

Montanuniversität Leoben

**Kinetik der Sigma – Phasen – Ausscheidung
in Fe – Cr – Legierungen für Interkonnektoren
in SOFC – Brennstoffzellen**



Die vorliegende Arbeit wurde am Department Metallkunde und
Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben in Kooperation mit
Plansee SE durchgeführt.

Leoben, Juni 2008



Eidesstattliche Erklärung

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

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Leoben, Juni 2008

Danksagungen

Sehr herzlich bedanken möchte ich mich bei Herrn Univ.–Prof. Dipl.-Ing. Dr. Helmut Clemens für die Vergabe der Arbeit und die flotte und kritische Korrektur.

Weiters gilt mein Dank meinem Betreuer Dipl.-Ing. Dr. Harald Leitner für die Verfügungstellung seiner (teilweise sehr knappen) Zeit und den fachlichen Beistand.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Georg Kunschert von Plansee SE, der jederzeit für Fragen von meiner Seite zur Verfügung gestanden ist und mich in der Endphase meiner Arbeit hervorragend unterstützt hat.

Vielen Dank an alle Institutsmitarbeiter, die mich bei diversen Arbeiten meine Diplomarbeit betreffend unterstützt und beraten haben. Im Speziellen bedanke ich mich bei Silvia für die Hilfe auf dem Gebiet der Metallographie und bei Gerhard für die durchgeführten REM – Messungen.

Von allen „institutsfremden“ Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich besonders Edeltraude (Metallphysik) hervorheben, die sich bereit erklärt hat, meine Proben elektrolytisch zu polieren.

Natürlich soll auf all meine Studienkollegen nicht vergessen werden, die mir (egal welchen Semesters sie waren) immer genügend Ablenkung geboten haben, um das Thema Diplomarbeit zumindest für einige Stunden vergessen zu können. Speziell zu erwähnen sind in diesem Fall FJS („Wii“ spielen wir das jetzt?) und die ganze IU – Partie. Zusätzlich bedanken möchte ich mich bei allen Hausleuten (Tom, Ines, Sacki, Karin) für die Aufnahme und Akzeptanz in den letzten 3 Jahren in ihrem legendären Studentenhaus. Danke für das Essen, das Wasser und den Strom.. ;-). Zu guter Letzt gilt mein Dank all jenen, die jederzeit bereit waren, dem einen oder anderen Spieleabend beizuwohnen und so meinen Studentenalltag aufzulockern.

Und nun zur Familie: Vielen Dank an meine Eltern, die mir während meines gesamten Studiums eine unglaubliche Stütze waren und mir jederzeit zur Seite gestanden sind, wenn es mal etwas mühsam wurde. Abgesehen davon bedanke ich mich bei ihnen für das Ermöglichen meines Studiums, denn auch dies ist nicht selbstverständlich. Vielen Dank auch an meine Großeltern und den Rest der Verwandtschaft, die immer ihr Bestes gegeben haben, um „ihren“ Studenten zu unterstützen. Danke auch an meinen „kleinen“ Bruder Benny, der meistens da ist, wenn ich mal wieder Gaming unsicher mache.

Und zum Abschluss gilt mein Dank natürlich meiner Simone, die mir immer zur Seite gestanden ist, wenn es mal wieder wirklich knapp wurde und ich es alleine nicht mehr geschafft hätte. Danke für deine Liebe und deine Hilfe!

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	ii
Danksagungen.....	iii
Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	VII
1. Einleitung und Problemstellung.....	1
2. Allgemeines zu Brennstoffzellen	3
2.1 Geschichtliches.....	3
2.2 Thermodynamische Grundlagen.....	3
2.3 Wirkungsweise am Beispiel einer H ₂ /O ₂ – Brennstoffzelle	4
2.4 Aufbau von Festoxidbrennstoffzellen (SOFC).....	7
2.5 Herstellung des Brenngases Wasserstoff	9
3. Sigma – Phase in binären Systemen.....	11
3.1 Allgemeines zur Sigma – Phase.....	11
3.2 Existenz- und Homogenitätsbereich.....	12
3.3 Elektronenkonzentration.....	12
3.4 Atomradienverhältnis	13
3.5 Kristallstruktur	13
3.6 Sigma – Phase im System Cr – Fe bzw. Cr – Mo – Fe.....	16
3.6.1 Existenz- und Homogenitätsbereich	16
3.6.2 Thermodynamik und Phasendiagramme in Bezug auf Fe, Cr und Mo.....	17
3.6.3 Atomradienverhältnis	19
3.6.4 Kristallstruktur	19
3.6.5 Ausscheidungskinetik	20
3.6.6 Einfluss der Legierungselemente auf die Ausscheidungskinetik	20
3.6.7 Einfluss der Korngröße auf die Ausscheidungskinetik	22
3.6.8 Einfluss des Umformgrades auf die Ausscheidungskinetik.....	23
4. Experimenteller Teil und Ergebnisse	24
4.1 Untersuchte Werkstoffe	24
4.1.1 Chemische Zusammensetzung	24
4.1.2 Herstellprozess	25
4.2 Probenpräparation.....	25
4.2.1 Probenpräparation für Mikro- / Makroätzung (Lichtmikroskop)	25
4.2.2 Probenpräparation für elektrolytische Ätzung.....	26

