtbarkeit der magnetischen Umwandlung in den Dilatationskurven dienen.

Wie in beiden Aufheizkurven in Abb.6.15a und Abb.6.15c zu sehen ist, lässt sich die magnetische Umwandlung sehr gut anhand des Sprungs in der Generatorleistung

identifizieren. Die Umwandlung vom para- in den ferromagnetischen Zustand beeinflusst ebenfalls den Verlauf der Längenänderung und wird z.B. auch in [41] beobachtet. Die Leistungskurven decken den gleich Temperaturbereich wie die Dilatationskurven ab.

Das in Abb.6.15b und Abb.6.15d abrupte Absinken der Generatorleistung zeigt, dass in diesen Temperaturbereichen der größte Teil vom para- in den ferromagnetischen Zustand umwandelt. In diesem Temperaturbereich sind auch die anomalen Verläufe der Ferritfraktion (z.B. Abb.6.11a) und der Längenänderung (z.B. Abb.6.15b) zu sehen. Der Bereich der magnetischen Umwandlung in Abb.6.15d ist kleiner als jener Bereich in Abb.6.15b. Die dadurch bedingte geringere Beeinflussung der Längenänderungskurve äußert sich auch in deren Auswertung (Abb.6.12a). Die Volumensfraktion Ferrit von Probe B (1. Zyklus) weist einen erheblich geringeren Ausschlag des Kurvenverlaufs auf als der 2. Zyklus von Probe A.

Der Abschluss der magnetischen Umwandlung kann erst dann erfolgen, wenn der letzte Anteil Austenit in Ferrit umgewandelt hat. Daher wird sich bei der Abkühlung die magnetische Umwandlung bis zum Ende der γ/α -Umwandlung mit dieser überlagern. Die Erkennbarkeit dieser Überlagerung ist davon abhängig, in welchem Ausmaß und Bereich die magnetische Umwandlung den Verlauf der Längenänderung beeinflusst.

Die para-/ferromagnetische-Umwandlung in den Zyklen drei bis fünf von Probe B zeigen ähnliches Verhalten wie der erste Zyklus. In Probe A verläuft die magnetische Umwandlung in allen Zyklen gleich wie im dargestellten zweiten Zyklus. Die magnetische Umwandlung im 2. Zyklus von Probe B verhält sich gleich zu jenen von Probe A.

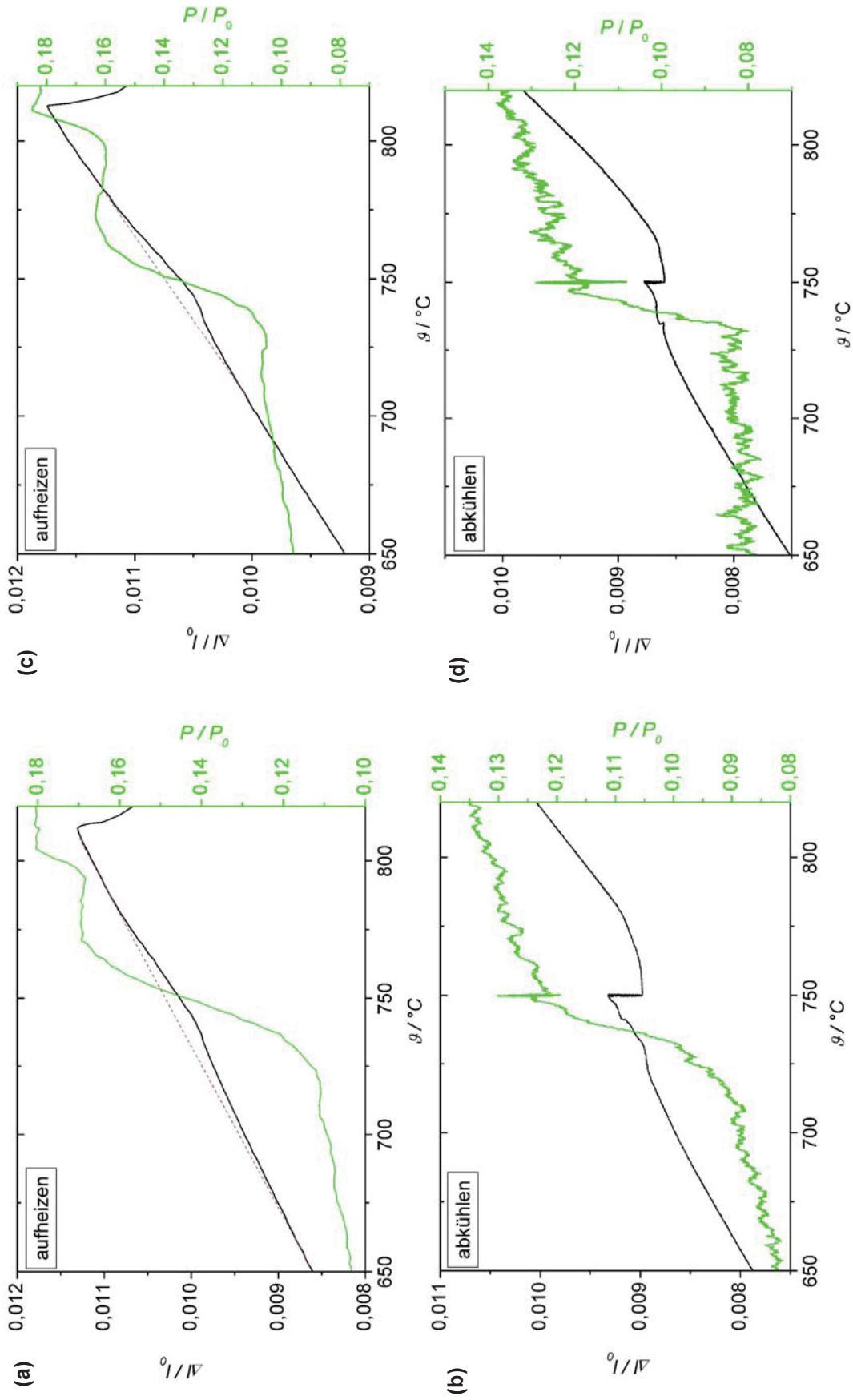


Abb.6.15: Verlauf der relativen Generatorleistung und der relativen Dilatation in Abhängigkeit der Temperatur: **(a)** für den Aufheizvorgang von Probe Ab1-A, 2.Zyklus, **(b)** für den Abkühlvorgang von Probe Ab1-A, 2.Zyklus, **(c)** für den Aufheizvorgang von Probe Ab1-B, 1.Zyklus, **(d)** für den Abkühlvorgang

6.3.4.2 Versuchsreihe Ab2

Bezugnehmend auf das unterschiedliche Verhalten von Zyklus zwei und drei der Probe B in Abb.6.12c,d soll dies auch mit Abb.6.16b und Abb.6.16d diskutiert werden. In Abb.6.16a,b ist der Aufheiz- und Abkühlvorgang des 2.Zyklus und in Abb.6.16c,d der 3.Zyklus von Probe B dargestellt. Die schwarze Linie gibt den Verlauf der relativen Längenänderung wieder und die grüne Linie die Generatorleistung. Die rote Linie soll auch hier zur besseren Sichtbarkeit der magnetischen Umwandlung an der Dilatationskurve dienen. Auch bei diesem Temperaturregime können die Leistungskurven des Generators zur Identifizierung der magnetischen Umwandlungen dienen, wie in Abb.6.16a und Abb.6.16c zu erkennen ist.

Der Großteil der magnetischen Umwandlung des 2.Zyklus findet im Bereich zwischen 720°C bis 740°C (siehe Abb.6.16b) statt. Das entspricht auch jenem Temperaturbereich, in dem sich der anomale Verlauf (Unstetigkeit) in der Ferritfraktionskurve (siehe Abb.6.12c) befindet.

Die Unstetigkeit in der Ferritfraktionskurve (Abb.6.12c) des 3. Zyklus befindet sich im Temperaturbereich von ca. 700°C bis 715°C. Dieser Temperaturbereich deckt sich mit dem Bereich der magnetischen Umwandlung in Abb.6.16d. Vergleicht man die beiden Leistungskurven in Abb.6.16b und Abb.6.16d, so ist zu erkennen, dass bei letzterer der überwiegende Teil der magnetischen Umwandlung bei geringerer Temperatur stattfindet. Dies kann dadurch begründet werden, dass beim wesentlich trägeren 3.Zyklus zuerst ein gewisser Teil Austenit in Ferrit umwandeln muss, bevor die Umwandlung von paramagnetischen in den ferromagnetischen Ferrit erfolgen kann.

Aufgrund des gleichen Verhaltens bezüglich der para-/ferromagnetische-Umwandlung in den Zyklen eins bis fünf von Probe A ist lediglich ein Zyklus (5.Zyklus) in Abb.6.17 dargestellt. Bei Probe A zeigt sich bei allen fünf Zyklen eine geringe Beeinflussung der der Dilatationskurve durch die magnetische Umwandlung. Das hat jedoch keinen Einfluss auf die Kurven der Volumsfraktion Ferrit in Abb.6.11c.

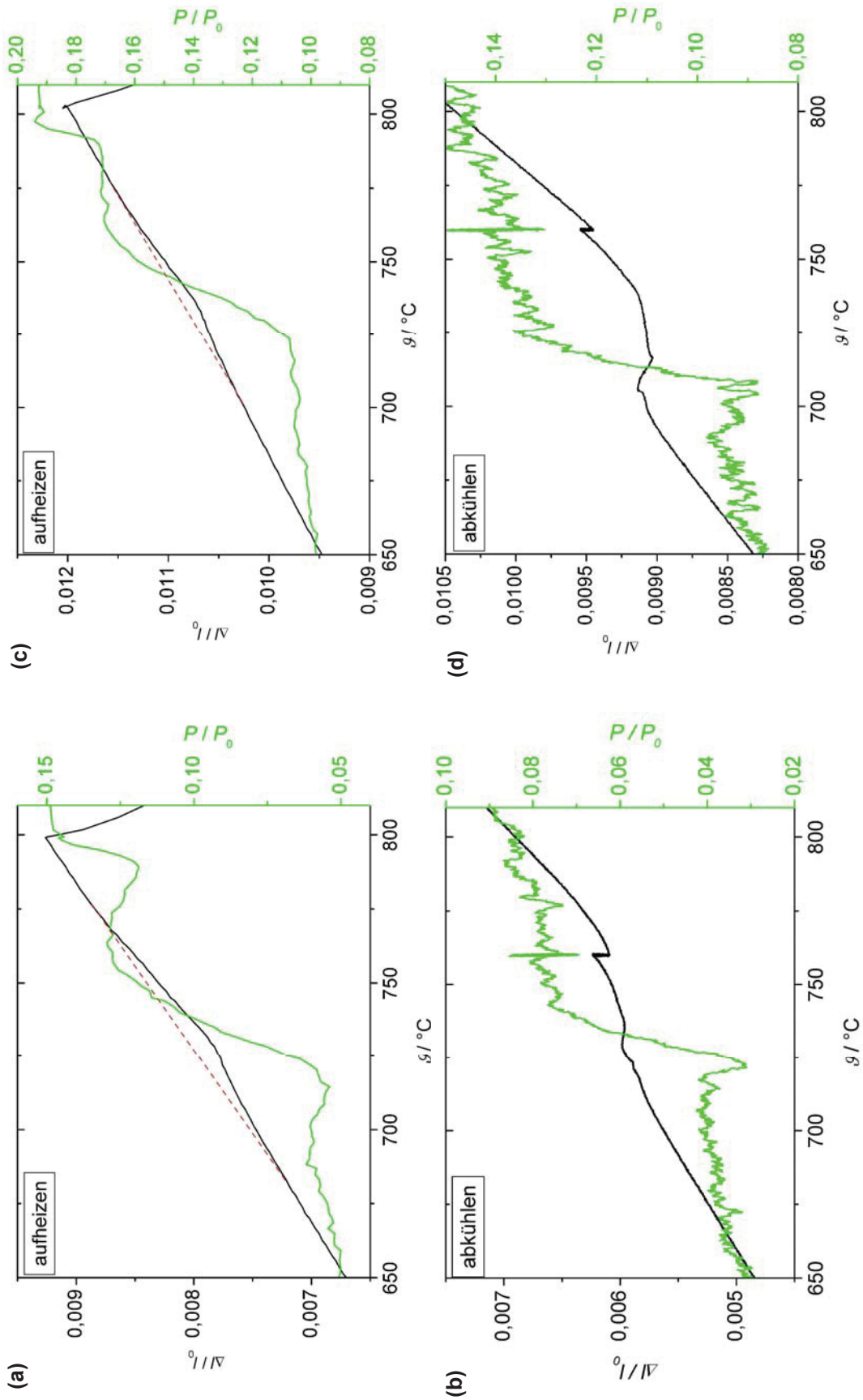


Abb.6.16: Verlauf der relativen Generatorleistung und der relativen Dilatation in Abhängigkeit der Temperatur: **(a)** für den Aufheizvorgang von Probe Ab2-B, 2.Zyklus, **(b)** für den Abkühlvorgang von Probe Ab2-B, 2.Zyklus, **(c)** für den Aufheizvorgang von Probe Ab2-B, 3.Zyklus, **(d)** für den Abkühlvorgang

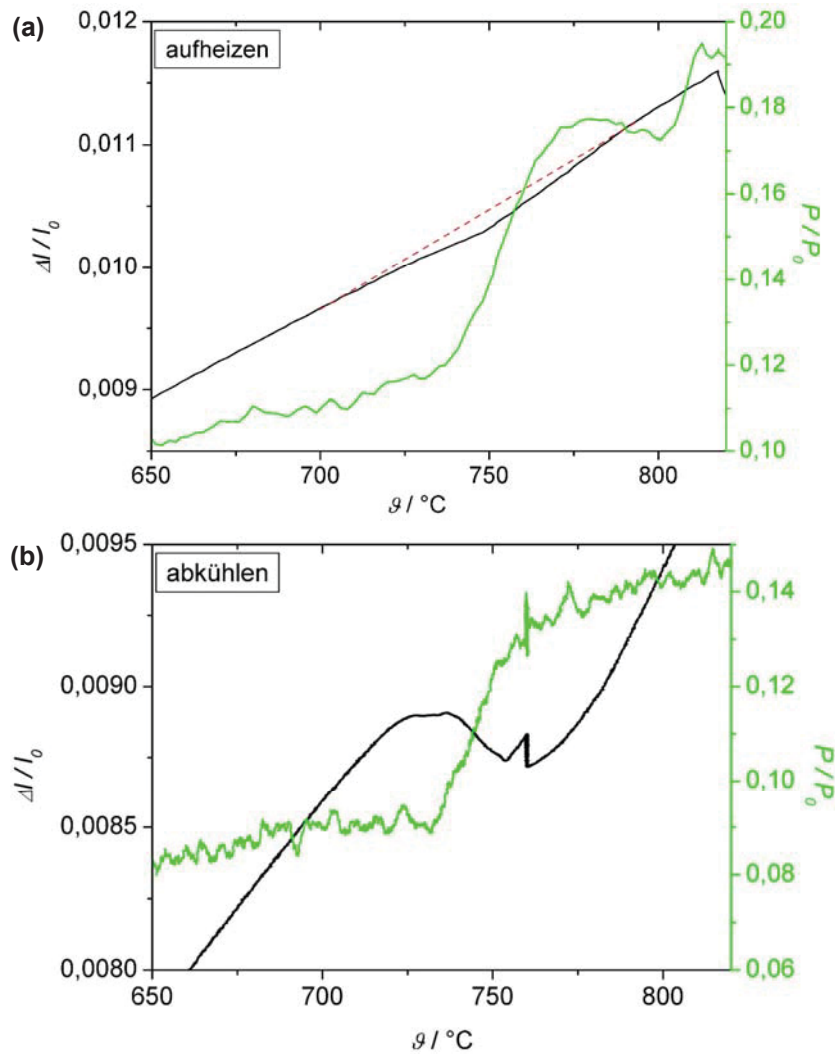


Abb.6.17: Verlauf der relativen Generatorleistung und der relativen Dilatation in Abhängigkeit der Temperatur (a) für den Aufheizvorgang von Probe Ab2-A, 5.Zyklus, (b) für den Abkühlvorgang von Probe Ab2-A, 5.Zyklus

Der Vergleich von Abb.6.11a, Abb.6.12a, Abb.6.11c und Abb.6.12c zeigt, dass der Großteil der magnetischen Umwandlung erst passiert, wenn 75% bis 90% Ferrit vorhanden sind. Vor allem in Probe Ab2-B in Abb.6.12c ist dies deutlich zu erkennen. Die magnetische Umwandlung befindet sich bei dieser Probe stets im Bereich bei 80 % bis 90% Ferritanteil. Die Verschiebung der Kurven (3. bis 5.Zyklus) nach rechts bedeutet jedoch, dass diese bei deutlich geringerer Temperatur stattfindet. Somit zeigen diese Versuche, dass die magnetische Umwandlung nicht nur von der Temperatur sondern auch vom Ferritanteil abhängig ist.

Aus den Ergebnissen lässt sich auch schließen, dass der Austenit zuerst in die paramagnetische Modifikation des Ferrits umwandelt und nicht direkt in die ferromagnetische.

6.4 Vergleich des berechneten und des experimentell bestimmten Ferritanteils

Ausgehend von den in Kap.3.2.3 berechneten Phasengrenzen soll ein Vergleich mit den experimentell ermittelten Daten aus dem Kap.6.3.2 erfolgen.

Die in Tab.5.1b angeführten Molenbrüche der Komponenten Cr und Ni sind in den berechneten Fe - Cr - Ni Phasendiagrammen mit den $\alpha/\alpha+\gamma/\gamma$ -Löslichkeitsgrenzen in Abb.6.18a,b dargestellt. Laut den Berechnungen befindet sich der Beginn der γ/α -Umwandlung für diese Legierungszusammensetzung im Bereich zwischen 830°C bis 840°C (siehe Abb.6.18a) und bei ca. 770°C bis 780°C (siehe Abb.6.18b) ist diese abgeschlossen.

Entsprechend der Ergebnisse aus den experimentellen Versuchen Ab1 und Ab2 beginnt sich im Bereich zwischen 785°C bis 790°C der erste α -Mischkristall aus dem Austenit auszuscheiden (siehe Abb.6.11b,d und Abb.6.12b,d). Das Ende der Umwandlungen befindet sich im Temperaturbereich von 640°C bis 660°C.

Der Vergleich des berechneten und experimentell bestimmten Zweiphasengebiets bzw. Umwandlungsbereich zeigt einen erheblichen Unterschied. Einerseits ist der berechnete Temperaturbereich der Umwandlung erheblich kleiner und andererseits befindet sich dieser Bereich bei wesentlich höherer Temperatur als der experimentell bestimmte.

Nickel und Chrom sind in Eisen bei den vorhandenen Legierungsgehalten als Substitutionselemente gelöst. Wie in Abb.4.1 zu sehen, besitzen Substitutionselemente einen wesentlich geringeren Diffusionskoeffizienten als interstitiell gelöste Atome, besonders bei tiefen Temperaturen. Somit benötigen diffusionsgesteuerte Umwandlungen im Mehrphasengebiet bei $T=\text{konst.}$ sehr viel Zeit (tatsächlich $t \rightarrow \infty$) um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Liegt also eine zu hohe Abkühlrate vor, kann eine gleichgewichtsnaher Umwandlung nicht stattfinden und der Vergleich mit einem Phasendiagramm ist daher nicht zulässig. Um einen aussagekräftigen Vergleich durchführen zu können, müsste die Abkühlrate wesentlich geringer sein.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen erfolgten mit einer Abkühlrate von 0.1K/s. Dass diese Abkühlgeschwindigkeit einer Gleichgewichtsabkühlung nicht nahe kommt, zeigt die Zunahme des Ferritanteils während des isothermen Haltens. Auch am Ende der isothermen Segmente (siehe Abb.6.11a,c und Abb.6.12a,c) ist zu erkennen, dass zu diesem Zeitpunkt die Steigung der Kurven positiv ist, d.h. der Gleichgewichtszustand ist noch nicht erreicht. Daraus lässt sich schließen, dass

sowohl Versuch Ab1 als auch Ab2 nach sehr langem Halten auf ihren Isothermen vollständig in Ferrit umwandeln, wie laut Abb.6.18a,b gefordert ist.

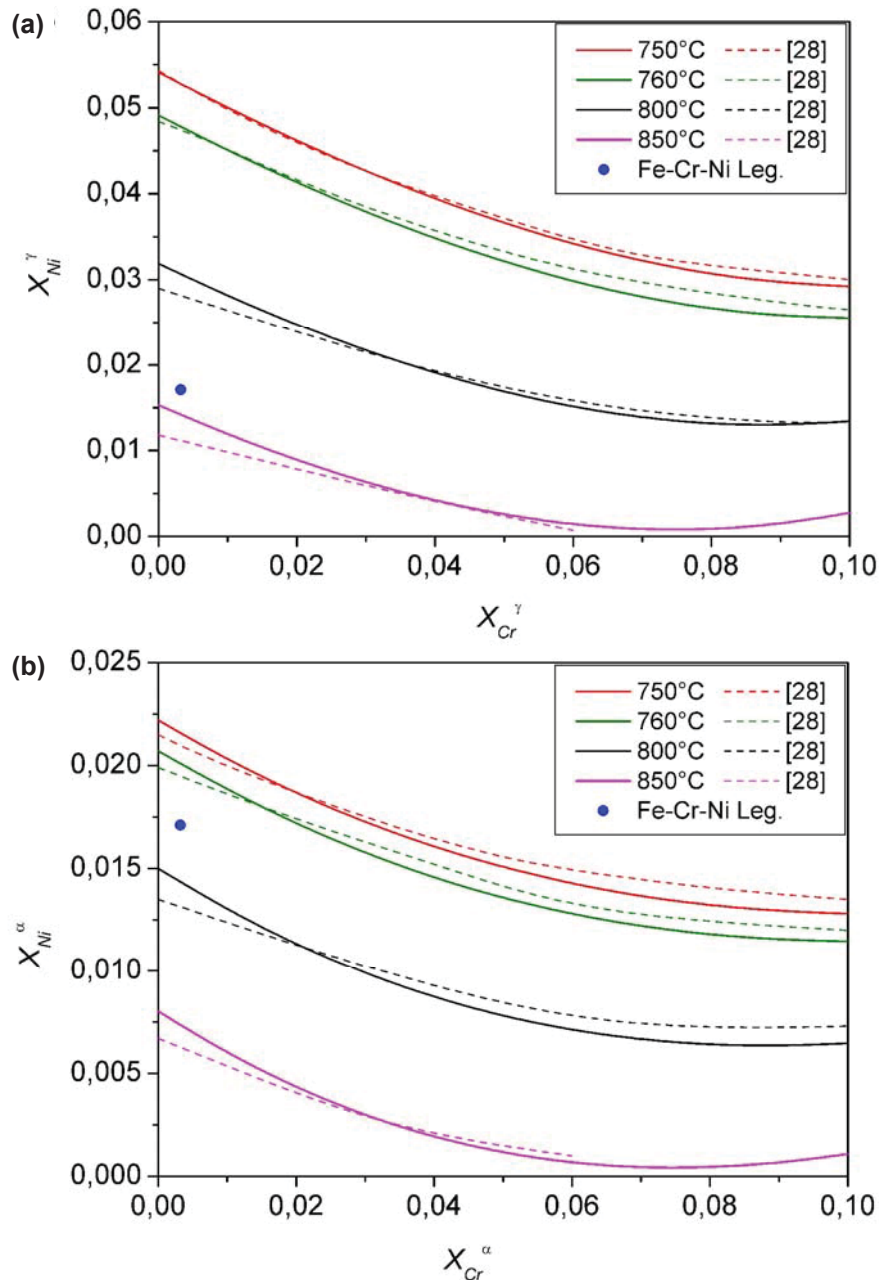


Abb.6.18: Lage der Legierungszusammensetzung in den berechneten Fe-Cr-Ni Phasendiagrammen.