4.2.3	Probenpräparation für Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop (REM)	27
4.2.4	Probenpräparation für DSC – Untersuchungen	27
4.2.5	Probenpräparation für Untersuchungen am Dilatometer.....	28
4.2.6	Probenpräparation für Untersuchungen mittels Atomsonde (3DAP) .	28
4.2.7	Probenpräparation für XRD – Untersuchungen	28
4.3	Verwendete Geräte und Messverfahren	28
4.3.1	Lichtmikroskop	28
4.3.2	Rasterelektronenmikroskop (REM)	28
4.3.3	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	29
4.3.4	Atomsonde (3DAP→ 3 – dimensional Atom Probe).....	29
4.3.5	Dilatometer	30
4.3.6	Röntgendiffraktometrie (XRD)	30
4.3.7	Industrieglühofen	31
4.3.8	Mikrohärtemessung	31
4.4	Ergebnisse	31
4.4.1	Lichtmikroskopische Untersuchungen	31
4.4.2	Rasterelektronenmikroskop (REM)	43
4.4.3	Electron Back Scattering Diffraction (EBSD)	51
4.4.4	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	56
4.4.5	Dilatometer	59
4.4.6	Atomsonde (3DAP)	68
4.4.7	X-ray – Diffraction (XRD)	82
5.	Diskussion	93
5.1	Unterschiede nach isothermer Glühung im Ofen bei 800 °C	93
5.1.1	Unterschiede der gebildeten Sigma – Phase in Morphologie und Menge	93
5.1.2	Unterschiede in der Gitterorientierung der Sigma – Phase	95
5.1.3	Unterschiede in der Gefügeausbildung	96
5.2	Unterschiede nach kontinuierlicher Aufheizung auf 1200 °C	97
5.3	Unterschiede im nanostrukturellen Aufbau des Gefüges.....	97
5.4	Einfluss der Legierungselemente	101
5.5	Einfluss des Herstellprozesses.....	103
6.	Zusammenfassung und Ausblick	104

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Prinzipskizze SOFC [1]	5
Abb. 2.2: Arbeitsprinzip einer Brennstoffzelle.....	6
Abb. 2.3: Schematische Skizze eines SOFC – Stacks [2]	7
Abb. 3.1: Kristallstruktur Sigma – Phase (Tetragonale Einheitszelle mit 30 Atomen)	14
Abb. 3.2: a) $a=0$, b) $a=1/4$, $3/4$, c) $a=1/2$ a), b) und c) zeigen Schnitte in unterschiedlichen Höhen der Einheitszelle der Sigma – Phase (vgl. Abb. 3.1).....	14
Abb. 3.3: Beschreibung der Gitterlücken und der unterschiedlichen Gitterplätze innerhalb der Sigma – Phasen – Einheitszelle	15
Abb. 3.4: Ausschnitt aus dem Fe – Cr – Phasendiagramm [7]	17
Abb. 3.5: Ausschnitt aus dem ternären Phasendiagramm Fe – Cr – Mo bei 800 °C [14]	18
Abb. 3.6: Einfluss des Mo – Gehaltes auf das Phasendiagramm (Ausschnitt) einer Fe – Cr – Legierung mit 28% Cr [14]	19
Abb. 4.1: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT11_168h	32
Abb. 4.2: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT12_168h	32
Abb. 4.3: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT14_168h	33
Abb. 4.4: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT11_1000h	33
Abb. 4.5: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT12_1000h	34
Abb. 4.6: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT14_1000h	34
Abb. 4.7: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT11_3000h	35
Abb. 4.8: Lichtmikroskopische Aufnahme mehrerer Härteeindrücke in Sigma – Phase und Matrix (IT11_1000h).....	36
Abb. 4.9: Lichtmikroskopische Aufnahme mehrerer Härteeindrücke in hell bzw. dunkel erscheinenden Matrixbereichen (IT11_1000h)	37
Abb. 4.10: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT11_1000h.....	38
Abb. 4.11: Bestimmung des Mengenanteils der Sigma – Phase aus der lichtmikroskopischen Aufnahme der Probe IT11_1000h.....	38
Abb. 4.12: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT12_1000h.....	39
Abb. 4.13: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT14_1000h.....	39
Abb. 4.14: Bildanalytische Bestimmung des Mengenanteils aus elektrolytisch geätzten Schlifflinien.....	40
Abb. 4.15: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT11_10h.....	42