(a) $\gamma/\alpha+\gamma$ und (b) $\alpha+\gamma/\alpha$.

Eine weitere Beeinflussung der Umwandlungskinetik stellen auch die Gefügebildungsprozesse dar, welche in der Berechnung von Phasendiagrammen nicht berücksichtigt werden. Das solche Gefügebildungsprozesse einen erheblichen

Einfluss auf das Umwandlungsverhalten ausüben, ist deutlich bei Versuch Ab2-B (Abb.6.12c,d) zu sehen.

7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Austenit/Ferrit-Umwandlung einer Fe - Cr - Ni Modelllegierung experimentell zu charakterisieren. Ein Teil der γ/α -Umwandlung erfolgte während eines isothermen Segments, wobei das Umwandlungsverhalten für zyklische Wärmebehandlungen mit einem Dilatometer zu untersuchen war. Die mit mehreren Proben durchgeführten zyklischen Versuche dienten dazu, um statistisch aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten. Zusätzlich wurde ein Verfahren adaptiert, mit dem es möglich war die ehemalige Austenitkorngröße in dem nahezu kohlenstofffreien Material zu bestimmen. Ein weiteres Ziel war es, für das zu untersuchende Legierungssystem einen „Gibbsenergieminimierer“ zu programmieren, der für den eisenreichen Bereich ein Phasendiagramm zu berechnen gestattet. Die Ergebnisse sollten mit einem mittels ThermoCalc berechneten Phasendiagramm verglichen werden.

Für die Austenitkorngrößenbestimmung wurde die Methode des thermischen Ätzens weiterentwickelt und ist in Form einer Publikation im Anhang B beigelegt. Es konnte gezeigt werden, dass sich bei zu hohem O_2 -Partialdruck eine Oxidschicht bildet, die das Entstehen der Furchen verhindert bzw. Furchen verdeckt. Verschiedene Sauerstoffgetter wurden verwendet, um den Gehalt an Restsauerstoff in der Probenkammer zu senken, damit man die ehemaligen Austenitkorn Grenzen im kohlenstoffarmen Material sichtbar machen kann. Es hat sich gezeigt, dass durch das Einbringen eines organischen Klebstoffs in die Probenkammer Reaktionen ablaufen, die zu einer weiteren Absenkung des Restsauerstoffgehaltes führen. Die Oxidation an der Probenoberfläche kann dadurch weitgehend vermieden werden und so können die ehemaligen Austenitkorn Grenzen besonders klar dargestellt werden.

Dilatometermessungen mit Abkühlraten $v_{Ar} \geq 1K/s$ zeigten, dass die aufgezeichnete Längenänderung und damit die Auswertung der Messergebnisse durch die Kontraktion der Quarzschubstangen verfälscht wurde. Ausschließlich Messungen mit kleinen Abkühlraten von $v_{Ar}=0.1K/s$ beeinflussten die Dilatationskurven nicht.

Die zyklische Durchführung der Wärmebehandlungen ergab, dass die Umwandlungskinetik der einzelnen Zyklen erst nach einer vorhergehenden einmaligen Homogenisierungsglühung gut reproduzierbar war. Das sehr unterschiedliche Umwandlungsverhalten der einzelnen Zyklen ohne Homogenisierungsglühung kann auf Diffusionsgradienten in Ausgangsmaterial zurückgeführt werden.

Mit der verminderten Abkühlrate $v_{Ar}=0.1K/s$ und der Homogenisierungsglühung war es möglich, die Dilatometermessungen zur Bestimmung der Umwandlungskinetik

reproduzierbar durchzuführen. Zum einen ist die Kinetik der Zyklen einer Probe vergleichbar und zum anderen zeigen auch unterschiedliche Proben (welche die gleiche WBH durchlaufen haben) ein annähernd gleiches Umwandlungsverhalten. Beispielhaft, für die erfolgreiche zyklische Durchführbarkeit der Wärmebehandlungen, sei hier nochmals Abb.6.11c aus Kap.6.3.2 dargestellt.

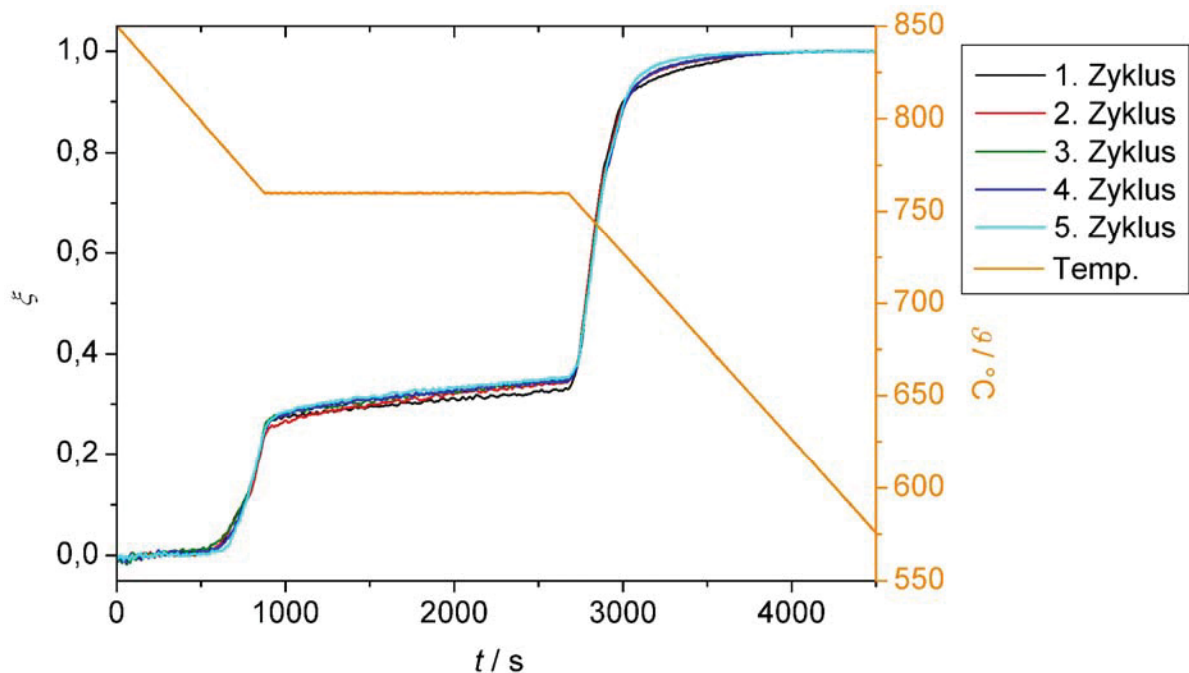


Abb.7.1: Volumenanteil Ferrit als Funktion der Zeit, Probe Ab2-A (siehe Abb.6.11c, Kap.6.3.2)

Mit Hilfe der zyklischen Versuche konnte an einer Probe gezeigt werden, dass Kornwachstumsvorgänge die γ/α -Umwandlungskinetik erheblich beeinflussen. Das wurde durch die Gegenüberstellung der experimentell ermittelten Umwandlungskinetik mit den Ferritkorngrößen dargestellt.

Aufgrund der Legierungszusammensetzung befindet sich die paramagnetische/ferromagnetische-Umwandlung in einem Temperaturbereich, in dem auch die γ/α -Umwandlung stattfindet. Die dadurch bedingte Überlagerung beeinflusst die Längenänderung der Proben und ist daher auch in einem bestimmten Bereich der Kurven der Umwandlungskinetik ersichtlich. Eine genauere Betrachtung der magnetischen Umwandlung hat ergeben, dass diese beim Abkühlen erst abläuft, wenn ein genügend hoher Ferritanteil vorliegt.

Aus dem Vergleich der mit Maple und ThermoCalc berechneten Phasendiagramme lässt sich schließen, dass es der programmierte „Gibbsenergieminimierer“ ermöglicht, die Löslichkeitsgrenzen des Fe - Cr, Fe - Ni und Fe - Cr - Ni Systems zu ermitteln.

Der Vergleich der experimentell bestimmten Daten mit dem berechneten Fe - Cr - Ni Phasendiagrammen zeigt, dass die Umwandlung erst bei vergleichsweise tiefen Temperaturen (also bei einer erheblichen Unterkühlung) einsetzt. Die in dieser Arbeit experimentell ermittelte Umwandlungskinetik sowie die Austenit- und Ferritkorngröße, sollen als Vergleichs- bzw. Eingangsdaten für Modellrechnungen dienen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] http://www.worldsteel.org/?action=stats_search&keuze=steel&country=all&from=2007&to=2007 (International Iron and Steel Institute)
- [2] Svoboda, J., Fischer, F.D., Fratzl, P., Gamsjäger, E., Simha, N.K.: Kinetics of interfaces during diffusional transformation, *Acta Materialia* 49 (2001), 1249–1259.
- [3] Gamsjäger, E.: Diffusional phase transformations in low-alloy steels- theory and application to continuous casting, *Fortschritt - Berichte VDI Nr. 672*, (2003).
- [4] Svoboda, J., Gamsjäger, E., Fischer, F. D., Fratzl, P.: Application of the thermodynamic extremal principle to the diffusional phase transformation, *Acta mater.* 52 (2004) 959-967.
- [5] Svoboda, J., Vala, J., Gamsjäger, E., Fischer, F. D.: A thick-interface model for diffusive and massive phase transformations in substitutional alloys, *Acta mater.* 54 (2006) 3953-3960.
- [6] www.maplesoft.com, Version 8.0
- [7] ASTM E112, Section 3, Metals Test Methods and Analytical Procedures: Establishing Austenite Grain Size, (1998), 244-146.
- [8] Twisk, F.A., Zwetsloot, R.P.A.: Eine neue Ätztechnik zur Darstellung der Austenitkörner in kohlenstoffarmen und sehr kohlenstoffarmen Stählen, *Praktische Metallographie*, 39, (2002) 2, 61-69.
- [9] Akbari, G.H.; Sellars, C.M.; Whiteman, J.A.: Austenite and ferrite grain sizes in interstitial free steel, *Materials Science and Technology*, 11, (1995), 1261-1265.
- [10] García de Andrés, C., Caballero, F. G., Capdevila, C., San Martín, D.: Revealing austenite grain boundaries by thermal etching: advantages and disadvantages, *Materials Characterization*, 49, (2003), 121-127.