Abb. 4.16: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT12_10h.....	42
Abb. 4.17: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT14_10h _1000h mit fein netzförmiger Sigma – Phase (hellgrau), Matrix (dunkelgrau) sowie Poren (schwarz).....	45
Abb. 4.19: Rückstreuелеktronenaufnahme IT12_1000h mit grob netz-förmiger Sigma – Phase (hellgrau), Matrix (dunkelgrau) sowie Poren (schwarz).....	45
Abb. 4.20: Rückstreuелеktronenaufnahme IT14_1000h mit fein netzförmiger Sigma – Phase (hellgrau), Matrix (dunkelgrau) sowie Poren (schwarz).....	46
Abb. 4.21: Bildanalytisch ermittelter Mengenanteil der gebildeten Sigma – Phase in Abhängigkeit der Glühdauer bei 800 °C	48
Abb. 4.22: Bildanalytisch ermittelter Mengenanteil der gebildeten Sigma – Phase (kurze Glühzeiten bei 800 °C).....	48
Abb. 4.23: Sekundärelektronenaufnahme der Probe IT11_10h mit eingezeichnetem Messbereich (grün), aufgenommen unter 70° (a); Phasenkontrastaufnahme (b).....	51
Abb. 4.24: Ermittelte Phasen aus der EBSD – Messung;.....	52
Abb. 4.25: Sekundärelektronenaufnahme mit überlagerter Sigma – Phase ohne (links) bzw. mit Kornorientierungskorrektur von 5° (rechts).....	53
Abb. 4.26: Sekundärelektronenaufnahme mit überlagerter Fe-Cr – Matrix ohne (a) bzw. mit Kornorientierungskorrektur von 5° (b)	53
Abb. 4.27: Sekundärelektronenaufnahme der Kornstruktur des Materials Crofer22APU nach 10h Glühdauer bei 800°C.....	54
Abb. 4.28: EBSD – Aufnahme (Normalrichtung); Schrittweite 984 nm.....	55
Abb. 4.29: EBSD – Aufnahme (Querrichtung); Schrittweite 984 nm.....	55
Abb. 4.30: EBSD – Aufnahme (Walzrichtung); Schrittweite 984 nm.....	55
Abb. 4.31: Polfigur und Einheitsdreieck.....	56
Abb. 4.32: DSC – Kurve des Materials IT11 (Heizrate 1K/min)	57
Abb. 4.33: DSC – Kurve des Materials IT11 (Heizrate 3K/min)	57
Abb. 4.34: DSC – Kurve des Materials IT12 (Heizrate 1K/min)	58
Abb. 4.35: DSC – Kurve des Materials IT14 (Heizrate 1K/min)	58
Abb. 4.36: Kontinuierliche Dilatometermessung bis 1200 °C (Heizrate von 1 K/min) am Material IT11	60
Abb. 4.37: Detailansicht der kontinuierlichen Dilatometermessung bis 1200 °C (Heizrate von 1 K/min) am Material IT11	61
Abb. 4.38: Rückstreuелеktronenaufnahme der Dilatometerprobe IT11_1170C nach einer kontinuierlichen Aufheizung auf 1170 °C mit einer Heizrate von 1K/min	62
Abb. 4.39: Dilatometermessung mit isothermen Halten auf 800 °C für 10h am Material IT11	63

Abb. 4.40: Dilatometermessung mit isothermen Halten auf 800 °C für 10h am Material IT12	63
Abb. 4.41: Dilatometermessung mit isothermen Halten auf 800 °C für 10h am Material IT14	64
Abb. 4.42: Rückstreuerelektronenaufnahme einer kleinen Sigma – Phasen – Ausscheidung in der Dilatometerprobe IT11_10h	65
Abb. 4.43: Dilatometermessung mit isothermen Halten auf 800 °C für 100h am Material IT14	66
Abb. 4.44: Zusammenhang Längenänderung in Abhängigkeit der Temperatur beim Material IT11 nach 10h Glühdauer bei 800 °C	67
Abb. 4.45: Zusammenhang Anzahl der gemessenen Atome in Abhängigkeit ihres Masse-zu-Ladung – Verhältnisses des Materials IT11.....	69
Abb. 4.46: Verteilung des Sauerstoffs im Material IT11	70
Abb. 4.47: Verteilung der Sauerstoffverbindungen im Material IT11	70
Abb. 4.48: Verteilung des Elementes Yttrium im Material IT11.....	71
Abb. 4.49: Überlagerung des Elementes Yttrium (grün) mit den gefundenen Sauerstoffverbindungen (rot)	71
Abb. 4.50: Verteilung des Elementes Molybdän im Material IT11	72
Abb. 4.51: Verteilung des Elementes Titan (rötlich) und des Elementes Aluminium (bläulich) im Material IT11	72
Abb. 4.52: Verteilung des Elementes Kupfer im Material IT11	73
Abb. 4.53: Zusammenhang Anzahl der gemessenen Atome in Abhängigkeit ihres Masse-zu-Ladung – Verhältnisses des Materials IT12.....	74
Abb. 4.54: Verteilung des Sauerstoffs im Material IT12.....	75
Abb. 4.54: Verteilung der Sauerstoffverbindungen im Material IT12	75
Abb. 4.55: Verteilung des Elementes Yttrium (grün) und des Elementes Aluminium (violett) im Material IT12.....	76
Abb. 4.56: Überlagerung des Elementes Yttrium (grün) mit den gefundenen Sauerstoffverbindungen (rot) im Material IT12	76
Abb. 4.57: Verteilung des Elementes Molybdän im Material IT12	77
Abb. 4.58: Verteilung des Elementes Kupfer im Material IT12	77
Abb. 4.59: Verteilung des Elementes Titan im Material IT12	78
Abb. 4.61: Zusammenhang Anzahl der gemessenen Atome in Abhängigkeit ihres Masse-zu-Ladung – Verhältnisses des Materials Crofer22APU	79
Abb. 4.62: Verteilung des Elementes Vanadium im Material Crofer22APU	80
Abb. 4.63: Verteilung von Mn (dunkelblau), Ti (lachsfarben), Si (hellviolett), Al (türkis), V (dunkelgelb), P (dunkelviolett), C (dunkelrot), H (rot) im Material Crofer22APU.....	80
Abb. 4.64: XRD – Messung Material IT11 – Glühdauer 10h.....	83

Abb. 4.65: XRD – Messung Material IT11 – Glühdauer 100h.....	84
Abb. 4.66: XRD – Messung Material IT11 – Glühdauer 168h.....	84
Abb. 4.67: XRD – Messung Material IT11 – Glühdauer 1000h.....	85
Abb. 4.68: XRD – Messung Material IT12 – Glühdauer 10h.....	86
Abb. 4.69: XRD – Messung Material IT12 – Glühdauer 100h.....	86
Abb. 4.70: XRD – Messung Material IT12 – Glühdauer 168h.....	87
Abb. 4.71: XRD – Messung Material IT12 – Glühdauer 1000h.....	87
Abb. 4.72: XRD – Messung Material IT14 – Glühdauer 10h.....	88
Abb. 4.73: XRD – Messung Material IT14 – Glühdauer 100h.....	89
Abb. 4.74: XRD – Messung Material IT14 – Glühdauer 168h.....	89
Abb. 4.75: XRD – Messung Material IT14 – Glühdauer 1000h.....	90

Tabellenverzeichnis

Tab. 4.1: Polierparameter Mikro- / Makroätzung.....	26
Tab. 4.2: Polierparameter elektrolytische Ätzung.....	27
Tab. 4.3: Bildanalytisch ermittelter Mengenanteil der gebildeten Sigma – Phase in Abhängigkeit der Glühdauer aufgrund von Rückstreu- elektronenaufnahmen am Rasterelektronenmikroskop.....	47
Tab. 4.4: Quantitative Analyse der Sigma – Phase (Material IT11).....	50
Tab. 4.5: Quantitative Analyse der Sigma – Phase (Material IT12).....	50
Tab. 4.6: Quantitative Analyse der Sigma – Phase (Material IT14).....	50
Tab. 4.7: Ermittelte chemische Zusammensetzung des Wettbewerbsmaterials Crofer22APU mit Hilfe der 3DAP.....	81
Tab. 4.8: Gitterebenen und Netzebenenabstand der Sigma – Phase.....	91
Tab. 4.9: Gitterebenen und Netzebenenabstand des Fe-Cr – Mischkristalls, Material IT11.....	92
Tab. 5.1: Zusammenfassung Ergebnisse LIM1 und REM.....	95
Tab. 5.2: Auswertung des Massenspektrums exemplarisch am Beispiel des Materials IT11.....	99

1. Einleitung und Problemstellung

Brennstoffzellen ermöglichen die Produktion elektrischer Energie aus der chemischen Reaktion der Elemente Sauerstoff und Wasserstoff ohne Entstehung umweltschädlicher Abfallprodukte, wie dies beispielsweise beim Verbrennungsmotor der Fall ist. Aus diesem Grund wird dieser Technologie hohes Potential als stationärer Energieerzeuger bzw. als Antriebsaggregat in Kraftfahrzeugen zugeschrieben. Größte Probleme aus heutiger Sicht sind die für einen wirtschaftlichen Betrieb benötigte hohe Arbeitstemperatur der Brennstoffzelle (700 – 900 °C) und die darauffolgende Materialbelastung sowie die sichere Speicherung des Brenngases Wasserstoff. Zusätzlich findet die Brennstoffzellenreaktion in stark korrosiver Umgebung statt, was die Verwendung korrosionsbeständiger Werkstoffe erfordert. Dies führte vorerst zur Verwendung von Legierungen auf Chrombasis, welche heutzutage hauptsächlich für stationäre Anwendungen verwendet werden. Der nächste Schritt in der Brennstoffzellenforschung war die Entwicklung korrosionsbeständiger Legierungen auf Eisenbasis. Diesen Legierungen wird im Hinblick mobiler Anwendungen das größte Potential eingeräumt. Sie haben allerdings den Nachteil, dass sie ab einem Chromgehalt von ca. 20 Mass% bei Einsatz im Arbeitstemperaturbereich der Brennstoffzelle eine spröde, intermetallische Phase, die so genannte Sigma – Phase, im Gefüge ausbilden. Diese kann sich nachteilig auf die Materialeigenschaften auswirken. Aus diesem Grund soll ihr Mengenanteil im Gefüge möglichst minimal sein. Aus den Materialanforderungen für Brennstoffzellenwerkstoffe sowie dem Eigenschaftsprofil der Sigma – Phase entwickelte sich das Ziel dieser Diplomarbeit, nämlich die Charakterisierung der Sigma – Phase in Fe-Cr – Legierungen, welche in Festoxidbrennstoffzellen (SOFC) verwendet werden. Im Speziellen sollte die Sigma – Phasen – Bildung in Fe – Cr – Legierungen der Fa. Plansee SE untersucht werden. Bei den untersuchten Materialien handelte es sich um die Werkstoffe IT11, IT12 und IT14, die als Interkonnektoren in Festoxidbrennstoffzellen Verwendung finden. Da sich die Sigma – Phase besonders negativ auf die elektrischen und mechanischen Eigenschaften eines Werkstoffes auswirkt, sollte sie genau untersucht werden. Besonderes Augenmerk sollte auf die Ausscheidungskinetik sowie den Mengenanteil der gebildeten Sigma – Phase bei unterschiedlichen Glühzeiten gelegt werden. Die Glühtemperatur betrug jeweils 800 °C, da dies eine typische Anwendungstemperatur von Festoxidbrennstoffzellen darstellt. Zusätzlich wurde die Zusammensetzung der Sigma – Phase (wiederum abhängig von der Glühdauer) quantitativ ermittelt. Weiteres Bestreben lag in der Feststellung eines Zusammenhanges zwischen dem Gefüge des Rohzustands der genannten Materialien und den Keimbildungsmechanismen der Sigma – Phase. Die Ausscheidungskinetik