-
- [11] Kop, T.A.: A dilatometric study of the austenite/ferrite interface mobility, Ph.D. Thesis, Technische Universität Delft, 2000.
- [12] Oink, M., Tichelaar, F.D., Brakman, C.M., Mittermeijer, E.J., van der Zwaag, S.: Quantitative analysis of the dilatation by decomposition of Fe-C austenites; calculation of volume change upon transformation, *Z. Metall.* 87, (1996), 24.
- [13] Gamsjäger, E., Militzer, M., Fazeli, F., Svoboda, J., Fischer, F.D.: Interface mobility in case of the austenite to ferrite phase transformation, *Comput. Mater. Sci.* 37, (2006), 94-100.
- [14] Militzer, M.: Austenite decomposition kinetics in advanced low carbon steels, M. Koiwa, K. Otsuka, T. Miyazaki (Eds.), *Solid-Solid Phase Transformations '99*, JIM, Sendai, (1999), 1521-1524.
- [15] Porter, D.A.; Easterling, K.E.: 1992, *Transformations in metals and alloys*, 2nd edition, Chapman & Hall, London.
- [16] Smallman, R.E., Bishop, R.J.: 1999, *Modern physical metallurgy and materials engineering*, 6th edition, Butterworth Heiemann, Oxford.
- [17] Christian, J.W. : 1981, *The theory of transformations in metals and alloys*, Part I, 2nd edition, Pergamon Press, Oxford.
- [18] Oonk, H.A.J.: 1981, *Phase theory*, 1st edition, Elsevier, Amsterdam.
- [19] Haasen, P.: 1994, *Physikalische Metallkunde*, 3.Auflage, Springer-Verlag, Berlin.
- [20] Dinsdale, A.T.: SGTE data for pure elements, *CALPHAD*, 15, No. 4, (1991) 317-425.
- [21] Gamsjäger, E.: A note on the contact conditions at migrating interfaces, *Acta Materialia*, 55, (2007), 4823-4833.

-
- [22] Cardarelli, F.: 2000, Materials handbook - a concise desktop reference, 2nd edition, Springer-Verlag, London.
- [23] Hillert, M., Qiu, C.: A thermodynamic assesment of the Fe-Cr-Ni-C system, Correction to Metall. Trans. A, 22A, (1991), 2187-2198.
- [24] www.thermocalc.com; PKP Database,Version 1.1
- [25] Owen, E.A., Liu, Y.H.: Futher X-Ray study of the equilibrium diagram of the iron-nickel system, Journal of the Iron and Steel Institute,163,(1949), 132-137.
- [26] www.thermocalc.com; PBIN Database,Version 1.1
- [27] Purdy, G.R., Brechet, Y.J.M.: Equilibrium and diffusion in coherent multilayers, Acta materialia, 44, (1996), Seite 4853-4864.
- [28] www.thermocalc.com; TCS Steels/Fe-Alloys Database, Version 2.0
- [29] Clemens, H.: Metallkunde I, Wintersemester 2005/06.
- [30] Lotter, U., Pircher, H.: Einflüsse auf das Keimbildungsbedingte Umwandlungsverhalten in niedriglegierten Stählen, Sonderbände der Praktischen Metallographie, 16, (1985), 287-297.
- [31] Doktorowski, A.: Datenbasierte Modellierung der Gefügebildung bei der Austenit/Ferrit-Umwandlung von Stählen, Freiburger Forschungshefte, 2002.
- [32] Hougardy, H.P.: 1990, Umwandlung und Gefüge unlegierter Stähle, 2.Auflage, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf, Seite 8,55.

-
- [33] www.tuev-nord.cz/
- [34] www.baehr-thermo.de
- [35] Handbuch Baehr Dilatometer
- [36] Petzow, G.: 1994, Metallographisches, Keramographisches, Plastographisches Ätzen, 6. Auflage, Borntraeger-Verlag, Berlin – Stuttgart, Deutschland, Seite 200ff.
- [37] www.wkm.mw.tum.de/Lehre/Download/WK_Praktikum/PR_WK_Gefuege.pdf
- [38] Gottstein, G.: 2001, Physikalische Grundlagen der Materialkunde, 2.Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [39] www.soft-imaging.net/
- [40] Exner, H.E., u.a.: Quantitative Beschreibung der Gefügegeometrie - Eine praktische Anleitung zu manuellen Verfahren, Praktische Metallographie, 30, (1993) 6, 287-293.
- [41] Mohapatra, G., Sommer, F., Mittemeijer, E.J.: Calibration of a quenching and deformation differential dilatometer upon heating and cooling: Thermal expansion of Fe and Fe-Ni alloys, Thermochemica Acta, 453, (2007), 31-41.
- [42] Schumann, H.: 1991, Metallographie, 13. Auflage, Verlag für Grundstoffindustrie Stuttgart, Seite 474
- [43] Borchers, H., Boxhorn, G.: Einfluss der Umkörnung auf Korngröße und Gefügeausbildung von Ferrit und Austenit in einem unlegierten Stahl mit 0.15%C, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 29, (1958), 47-56

Anhang

Anhang A „Gibbsenergieminimierer“ für das Fe - Cr - Ni System

A.1 Programmcode

> restart;

Allgemeine Gaskonstante

> R:=8.3144:

Molenbruch Austenit (fcc)

> x_fe_fcc:=1-x_cr_fcc-x_ni_fcc:

Molenbruch Ferrit (bcc)

> x_fe_bcc:=1-x_cr_bcc-x_ni_bcc:

Kritische Temperatur $T_{Fe,Cr,Ni}^*$ in Ferrit (bcc)

> Tc_bcc:=1043*x_fe_bcc-311.5*x_cr_bcc+575*x_ni_bcc
 +(1650+550*(x_cr_bcc-x_fe_bcc))*x_fe_bcc*x_cr_bcc
 +(2373+617*(x_cr_bcc-x_ni_bcc))*x_cr_bcc*x_ni_bcc:

Magnetisches Moment $B_{0;Fe,Cr,Ni}$ in Ferrit (bcc)

> B0_bcc:=2.22*x_fe_bcc-0.008*x_cr_bcc+.85*x_ni_bcc-0.85*x_fe_bcc*x_cr_bcc
 +4*x_cr_bcc*x_ni_bcc:

Berechnung des magnetischen Beitrags zur Gibbsenergie

> tau_bcc:=(T/Tc_bcc):

p_bcc:=0.4:

D_bcc:=1.55828482:

g_tau_g1:=-((tau_bcc^(-5)/10+tau_bcc^(-15)/315+tau_bcc^(-25)/1500)/D_bcc):

g_tau_k1:=1-(((79*tau_bcc^(-1)/140*p_bcc)+(474/497)*(p_bcc^(-1)-1)*(tau_bcc^3/6
 +tau_bcc^9/135+tau_bcc^15/600))/D_bcc):

g_mag_g1:=R*T*g_tau_g1*ln(B0_bcc+1):

$$g_mag_k1:=R*T*g_tau_k1*\ln(B0_bcc+1):$$

Gibbsenergien der Reinelemente in bcc-Phase

$$\begin{aligned} > g_bcc_fe:=1225.7+124.134*T-23.5143*T*\ln(T)-0.00439752*(T^2)-5.89269e- \\ & \quad 8*(T^3) \\ & \quad +77358.5*(T^{-1}): \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} > g_bcc_cr:=-8856.94+157.48*T-26.908*T*\ln(T)+1.89435e-3*(T^2)-1.47721e-6*(T^3) \\ & \quad +139250*(T^{-1}): \end{aligned}$$

$$> g_bcc_ni:=g_fcc_ni+8715.084-3.556*T:$$

Gibbsenergien der Reinelemente in fcc-Phase

$$> g_fcc_fe:=g_bcc_fe-1462.4+8.282*T-1.15*T*\ln(T)+6.4e-4*(T^2):$$

$$> g_fcc_cr:=g_bcc_cr+7284+0.163*T:$$

$$> g_fcc_ni:=-5179.159+117.854*T-22.096*T*\ln(T)-4.8407e-3*(T^2):$$

Wechselwirkungsparameter für bcc-Phase

$$> L0_bcc_fecr:=20500-9.68*T:$$

$$L0_bcc_crni:=21310-13.6585*T:$$

$$L1_bcc_crni:=25800-7.8927*T:$$

$$L0_bcc_feni:=-956.63-1.28726*T:$$

$$L1_bcc_feni:=1789.03-1.92912*T:$$

$$L0_bcc_fecrni:=1390:$$

Wechselwirkungsparameter für fcc

$$> L0_fcc_fecr:=10833-7.477*T:$$

$$L1_fcc_fecr:=1410:$$

$$L0_fcc_crni:=8347-12.1038*T:$$

$$L1_fcc_crni:=29895-16.3838*T:$$

$$L0_fcc_feni:=-12054.355+3.27413*T:$$

$$L1_fcc_feni:=11082.1315-4.45077*T:$$

$$L2_fcc_feni:=-725.805174:$$

$$L0_fcc_fecrni:=1618:$$

Exzess Gibbsenergie der bcc-Phase

$$\begin{aligned} >g_ex_bcc:=x_fe_bcc*x_cr_bcc*(L0_bcc_fecr)+x_cr_bcc*x_ni_bcc*(L0_bcc_crni \\ &+L1_bcc_crni*(x_cr_bcc-x_ni_bcc)) \\ &+x_fe_bcc*x_ni_bcc*(L0_bcc_feni+L1_bcc_feni*(x_fe_bcc-x_ni_bcc)) \\ &+x_fe_bcc*x_ni_bcc*x_cr_bcc*L0_bcc_fecrni: \end{aligned}$$

Exzess Gibbsenergie der fcc-Phase

$$\begin{aligned} >g_ex_fcc:=x_fe_fcc*x_cr_fcc*(L0_fcc_fecr+L1_fcc_fecr*(x_cr_fcc-x_fe_fcc)) \\ &+x_cr_fcc*x_ni_fcc*(L0_fcc_crni+L1_fcc_crni*(x_cr_fcc-x_ni_fcc)) \\ &+x_fe_fcc*x_ni_fcc*(L0_fcc_feni+L1_fcc_feni*(x_fe_fcc-x_ni_fcc)) \\ &+L2_fcc_feni*(x_fe_fcc-x_ni_fcc)^2 \\ &+x_fe_fcc*x_ni_fcc*x_cr_fcc*L0_fcc_fecrni: \end{aligned}$$

Gibbsenergie der bcc-Phase

$$\begin{aligned} >g_bcc:=x_fe_bcc*g_bcc_fe+x_cr_bcc*g_bcc_cr+x_ni_bcc*g_bcc_ni \\ &+R*T*(x_fe_bcc*\ln(x_fe_bcc)+x_cr_bcc*\ln(x_cr_bcc)+x_ni_bcc*\ln(x_ni_bcc)) \\ &+g_ex_bcc+g_mag_g1: \end{aligned}$$

Gibbsenergie der fcc-Phase

$$\begin{aligned} >g_fcc:=x_fe_fcc*g_fcc_fe+x_cr_fcc*g_fcc_cr+x_ni_fcc*g_fcc_ni \\ &+R*T*(x_fe_fcc*\ln(x_fe_fcc)+x_cr_fcc*\ln(x_cr_fcc)+x_ni_fcc*\ln(x_ni_fcc)) \\ &+g_ex_fcc: \end{aligned}$$

Ableitung der Gibbsenergie nach dem entsprechenden Molenbruch

$$>al_g_bcc_ni:=diff(g_bcc,x_ni_bcc):$$

```
al_g_bcc_cr:=diff(g_bcc,x_cr_bcc):
```

```
al_g_fcc_ni:=diff(g_fcc,x_ni_fcc):
```

```
al_g_fcc_cr:=diff(g_fcc,x_cr_fcc):
```

Definition der Temperatur und eines Gleichgewichtsmolenbruches

```
> x_cr_fcc:=0.01:
```

```
> T:=800+273:
```

```
> theta:=T-273:
```