wurde unter Verwendung von Differential Scanning Calorimetry (DSC), Dilatometer sowie dem Lichtmikroskop untersucht, um die Inkubationszeit der Sigma – Phasen – Ausscheidung festzustellen. Weiters wurden mittels Röntgendiffraktometer die Kristallstruktur sowie die Gitterparameter bestimmt und die Sigma – Phase qualitativ nachgewiesen. Abschließend wurde mittels 3 – dimensionaler Atomsonde die Mikro- bzw. Nanostruktur der betrachteten Werkstoffe untersucht und aus den Ergebnissen Erkenntnisse über das Ausscheidungsverhalten im nm – Bereich und dessen Bedeutung abgeleitet. Abschließend wurden die untersuchten Materialien mit dem Wettbewerbsmaterial Crofer22APU verglichen.

2. Allgemeines zu Brennstoffzellen

2.1 Geschichtliches

Das Wirkungsprinzip von Brennstoffzellen beruht auf der kontrollierten elektrochemischen Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser unter Nutzung der abgegebenen elektrischen Energie und ist bereits lange bekannt [1,2]]. Erstmals wurde es 1839 von Sir William Grove an einer Wasserstoff - Sauerstoffzelle mit flüssiger Schwefelsäure als Elektrolyt beschrieben. Bereits im Jahre 1897 verwendete Walther Herrmann Nernst yttriumdotiertes Zirkondioxid als Elektrolyt in der Nernst – Lampe, mit der er einen Pavillion auf der Weltausstellung 1900 beleuchtete. Dieser von Nernst verwendete Elektrolyt wird "Nernst – Masse" genannt. Es stellt auch heute noch die Basis für die hinsichtlich der stationären Energieerzeugung vielversprechende Hochtemperaturbrennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell – SOFC) dar [1,2].

2.2 Thermodynamische Grundlagen

Die Brennstoffzelle ist eine elektrochemische Vorrichtung zur direkten Umwandlung der chemischen Energie eines Brennstoffs in elektrische Energie ohne Verbrennung von Reaktanden. Ähnlich wie Batterien produzieren Brennstoffzellen Gleichstrom niedriger Spannung. Eine Batterie beziehungsweise ein Akkumulator benötigt zur Elektrizitätserzeugung einen chemischen Stoff, der im Zellenblock selbst enthalten sein muss. Bei den Brennstoffzellen hingegen wird der Brennstoff dem Zellenblock, ähnlich wie bei einem Verbrennungsmotor, kontinuierlich zugeführt. Der energetische Umsetzungsgrad η^{BZ} in einer Brennstoffzelle (BZ) ist durch die Beziehung

$$\eta^{BZ} = \text{produzierte Energiemenge} / \Delta H \cdot 100 [\%] \quad (1)$$

gegeben. Der Wert ΔH stellt die entsprechende Enthalpieänderung der Verbrennungsreaktion dar. Im Unterschied zur normalen thermischen Verbrennung, bei der die gesamte Reaktionsenthalpie ΔH in Wärme umgesetzt wird, erfolgt in der Brennstoffzelle allerdings nur die direkte Umsetzung des energetischen Anteils ΔG (freie Reaktionsenthalpie) in Elektrizität, d.h. der maximale theoretische Wirkungsgrad η_{\max}^{BZ} ist durch die Formel

$$\eta_{\max}^{BZ} = \Delta G_T / \Delta H^0 \cdot 100 [\%] \quad (2)$$

gegeben, wobei ΔG_T der Wert der freien Reaktionsenthalpie bei der Zellarbeitstemperatur T_Z und ΔH^0 der Standardwert der Reaktionsenthalpie ist. Zwischen ΔG und ΔH gilt bekanntermaßen der folgende Zusammenhang über die Reaktionsentropie ΔS :

$$\Delta G = \Delta H - T_Z \cdot \Delta S \quad (3)$$

Hieraus ergibt sich der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle als

$$\eta_{\max}^{BZ} = (\Delta H - T_Z \cdot \Delta S) / \Delta H \cdot 100 [\%] \quad (4)$$

oder anders geschrieben:

$$\eta_{\max}^{BZ} = 1 - T_Z \cdot \Delta S / \Delta H \cdot 100 [\%] \quad (5)$$

Der Wirkungsgrad kann somit je nach Vorzeichen der Reaktionsentropie ΔS kleiner, gleich groß oder sogar größer als 100% sein. Im letzteren Fall wird der Umgebung Wärme entzogen. Die Brennstoffzelle liefert unmittelbar elektrischen Strom mit der theoretischen Gleichspannung E :

$$E = -\Delta G / (n \cdot F) \quad (6)$$

In Gl. 6 beschreibt n die Anzahl der umgesetzten Elektronen / Mol und F die Faraday – Konstante (96485,34 C / Mol).