Berechnen der Gleichgewichtsmolenbrüche (Phasengrenzen)

```
> for i from 1 to 10 do
```

```
  x[i]:=x_cr_fcc+0.001:
```

```
  x_cr_fcc:=x[i]:
```

```
> g1:= g_fcc-g_bcc-al_g_fcc_ni*x_ni_fcc+al_g_fcc_cr*(1-x_cr_fcc)
      -(1-x_cr_bcc)*al_g_bcc_cr+x_ni_bcc*al_g_bcc_ni = 0:
```

```
g2:= g_fcc-g_bcc+al_g_fcc_ni*(1-x_ni_fcc)-al_g_fcc_cr*x_cr_fcc
      +x_cr_bcc*al_g_bcc_cr-(1-x_ni_bcc)*al_g_bcc_ni = 0:
```

```
g3:= g_fcc-g_bcc-al_g_fcc_ni*x_ni_fcc-al_g_fcc_cr*x_cr_fcc
      +x_cr_bcc*al_g_bcc_cr+x_ni_bcc*al_g_bcc_ni = 0:
```

```
res:= fsolve({g1,g2,g3},{x_cr_bcc,x_ni_bcc,x_ni_fcc},
             {x_cr_bcc=0..0.6,x_ni_bcc=0..0.6,x_ni_fcc=0..0.6}); assign(res);
x_cr_bcc,x_ni_bcc,x_ni_fcc; print(theta,x_cr_bcc,x_cr_fcc,x_ni_bcc,x_ni_fcc);
unassign('x_cr_bcc','x_ni_bcc','x_ni_fcc');
```

```
end :
```

```
800, 0.009079469781, 0.011, 0.01317855172, 0.02776705031
```

```
800, 0.009928695573, 0.012, 0.01302040018, 0.02741471786
```

```
800, 0.01078199086, 0.013, 0.01286356577, 0.02706576730
```

800, 0.01163937953, 0.014, 0.01270806324, 0.02672022175
800, 0.01250088579, 0.015, 0.01255391354, 0.02637811750
800, 0.01336653411, 0.016, 0.01240113572, 0.02603948678
800, 0.01423634925, 0.017, 0.01224974694, 0.02570435739
800, 0.01511035619, 0.018, 0.01209976650, 0.02537276164
800, 0.01598858030, 0.019, 0.01195121350, 0.02504473136
800, 0.01687104716, 0.020, 0.01180410584, 0.02472029549

A.2 Variablenliste

R	Allgemeine Gaskonstante
T	Temperatur in Kelvin
theta	Temperatur in Grad Celsius
x_fe_fcc	Molenbruch von Eisen in der Gamma-Phase
x_cr_fcc	Molenbruch von Chrom in der Gamma-Phase
x_ni_fcc	Molenbruch von Nickel in der Gamma-Phase
x_fe_bcc	Molenbruch von Eisen in der Alpha-Phase
x_cr_bcc	Molenbruch von Chrom in der Alpha-Phase
x_ni_bcc	Molenbruch von Nickel in der Alpha-Phase
Tc_bcc	kritische Temperatur für die Alpha-Phase
B0_bcc	magnetische Moment
tau_bcc	Verhältnis von der absoluten Temperatur zu kritischen
p_bcc	Konstante, abhängig von der Kristallstruktur
D_bcc	Konstante, abhängig von der Kristallstruktur
g_tau_g1	Faktor zur Berechnung des magnetischen Beitrags, tau_bcc > 1
g_tau_k1	Faktor zur Berechnung des magnetischen Beitrags, tau_bcc ≤ 1
g_mag_g1	magnetischer Beitrag zur Gibbsenergie, tau_bcc > 1
g_mag_k1	magnetischer Beitrag zur Gibbsenergie, tau_bcc ≤ 1
g_bcc_fe	Gibbsenergie von Eisen in der Alpha-Phase
g_bcc_cr	Gibbsenergie von Chrom in der Alpha-Phase
g_bcc_ni	Gibbsenergie von Nickel in der Alpha-Phase
g_fcc_fe	Gibbsenergie von Eisen in der Gamma-Phase
g_fcc_cr	Gibbsenergie von Chrom in der Gamma-Phase
g_fcc_ni	Gibbsenergie von Nickel in der Gamma-Phase
L0_bcc_fecr	Eisen-Chrom Wechselwirkungsparameter für die Alpha-Phase
L0_bcc_crni	Chrom-Nickel Wechselwirkungsparameter für die Alpha-Phase
L1_bcc_crni	Chrom-Nickel Wechselwirkungsparameter für die Alpha-Phase
L0_bcc_feni	Eisen-Nickel Wechselwirkungsparameter für die Alpha-Phase
L1_bcc_feni	Eisen-Nickel Wechselwirkungsparameter für die Alpha-Phase
L0_bcc_fecrni	Eisen-Chrom-Nickel Wechselwirkungsparameter für die Alpha-Phase
L0_fcc_fecr	Eisen-Chrom Wechselwirkungsparameter für die Gamma-Phase
L1_fcc_fecr	Eisen-Chrom Wechselwirkungsparameter für die Gamma-Phase
L0_fcc_crni	Chrom-Nickel Wechselwirkungsparameter für die Gamma-Phase
L1_fcc_crni	Chrom-Nickel Wechselwirkungsparameter für die Gamma-Phase
L0_fcc_feni	Eisen-Nickel Wechselwirkungsparameter für die Gamma-Phase
L1_fcc_feni	Eisen-Nickel Wechselwirkungsparameter für die Gamma-Phase

L2_fcc_feni	Eisen-Nickel Wechselwirkungsparameter für die Gamma-Phase
L0_fcc_fecrni	Eisen-Chrom-Nickel Wechselwirkungsparameter für die Gamma-Phase
g_ex_bcc	Exzessgibbsenergie der Alpha-Phase
g_ex_fcc	Exzessgibbsenergie der Gamma-Phase
g_bcc	molare Gibbsenergie der Alpha-Phase
g_fcc	molare Gibbsenergie der Alpha-Phase
al_g_bcc_ni	Ableitung der Gibbsenergie nach dem Gleichgewichtsmolenbruch von Nickel in der Alpha-Phase
al_g_bcc_cr	Ableitung der Gibbsenergie nach dem Gleichgewichtsmolenbruch von Chrom in der Alpha-Phase
al_g_fcc_ni	Ableitung der Gibbsenergie nach dem Gleichgewichtsmolenbruch von Nickel in der Gamma-Phase
al_g_fcc_cr	Ableitung der Gibbsenergie nach dem Gleichgewichtsmolenbruch von Chrom in der Gamma-Phase
g1	Gleichgewichtsgleichung 1
g2	Gleichgewichtsgleichung 2
g3	Gleichgewichtsgleichung 3
res	Ergebnis (θ , X_{Cr}^{α} , X_{Cr}^{γ} , X_{Ni}^{α} , X_{Ni}^{γ})

Thermisches Ätzen zur Bestimmung der Austenitkorngröße in kohlenstoffarmen Stählen

Christopher Pöhl¹, Ernst Gamsjäger², Harald Leitner¹, Helmut Clemens¹

¹Department Metallkunde und Werkstoffprüfung, Montanuniversität Leoben,
Franz-Josef-Str. 18, 8700 Leoben, Austria

²Institut für Mechanik, Montanuniversität Leoben, Franz-Josef-Str. 18, 8700 Leoben,
Austria

Anhang B Publikation

B.1 Thermisches Ätzen zur Bestimmung der Austenitkorngröße in kohlenstoffarmen Stählen

Christopher Pöhl¹, Ernst Gamsjäger², Harald Leitner¹, Helmut Clemens¹

¹Department Metallkunde und Werkstoffprüfung, Montanuniversität Leoben,
Franz-Josef-Str. 18, 8700 Leoben, Austria

²Institut für Mechanik, Montanuniversität Leoben, Franz-Josef-Str. 18, 8700 Leoben,
Austria

Schlagwörter: Austenitkorngrößenbestimmung, thermisches Ätzen, Dilatometer, kohlenstoffarmer Stahl;

Kurzfassung

In der einschlägigen Literatur findet man Arbeiten, welche die Bestimmung der Austenitkorngröße nach der Methode des thermischen Ätzens beschreiben. Diese Methode wurde weiterentwickelt. Zum thermischen Ätzen wurde die Heizvorrichtung eines Bähr 805 A/D Abschreck- und Umformdilatometer mit Vakuumkammer verwendet. An den beiden Enden der Probe wurden Molybdän-Plättchen als Gettermaterial mit Hilfe eines organischen Klebstoffs befestigt. Anschließend wurde die Probe der Austenitisierungsbehandlung unterzogen. Die Verbrennung des organischen Klebstoffs in der Probenkammer senkte den vorhandenen Restsauerstoffgehalt ab, so dass die sonst an der Oberfläche der Stahlprobe stattfindende Oxidation beinahe vollständig unterbunden wurde. Auf diese Weise lassen sich die Austenitkorn Grenzen kohlenstoffarmer Stähle deutlich darstellen. Die beschriebene Methode lässt sich auf Stähle eines weiten Zusammensetzungsbereiches anwenden.

Einleitung

Die Mikrostruktur von Stählen wird maßgeblich durch die bei ihrer Erzeugung durchlaufenen Phasenumwandlungen bestimmt. Besonders die Erstarrungskinetik und die Kinetik der Austenit/Ferrit-Umwandlung beeinflussen die Eigenschaften des Endproduktes entscheidend. Die γ/α -Umwandlungskinetik hängt vom

Temperaturverlauf, der Ausgangszusammensetzung und der Austenitkorngröße bei Umwandlungsbeginn ab. Die Methode zur Ermittlung der Austenitkorngröße ist abhängig vom Kohlenstoffgehalt des Stahls. In kohlenstoffarmen Stählen ist die Darstellung der ehemaligen Austenitkorn Grenzen und damit die Bestimmung der Austenitkorngröße mit Schwierigkeiten verbunden. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit einer Methode, die Austenitkorngröße auch bei Stählen mit sehr niedrigem Kohlenstoffgehalt experimentell zu ermitteln. Nach Riedl [1] gibt es sechs verschiedene Verfahren zur Bestimmung der Austenitkorngröße. Zwei dieser Verfahren - der McQuaid-Ehn Test und die Oxidationsmethode - können an Stählen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt angewendet werden. Das erstgenannte Verfahren kann für Fe-C Stähle mit einem Kohlenstoffgehalt $0 < w_C < 0.45\%$ und für mehrkomponentige Stähle mit $0 < w_C < 0.25\%$ eingesetzt werden (w_C ist der Massenbruch der Komponente C). Dabei erfolgt eine Aufkohlung der Randzone durch eine Austenitisierungsbehandlung in CO/CO₂ - Atmosphäre. Um die Austenitkorn Grenzen darstellen und die Korngröße messen zu können, ist es erforderlich, einen ausreichend hohen Kohlenstoffgehalt in der Randzone einzustellen. Dafür wird jedoch eine Glühdauer von mehreren Stunden im Austenitgebiet benötigt [1]. Aufgrund dieser Tatsache kann mit dem McQuaid-Ehn Test die Austenitkorngröße, für Stähle die nur kurze Austenitisierungszeiten erfahren dürfen, nicht bestimmt werden. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass die Austenitkorngröße nur im aufgekohlten Bereich bestimmt werden kann. In diesem Bereich kann sich aber verglichen mit dem nicht aufgekohlten Gebiet eine etwas unterschiedliche Korngröße einstellen.

Die Oxidationsmethode findet für Stähle mit einem Kohlenstoffgehalt $0.25 < w_C < 0.60\%$ Anwendung. Diese Methode beruht auf der selektiven Oxidation der Korngrenzen. Die Sauerstoffdiffusion entlang der Korngrenzen erfolgt schneller als jene im Volumen. Die Oxidschicht wird daher entlang der Korngrenzen tiefer in das Material vordringen als an den übrigen Stellen der Metalloberfläche. Diese Methode zur Bestimmung der Austenitkorngröße wurde von Twisk et al. [2] weiterentwickelt und kann nun auch bei Stählen mit sehr geringem Kohlenstoffgehalt, z.B. Ultra-Low-Carbon-Stählen, angewendet werden. Bei niedrigen Austenitisierungstemperaturen lassen sich die Austenitkorn Grenzen allerdings nur ungenügend darstellen. Zusätzlich ist es schwierig, den für den Versuch optimalen Sauerstoffpartialdruck zu finden, der je nach Stahlsorte variiert. Eine Abweichung von diesem optimalen Sauerstoffpartialdruck erschwert die metallographische Präparation, so dass sich in manchen Fällen die Austenitkorn Grenzen nur schlecht oder gar nicht sichtbar machen lassen [3].

Eine weitere, in [1] nicht beschriebene Methode zur Sichtbarmachung der ehemaligen Austenitkorngrenzen ist das so genannte thermische Ätzen. Die Darstellbarkeit der Korngrenzen wird bei dieser Methode von der chemischen Zusammensetzung nur unwesentlich beeinflusst. Anwendung findet die Methode z.B. zur Sichtbarmachung von Korngrenzen in Keramiken [4], intermetallischen Werkstoffen wie NiAl [5] und zur Darstellung der Austenitkorngrenzen in niedriglegierten Stählen [6]. Beim thermischen Ätzen wird die polierte Probe im Vakuum oder in inerter Atmosphäre auf Austenitisierungstemperatur erwärmt. Es entstehen an jenen Stellen Furchen, an denen die Korngrenzen an die Probenoberfläche treten. Als Transportmechanismen zur Furchenbildung an den Korngrenzen kommen neben der Oberflächendiffusion auch Volumsdiffusion und Verdampfung in Frage. Die an den Austenitkorngrenzen gebildeten Furchen können durch eine rasche Abkühlung auf Raumtemperatur konserviert werden. Mit Hilfe eines Lichtmikroskops (LIMI) können diese Furchen betrachtet werden, sofern die Oberflächenoxidation der Probe während der Temperaturbehandlung verhindert werden kann. Dies kann durch das Evakuieren der Probenkammer, d.h. durch Einstellen sehr niedriger Sauerstoffpartialdrücke erreicht werden. Sollte es gerätetechnisch nicht möglich sein, ausreichend kleine Drücke zu erzeugen, muss die Probe durch eine Gettersubstanz vor dem Restsauerstoff geschützt werden.

Ofen	Material	C	Cr	Ni	Si	Mn	V	Mo	Fe
DSC, Dilatometer	FeCrNi	0.0105	0.30	1.79	-	-	-	-	Rest
Dilatometer	X38CrMoV5-1	0.38	5.00	-	1.10	0.40	0.40	1.30	Rest

Tab. 1. Chemische Zusammensetzung der untersuchten Materialien (in Masse-%).

Das Ziel der Arbeit ist die Bestimmung der Austenitkorngöße eines nahezu kohlenstofffreien Fe-Cr-Ni Stahls (Tab. 1). Aufgrund der zuvor angeführten Nachteile des McQuaid-Ehn Tests und der Oxidationsmethode werden die ehemaligen Austenitkorngrenzen mit Hilfe des thermischen Ätzens sichtbar gemacht. Um die Oxidation der Probenoberfläche mit dem Restsauerstoff zu vermeiden, werden neben metallischen auch organische Gettersubstanzen eingesetzt. Die für die thermischen Ätzversuche erforderlichen Wärmebehandlungen (siehe Tab. 2) wurden einerseits im Ofen einer DSC-Anlage bzw. durch die im Dilatometer integrierte induktive Beheizung vorgenommen. Die Zusammensetzung des für Vergleichsmessungen verwendeten Warmarbeitsstahls (X38CrMoV5-1), mit vergleichsweise hohem C-Gehalt, ist ebenfalls in Tab. 1 zusammengestellt.

Bezeichnung	Material	Ofentyp	Aufheizrate [K/s]	ϑ_{γ} [°C]	t_{γ} [s]	Abkühlrate [K/s]
DSC	Fe-Cr-Ni	DSC	1.67	950	300	1.67
DIL1	Fe-Cr-Ni	Dilatometer	20	950	300	20
DIL2	X38CrMoV5-1	Dilatometer	20	1020	300	20
DIL3	X38CrMoV5-1	Dilatometer	20	1020	300	$\vartheta \geq 850^{\circ}\text{C}$: 20 $\vartheta < 850^{\circ}\text{C}$: exponentielles Abkühlen

Tab. 2. Austenitisierungsbedingungen (ϑ_{γ} : Austenitisierungstemperatur, t_{γ} : Austenitisierungsdauer).

Thermisches Ätzen im DSC-Ofen

Versuchsdurchführung

Das thermische Ätzen erfolgte in einer simultanen Differential Scanning Calorimetry (DSC) Anlage mit Thermogravimetry (TG) Modul vom Typ Setaram Setsys Evolution. Standardmäßig wird diese Anlage für Thermogravimetrie- und Kalorimetriemessungen eingesetzt. Die Temperatur kann in einer inerten Atmosphäre geregelt werden, wie es für die Durchführung des thermischen Ätzens erforderlich ist. Messeinrichtungen wie DSC und TG werden aber für diese Versuche nicht benötigt.

Es wurden scheibenförmige Proben (Durchmesser 3mm und Höhe 1-1,5mm) angefertigt, welche zuvor in einem speziellen Probenhalter metallographisch aufbereitet wurden. Die Proben sind in mehreren Schritten bis hin zur letzten Stufe mit K 4000 geschliffen worden. Darauf folgten zwei Polierschritte mit einer Diamantpaste (3 und 1 μm Partikelgröße). Danach wurden die präparierten Proben im DSC-Ofen der in Tab. 2 angeführten Austenitisierungsbehandlung (DSC) unterzogen. Zusätzlich zur Probe wurde ein kleines Ti-Plättchen (6x2x1mm³) erhitzt, um den Restsauerstoff zu binden und somit die Oxidation der Probe zu verhindern. Bevor mit der Wärmebehandlung begonnen werden konnte, wurde der Druck in der Heizkammer mittels einer Drehschieber-Vakuumpumpe auf 10⁻² mbar abgesenkt und anschließend mit Helium gespült. Diese inerte Gasatmosphäre sollte das Oxidieren der Probe verringern. Anschließend wurde die Probenoberfläche mit einem Lichtmikroskop vom Typ Reichert UNIVAR begutachtet.

Ergebnisse

Im DSC-Ofen wurde Ti als Gettersubstanz zur Bindung des Restsauerstoffs verwendet. Um die Getterwirkung des Ti-Plättchens überprüfen zu können, wurde auch ein Versuch ohne Gettersubstanz in inerter Gasatmosphäre durchgeführt. Die lichtmikroskopische Aufnahme zeigt das Ergebnis des Versuches in Bild 1a. Die oxidierte Probenoberfläche beweist, dass während der Wärmebehandlung noch Restsauerstoff in der Ofenkammer vorhanden war. Trotz Belegung der Probenoberfläche mit einer Oxidschicht ist es möglich, vereinzelt Korngrenzen zu erkennen. Aufgrund unvollständiger Sichtbarkeit der Korngrenzen ist eine Korngrößenbestimmung jedoch nicht möglich.

Die unter Verwendung eines Ti-Plättchens erfolgte Messung weist ein wesentlich besseres Ergebnis auf (siehe Bild 1b). Die Oxidation der Probenoberfläche konnte für kurze Austenitisierungszeiten fast vollständig verhindert werden. Die Korngrenzen sind dadurch sehr gut zu erkennen. Im gleichen Bild ist zudem deutlich zu sehen, dass sich einige Korngrenzen überschneiden. Es wird vermutet, dass zusätzlich zu den Furchen entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen durch die langsame Abkühlrate (1,67 K/s) auch sichtbare Furchen entlang der Ferritkorngrenzen entstehen konnten. Es kann jedenfalls nicht eindeutig festgestellt werden, welche der abgebildeten Furchen von ehemaligen Austenitkorngrenzen stammen.

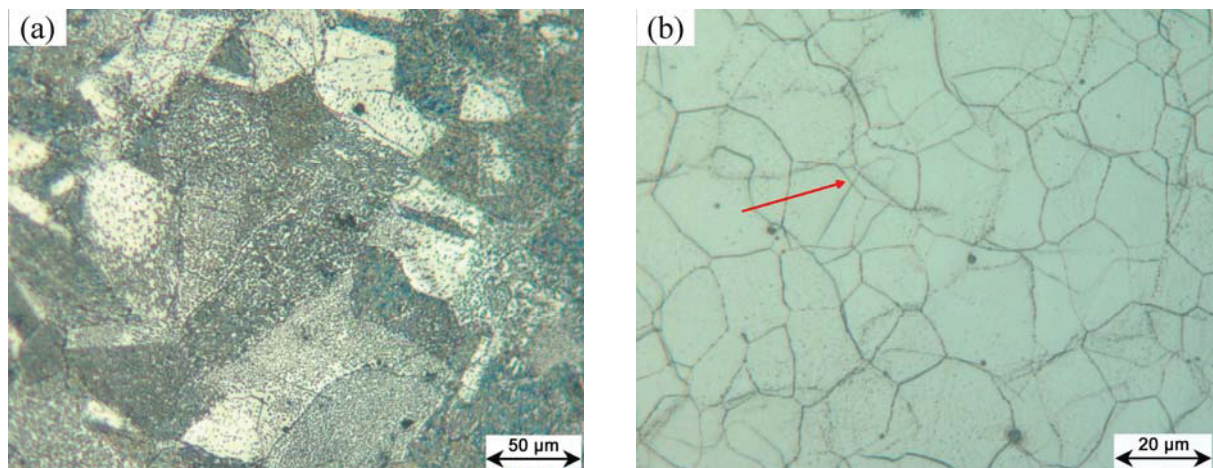


Bild 1. Lichtmikroskopaufnahmen der thermischen Ätzversuche an den Fe-Cr-Ni Proben im DSC-Ofen: (a) ohne Restsauerstoffgetter; (b) mit Ti als Restsauerstoffgetter (der rote Pfeil zeigt auf Furchen, die sich überschneiden).

Laut Literatur [7] können die sich überschneidenden Linien in der lichtmikroskopischen Aufnahme auch ein Anzeichen für Kornwachstum im Inneren der Probe sein. Kommt es während der Austenitisierungsbehandlung zu

Kornwachstum, so kann dies zu unterschiedlicher Austenitkorngröße in oberflächennahen Bereichen und im Inneren der Probe führen. Die an der Oberfläche, an den Orten der Korngrenzen entstandenen Furchen können das Wachstum der Korngrenzen hemmen. Es kommt im Gegensatz zum kontinuierlichen Kornwachstum wie im Bulkmaterial zu einem sprunghaften Wachstum an der Oberfläche. Während die „alte“ Furche noch besteht, bildet sich an der aktuellen Stelle der Korngrenze wieder eine Furche aus.

Wenn die sich überschneidenden Linien bei hoher Abkühlrate verschwinden, kann eindeutig ausgesagt werden, dass die Überschneidungen bei langsamen Abkühlraten durch die gleichzeitige Darstellung von Austenit- und Ferritkorngrenzen und nicht durch Wachstum der Austenitkörner im Korninneren entstanden sind. Die erforderlichen höheren Abkühlraten können zwar mit der DSC-Anlage nicht erreicht werden, sind aber im Dilatometer einstellbar.