2.3 Wirkungsweise am Beispiel einer H_2/O_2 – Brennstoffzelle

Eine Brennstoffzelle besteht aus einer Brennstoffelektrode (Anode) und einer Sauerstoffelektrode (Kathode), die durch einen ionenleitenden Elektrolyten miteinander verbunden sind (siehe Abb. 2.2). Die Elektroden sind außerhalb der Zelle elektrisch durch externe metallische Leitungen an einen Stromverbraucher, beispielsweise einen Elektromotor (E), gekoppelt.

Die maximale Zellspannung für diese Elektrodenkombination beträgt 1,23V (Abb 2.1). Im Betrieb kommt es allerdings zu energetischen Verlusten, welche unterschiedliche Ursachen haben können. Diese können entweder durch die Kinetik der Elektrodenreaktionen verursacht werden oder sind durch die Struktur der Zelle bedingt bzw. auf die Art der Prozessführung zurückzuführen.

Die tatsächlich abgegebene Zellspannung liefert direkt Aufschluss über den Wirkungsgrad der Zelle (1,23V entspricht 100%).

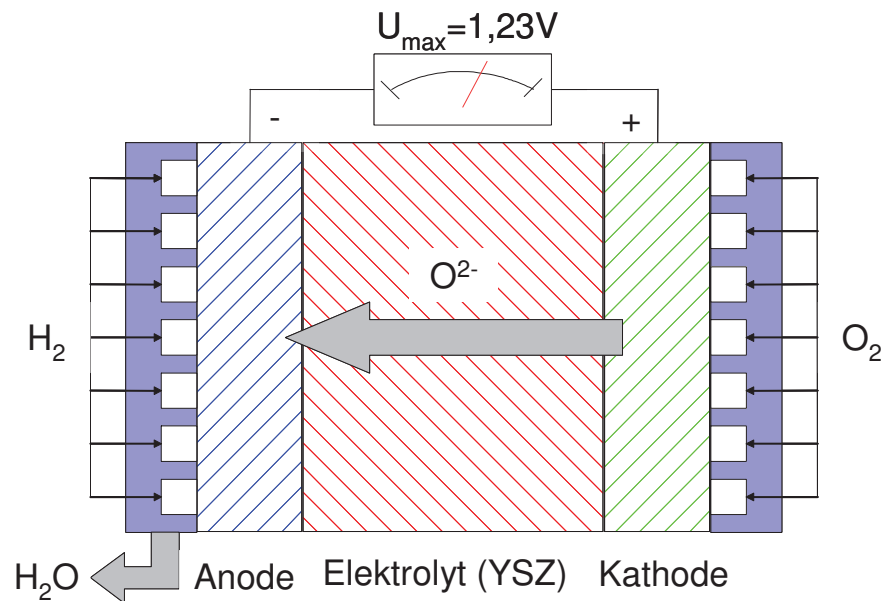


Abb. 2.1: Prinzipskizze SOFC [1]

Die externe Stromleitung erfolgt ausschließlich durch Elektronenleitung, während im Elektrolyten die Stromübertragung mit Hilfe von Ionen erfolgt (siehe. Abb. 2.1). Im Arbeitstemperaturbereich der SOFCs zwischen 700 und 900°C erfolgt die Ionenleitung über Sauerstoffionen (O^{2-}). Die Arbeitsweise der Brennstoffzelle wird in Abb. 2.2 genauer beschrieben:

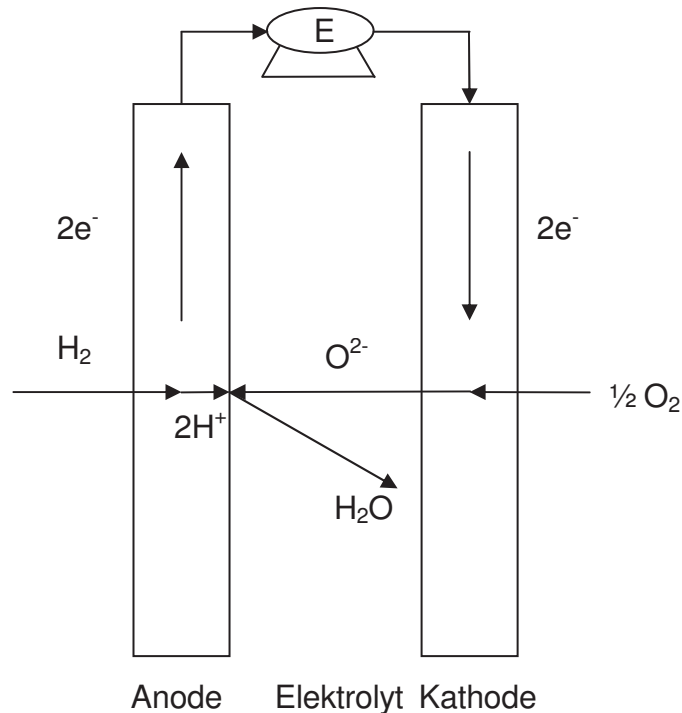


Abb. 2.2: Arbeitsprinzip einer SOFC – Brennstoffzelle

Der Anode wird als Brenngas Wasserstoff bzw. reformiertes Erdgas zugeführt. Im Fall von Wasserstoff bedeutet das, dass dieser an der Zwischenphase Anode / Elektrolyt elektrochemisch in Protonen und Elektronen aufgespalten wird. Die Elektronen, die im äußeren Stromkreis elektrische Arbeit verrichten, werden in die Kathode geleitet, wo sie an der Zwischenphase Kathode / Elektrolyt den Sauerstoff zu Sauerstoffionen reduzieren, welche dann durch den Elektrolyten zur Grenzfläche Anode / Elektrolyt diffundieren und dort mit den H^+ – Ionen Wasserdampf bilden.

Die wichtigste Brennstoffzellenreaktion ist die Verbrennungsreaktion des Wasserstoffs $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ (Abb. 2.1). Bei einem Druck von 1 bar und einer Temperatur von $25^\circ C$ beträgt die entsprechende Gleichspannung für diese Reaktion 1,23 Volt. Sowohl diese Spannung als auch der Wirkungsgrad sind allerdings abhängig von der Temperatur. Wird als Brenngas reformiertes Erdgas zugeführt, so lautet die Brennstoffzellenreaktion: $H_2 + CO + O_2 \rightarrow H_2O + CO_2$

Abschließend seien noch die Vorteile des Wasserstoffs als Brenngas erläutert:

Zum einen ist die elektrochemische Aktivität des Wasserstoffs im Vergleich zu allen anderen Brennstoffen, wie z.B. Kohlenwasserstoffen, Alkoholen oder Produkten der Kohlevergasung (wie z.B. Kohlenmonoxid) höher. Sein elektrochemischer Reaktionsmechanismus zeichnet sich durch die Einfachheit der einzelnen Reaktionsschritte aus, bei denen zudem keine hemmenden Nebenprodukte anfallen. In dieser Hinsicht ist der Wasserstoff allen kohlenstoffhaltigen Brennstoffen überlegen. Kohlenstoffhaltige

Brennstoffe reagieren unterhalb einer Temperatur von etwa 300 °C elektrochemisch nicht nur träge, sondern führen meist auch zur Bildung von Nebenprodukten, die an den Elektroden als Katalysatorgifte wirken können. Ein entscheidender Nachteil des Wasserstoffs ist aber sein relativ hoher Preis, was ihn im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen wirtschaftlich unattraktiver macht. Aus diesem Grund wird heute intensiv an sogenannten Mittel- bzw. Hochtemperaturbrennstoffzellen (zu diesen gehören die SOFCs) geforscht, um Brennstoffzellen in Zukunft auch mit billigeren Brennstoffen betreiben zu können.

2.4 Aufbau von Festoxidbrennstoffzellen (SOFC)

Die SOFCs wurden größtenteils für die stationäre Energieerzeugung entwickelt. SOFCs werden in so genannter Stackbauweise gefertigt, das heißt, es wird eine große Anzahl von Einzelzellen in größeren Funktionseinheiten („Stacks“) zusammengeschaltet, um eine höhere Leistung zu erzielen. In Abb. 2.3 ist eine Prinzipskizze einer möglichen Stackkonstruktion zu sehen.

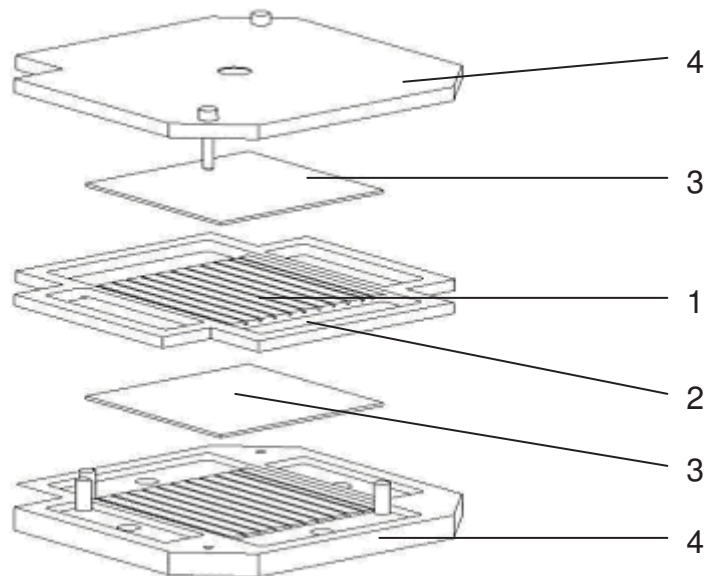


Abb. 2.3: Schematische Skizze eines SOFC – Stacks [2]