Thermisches Ätzen im Dilatometer

Versuchsdurchführung

In diesem Fall erfolgte das thermische Ätzen in einem Bähr 805 A/D Abschreck- und Umformdilatometer. Mit diesem Dilatometer kann das gewünschte Temperaturregime unter Hochvakuum mit Hilfe der induktiven Beheizung eingestellt werden. Mit dem Dilatometer lassen sich weiters, verglichen mit der DSC-Anlage, wesentlich höhere Abkühl- und Aufheizraten erreichen. Der Versuchsaufbau der Dilatometerversuche ist in Bild 2a zu sehen. Die Proben (Fe-Cr-Ni und X38CrMoV5-1) für die Dilatometerversuche sind zylinderförmig (Durchmesser 4 mm, Länge 10 mm). Damit die Austenitkorngrenzen mit dem LIM1 abgebildet werden können, wird eine ebene, reflektierende Fläche benötigt. Aus diesem Grund wurde eine Facette in die Vollzylinderproben geschliffen (Bild 2b). Die Breite der Facette muss allerdings möglichst klein sein, damit die Zylinderform der Probe praktisch erhalten bleibt. Aufgrund ausgeprägter Kanten an der Probenoberfläche, könnte es nämlich während der induktiven Beheizung zu einer starken, lokalen Temperaturerhöhung kommen. Um die metallographische Präparation zu erleichtern, wurden die zylindrischen Proben in das Einbettmittel DuroFast der Firma Struers warm eingebettet. Die eingebetteten Proben wurden den gleichen Polier- und Schleifschritten unterzogen wie die in der DSC-Anlage untersuchten Proben. Anschließend erfolgte das Ausbetten der Proben. Zum Vermeiden von Verschmutzungen auf der polierten

Fläche wurden die Proben im Acetonbad einer Ultraschallbehandlung unterzogen. Zur Temperaturmessung wurde auf der polierten Facette der Probe ein Thermoelement mittels Punktschweißung befestigt. Danach wurde die Probe im Dilatometer fixiert, und die Probenkammer auf $2,0 \times 10^{-6}$ mbar evakuiert. Als Gettersubstanz wurden Mo-Plättchen (Durchmesser 8mm, Dicke 0,5mm) verwendet. Diese Plättchen wurden mit einem organischen Klebstoff (Marke UHU stic / Klebestift ohne Lösungsmittel) an den beiden Enden der Dilatometerprobe befestigt. Anschließend wurde die Probe gemeinsam mit den Mo-Plättchen und dem Klebstoff der Austenitisierungsbehandlung unterzogen.

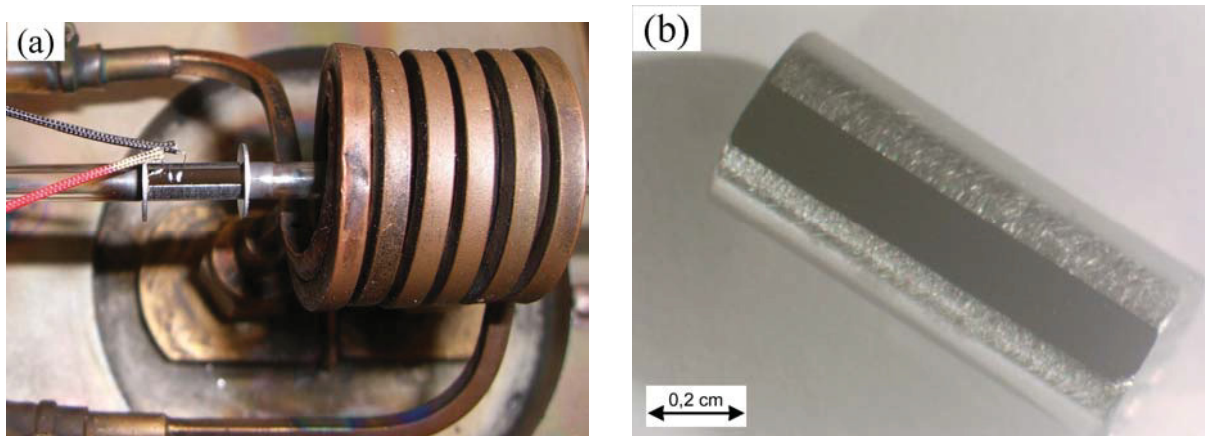


Bild 2. Versuchsaufbau der Dilatometerversuche und Probenform: (a) eingespannte Dilatometerprobe mit aufgeklebten Mo-Plättchen im Dilatometer; (b) facettierte Dilatometerprobe.

Um die Getterwirkung der Mo-Plättchen und des Klebstoffs getrennt voneinander überprüfen zu können, wurden weitere Messungen vorgenommen. Dafür wurden Versuche durchgeführt, bei denen jeweils eine der beiden Gettersubstanzen (Mo-Plättchen bzw. organischer Klebstoff) zum Einsatz kam, oder kein Getter in die Probenkammer eingebracht wurde. Für den Versuch ohne Klebstoff aber mit Mo-Getter wurden die Mo-Plättchen zwischen den Probenenden und den Quarzbolzen des Dilatometers eingeklemmt. In einem weiteren Versuch wurde die Mantelfläche der Probe vor dem thermischen Ätzen mit Klebstoff bestrichen und auf die Mo-Plättchen verzichtet.

Die Austenitkorngröße des Warmarbeitsstahls wurde mit Hilfe zweier voneinander unabhängiger Verfahren - dem thermischen und dem chemischen Ätzen - bestimmt. Für die thermische Bestimmung der Austenitkorngröße (siehe Tab. 2, DIL2) des Warmarbeitsstahls wurden zylindrische Vollproben verwendet. Die zur Facettenherstellung notwendige Probenpräparation erfolgte analog wie bei der Fe-Cr-Ni Probe. Die Probenkammer wurde ebenfalls vor der Austenitisierungsbehandlung auf $2,0 \times 10^{-6}$ mbar evakuiert. Als Gettersubstanzen für

den Restsauerstoff wurden wiederum Mo-Plättchen und Klebstoff verwendet. Das chemische Ätzen (siehe Tab.2, DIL3) wurde an zylindrischen Vollproben durchgeführt. Um die Austenitkorngrenzen durch chemisches Ätzen sichtbar zu machen, musste die Probe in anderer Weise als beim thermischen Versuch abgekühlt werden. Dieses bei tieferen Temperaturen unterschiedliche Abkühlregime verändert jedoch die Austenitkorngöße nicht, da sich diese bereits bei Temperaturen über 850°C eingestellt hat [8]. Nach der Wärmebehandlung wurde die Probe (DIL3) zu einem Halbzylinder geschliffen. Anschließend wurde die Probe poliert und mit 3%iger alkoholischer Salpetersäure geätzt.

Ergebnisse

Das thermische Ätzen im Dilatometer erfolgte mit Aufheiz- und Abkühlraten von 20 K/s und daher mit wesentlich höheren Raten als jenes in den DSC-Versuchen. Das restliche Temperaturregime wurde nicht verändert (siehe Tab. 2). Durch die verglichen mit den DSC-Messungen höhere Abkühlgeschwindigkeit von 20 K/s im Dilatometer konnten sich die bei hoher Temperatur entstehenden Furchen im Ferritgebiet nicht bilden.

In Bild 3a ist das Ergebnis des Versuchs, welcher im Hochvakuum ohne Restsauerstoffgetter durchgeführt wurde, zu sehen. Ein Hochvakuum von 2.0×10^{-6} mbar konnte die Oxidation an der Oberfläche der Fe-Cr-Ni Probe nicht verhindern. Bereits bei diesem Versuch sind Korngrenzen zu erkennen. Aufgrund der geringen Kontrastunterschiede zwischen oxidiertem Oberfläche und Korngrenzen ist eine Austenitkorngößenbestimmung jedoch nicht eindeutig möglich. Vor allem die ungleichmäßige Oxidation der Kornoberflächen erschwert die Auswertung.

Der Versuch mit den aufgeklebten Mo-Plättchen an den beiden Enden der Dilatometerprobe weist ein erheblich besseres Ergebnis auf (siehe Bild 3b). Die Oxidation der Probenoberfläche konnte mit Hilfe der Gettersubstanzen (Mo, Klebstoff) zwar nicht vollständig verhindert, jedoch stark vermindert werden. Aufgrund der geringeren und gleichmäßigeren Oberflächenoxidation der Probe war es nun möglich, die Furchen an den Korngrenzen deutlich zu erkennen. Es gilt nun herauszufinden, ob der Klebstoff oder die Mo-Plättchen die Oxidation der Probenoberfläche gehemmt hat. Dazu wird bei einem weiteren Versuch auf den Klebstoff verzichtet und nur die an die Probe geklemmten Mo-Plättchen als Gettersubstanz verwendet. Wie in Bild 3c zu sehen ist, sind die Korngrenzen schlecht erkennbar und die Oxidation der Oberfläche erfolgte ungleichmäßig. Der Versuch, bei dem nur Klebstoff als Gettersubstanz verwendet wurde, zeigt ein sehr

gutes Ergebnis und ist in Bild 3d zu sehen. Die Korngrenzen sind deutlich zu erkennen und die Oberflächenoxidation erfolgte gleichmäßig und in geringem Ausmaß. Durch die Verwendung eines organischen Klebstoffs als Gettersubstanz ist es zu einer starken Verringerung des Restsauerstoffgehalts in der Probenkammer gekommen. Dadurch war es möglich, die Austenitkorngrenzen durch thermisches Ätzen darzustellen.

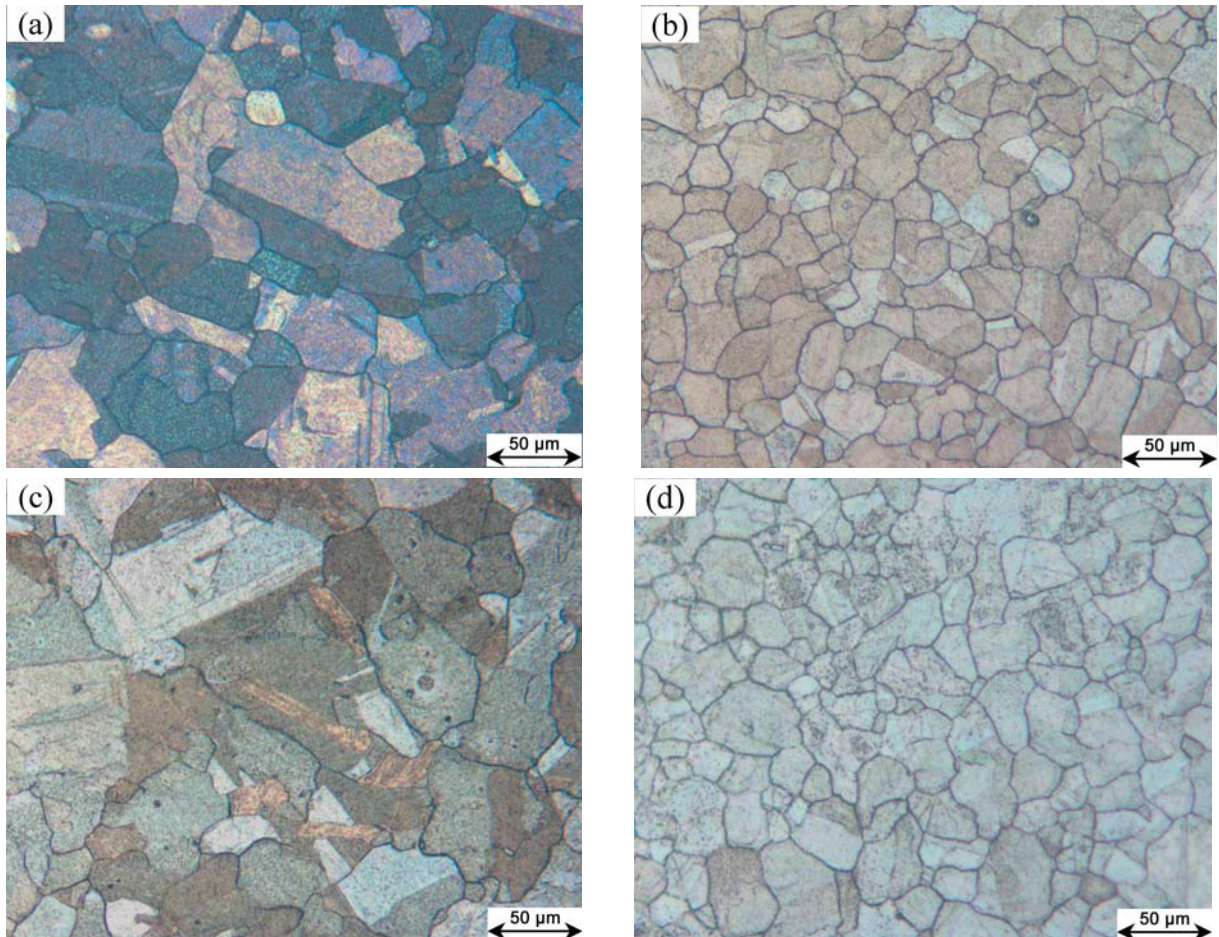


Bild 3. Lichtmikroskopaufnahmen der ehemaligen Austenitkorngrenzen der Fe-Cr-Ni Proben nach dem thermischen Ätzen im Dilatometer: (a) ohne Restsauerstoffgetter; (b) mit Mo-Plättchen und Klebstoff; (c) mit Mo-Plättchen; (d) mit Klebstoff.

Die Bilder 3a bis 3d sollten alle auf eine ganz ähnliche Korngröße schließen lassen, da sie vom selben Material stammen und der gleichen Wärmebehandlung unterzogen worden sind. Die beiden Bilder (3a und 3c), die eine stärkere Oberflächenoxidation zeigen, würden aber größere Korngrößen vermuten lassen als die beiden anderen Bilder (3b und 3d). Anscheinend kann durch die Oberflächenoxidation (siehe Bild 3a und 3c) die Bildung der Furchen an den Korngrenzen verhindert werden, wodurch ein Gefüge mit vermeintlich größerer Korngröße abgebildet wurde (Bild 3a und 3c).

Die Reaktion zwischen Klebstoff und Restsauerstoff findet bei niedrigen Temperaturen statt. Bei diesen Temperaturen ist auch die Verzunderungsgeschwindigkeit der Oberfläche der Fe-Cr-Ni Proben noch gering. Bei weiterer Temperaturerhöhung bis hin zur Austenitisierungstemperatur ist der Sauerstoffpartialdruck anscheinend ausreichend klein, so dass es nur zu einer schwachen Oxidation der Oberfläche kommt. In welcher Art und Weise der Klebstoff den Restsauerstoff bindet, wurde nicht untersucht. Nach der Temperaturbehandlung waren Rückstände an der zuvor beklebten Stelle zu sehen. Das lässt eine Verbrennung des organischen Klebstoffs vermuten.

Durch die induktive Beheizung im Dilatometer konnten viel höhere Abkühlgeschwindigkeiten als im DSC-Ofen eingestellt werden. Das übrige Temperaturregime war bei beiden Versuchen gleich. Anscheinend kommt es bei den DSC-Versuchen durch die längere Verweildauer bei hohen Temperaturen im Ferrit zu einer ausgeprägten Furchenbildung auch an den Ferritkorngrenzen. In Bild 1b sind daher Überschneidungen von Austenit- und Ferritkorngrenzen zu sehen. Beim thermischen Ätzen im Dilatometer (siehe Bild 3b) sind, bedingt durch die höhere Abkühlgeschwindigkeit, nur Austenitkorngrenzen sichtbar gemacht worden. Nach diesen Versuchsbedingungen hergestellte Aufnahmen können also zur Bestimmung der Austenitkorngröße herangezogen werden. Die mittlere Austenitkorngröße wurde nach der Linienschnittmethode bestimmt. Die nach Exner [9] ermittelte, mittlere Austenitkorngröße beträgt für die Fe-Cr-Ni Proben $(24 \pm 1) \mu\text{m}$.

Vergleichsmessungen

Die durch thermisches Ätzen bestimmte Austenitkorngröße in einem Warmarbeitsstahl wurde zusätzlich durch chemisches Ätzen ermittelt. Der thermische Ätzversuch wurde mit Mo-Plättchen und Klebstoff als Gettersubstanz durchgeführt. Dadurch war es möglich, die Oxidation der Probe vollständig zu unterbinden. Zusätzlich zu den Austenitkorngrenzen sind Martensitnadeln zu erkennen, welche bei der Martensitumwandlung während des Abschreckens entstanden sind. Um die Martensitnadeln und Austenitkorngrenzen voneinander unterscheiden zu können, wurde die thermisch geätzte Probe mit polarisiertem Licht im LIM1 untersucht (siehe Bild 4a).

Das Ergebnis des chemischen Ätzens zeigt das Gefügebild in Bild 4b. Neben den Austenitkorngrenzen sind auch leichte Anätzungen des Gefüges zu erkennen, welche aufgrund der langen Ätzdauer entstanden sind.

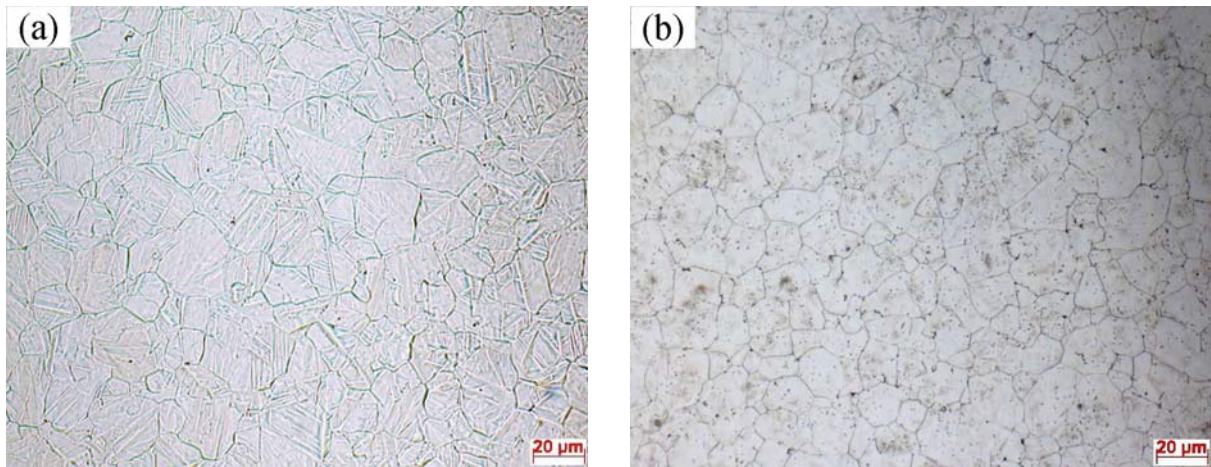


Bild 4. Lichtmikroskopaufnahmen der Austenitkorngrenzen des Warmarbeitsstahls: (a) thermisch bestimmt; (b) chemisch bestimmt.

Vergleicht man die durch thermisches bzw. chemisches Ätzen entstandenen Gefügebilder, so ist zu erkennen, dass die Kornmorphologie in beiden Fällen ähnlich ist und die Korngrößenverteilung jeweils homogen ist. Die Messung der Austenitkorngröße ergab sowohl für die chemische als auch für die thermische Methode einen Wert von $(15 \pm 1) \mu\text{m}$. Demnach sind die hier beschriebenen thermischen Ätzversuche zur Bestimmung der Austenitkorngröße geeignet. Die Austenitkorngrößen der untersuchten Materialien sind in Tab. 3 zusammengefasst.

Material	mittlere lineare Austenitkorngröße		Meßfehler nach [9]	
	chemisch	thermisch	chemisch	thermisch
FeCrNi	nicht anwendbar	24	-----	1
X38CrMoV5-1	15	15	1	1

Tab. 3. Messung der Austenitkorngröße

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde zur Darstellung der ehemaligen Austenitkorngrenzen die Methode des thermischen Ätzens angewendet. Bei Ätzversuchen mit einer zu kleinen Abkühlrate ist genügend Zeit vorhanden, dass neben den Furchen an den

Austenitkorngrenzen auch sichtbare Furchen an den Ferritkorngrenzen gebildet werden. Dies belegen Linienüberschneidungen in den lichtmikroskopischen Aufnahmen. Versuche mit höheren Abkühlraten eignen sich aber zur Darstellung der Austenitkorngrenzen.

Bei zu hohem O_2 -Partialdruck bildet sich eine Oxidschicht, die das Entstehen der Furchen verhindert bzw. Furchen verdeckt. Verschiedene Sauerstoffgetter wurden verwendet, um den Gehalt an Restsauerstoff in der Probenkammer zu senken, damit man die ehemaligen Austenitkorngrenzen in kohlenstoffarmen Stählen sichtbar machen kann. Es hat sich gezeigt, dass durch das Einbringen eines organischen Klebstoffs in die Probenkammer Reaktionen ablaufen, die zu einer weiteren Absenkung des Restsauerstoffgehaltes führen. Die Oxidation an der Probenoberfläche kann weitgehend vermieden werden und so können die ehemaligen Austenitkorngrenzen besonders klar dargestellt werden.

Die Versuche am Warmarbeitsstahl haben gezeigt, dass die chemische und die physikalische Bestimmungsmethode für die Korngröße übereinstimmende Ergebnisse liefern.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei Prof. M. Militzer und Dr. F. Fazeli für den Hinweis auf die Methode des thermischen Ätzens und für einen Probeversuch. Ein weiterer Dank gilt Frau DI S. Mayer für die Unterstützung bei den chemischen Ätzversuchen. Auch bei Herrn DI R. Hochfellner und DI M. Schober bedanken sich die Autoren für die Hilfe beim thermischen Ätzen.

Referenzen

[1] Riedl, R.: Praktische Metallographie-Sonderband 12 (1981), 93-104

[2] Twisk, F.A.; Zwetsloot, R.P.A.: Praktische Metallographie 39 (2002) 2, 61-69

-
- [3] Akbari, G.H.; Sellars, C.M.; Whiteman, J.A.: Materials Science and Technology 11 (1995), 1261-1265
- [4] Petzow, G.: Metallographisches, Keramographisches, Plastographisches Ätzen, 6. Auflage, Borntraeger-Verlag, Berlin – Stuttgart, Deutschland, 1994, S. 200ff
- [5] Rabkin, E.; Klinger, L.: Materials Science and Technology 17 (2001), 772-776
- [6] García de Andrés, C. ; Caballero, F. G.; Capdevila, C.; San Martín, D.: Materials Characterization 49 (2003) 121-127
- [7] Jeglitsch F.: Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 111 (1966) 7, 321-327
- [8] Orlich, J.; Rose, A.; Wiest, P.: Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle Band 3, Verlag Stahleisen M.B.H., Düsseldorf, Deutschland, 1973, S. 222ff
- [9] Exner, H.E. et al.: Praktische Metallographie 30 (1993) 6, 287-293