Bei dieser Variante des Stackaufbaues werden die Einzelzellen (1) in einen rahmenartigen Bauteil (2), welcher Interkonnektor genannt wird, eingegliedert und abgedichtet. Die Kombination aus (1) und (2) stellt das Grundelement eines Brennstoffzellenstapels dar, welches mehrmals übereinander angeordnet wird. Die jeweiligen Interkonnektoren müssen allerdings elektrisch voneinander isoliert sein, um

Kurzschlüsse zu vermeiden. Dies wird über Flachelemente aus Glaslot (3) realisiert. Hat man die gewünschte Stackgröße erreicht, wird dieser in den Brennstoffzellenrahmen (4) eingebaut. Wichtig ist, dass während des Stapelvorganges auch die notwendigen Gasversorgungs- bzw. Gasentsorgungsräume und -kanäle berücksichtigt werden. Ein Pluspunkt dieser Bauweise ist die Tatsache, dass für die Abdichtung und Isolierung der Einzelstapel Flachelemente zur Anwendung kommen, was einen wirtschaftlichen Vorteil darstellt, da sie weitaus günstiger als Elemente mit komplizierterer Geometrie sind.

Wie bereits erwähnt, wird der rahmenartige Bauteil, der eine Vielzahl von Einzelzellen enthält, Interkonnektor genannt. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe werden genau für diese Bauelemente der SOFCs verwendet. Aus diesem Grund sollen einige notwendige Eigenschaften und Charakteristika von Interkonnektoren näher beleuchtet werden, um zu verstehen, wie sich die vorliegende Werkstoffzusammensetzung entwickelt hat. Da Interkonnektoren in direktem Kontakt zu den Einzelzellen stehen, müssen sie folgende außergewöhnliche Eigenschaftskombination aufweisen:

- Thermische Beständigkeit bis über die Anwendungstemperatur (bis ca. 900 °C)
- Temperaturwechselbeständigkeit (vor allem bei direkter Reformierung des Brenngases → siehe Kap. 2.5.2.)
- Exzellente Korrosionsbeständigkeit, da direkter Kontakt mit dem Elektrolyten besteht.
- Möglichst geringe Neigung zur Sigma – Phasen – Bildung, da durch diese die Matrix an Chrom und Molybdän unter ein kritisches Niveau verarmen kann und somit die Korrosionsbeständigkeit des Materiales stark verringert wird (siehe Kap. 3.1).
- Geringe Chromabdampfungsrate, da es sonst zur Vergiftung der Kathode kommen kann. Realisierung durch dichte Deckschichten, die als Diffusionsbarrieren wirken. Hohe elektrische Leitfähigkeit der Deckschichten erforderlich, um energetische Verluste so gering wie möglich zu halten.
- Ähnliche Ausdehnungskoeffizienten des Grundwerkstoffs und der aufgetragenen Schutzschichten erforderlich; ansonsten Entstehung hoher thermischer Spannungen im Interkonnektor, die zur Zerstörung der Zelle führen.
- Ausreichende Festigkeit im Hochtemperaturbereich notwendig, um Funktion der Brennstoffzelle nicht zu gefährden.

2.5 Herstellung des Brenngases Wasserstoff

Ein seit langem bekanntes Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff ist die Reformierung von Erdgas. Hauptbestandteil des Erdgases ist Methan CH_4 . Der Prozess verläuft nach folgender Reaktionsgleichung:



Diese Reaktion ist stark endotherm (Bildungsenthalpie +206 kJ/mol) und kann bei Temperaturen über 700 °C und in Anwesenheit geeigneter Katalysatoren großtechnisch durchgeführt werden. Bei diesen Temperaturen ist eine ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit und somit eine ausreichende Wasserstoffausbeute gewährleistet. Die Wasserstoffausbeute ist außer dem thermodynamischen Gleichgewicht der Gleichung (7) auch noch von dem thermodynamischen Gleichgewicht der sogenannten „Shift – Reaktion“ abhängig, welche lautet:



Vorteilhaft bei der Anwendung von Brennstoffzellen ist, dass die durch die elektrochemische Reaktion im Inneren der Zelle gewonnene Wärmeenergie ausreicht, um die oben beschriebenen Reaktionen aufrecht zu halten. Dies führte zu vielen Entwicklungsansätzen für die interne Reformierung des Erdgases innerhalb der Zelle.

Es lassen sich grob 2 Verfahren unterscheiden:

- Indirekte interne Reformierung (IIR)
- Direkte interne Reformierung (DIR)

Indirekte interne Reformierung bedeutet, dass das Methan an einem Reformierungskatalysator nach Gleichung (7) und (8) zu Wasserstoff umgesetzt wird, dieser aber räumlich vom eigentlichen Brennstoffzellenstack getrennt ist. Ein Nachteil dieser Ausführung ist, dass die bei der elektrochemischen Reaktion innerhalb der Zelle entstandene und für die Reformierung notwendige Wärmeenergie nicht vollständig ausgenutzt werden kann, da nur die Zellen, die direkt am Reformierungsraum anliegen, die Wärme auch tatsächlich in diesen weiterleiten können.

Bei der direkten internen Reformierung wird das Methan direkt innerhalb der Anode zu Wasserstoff umgesetzt. Dies hat einige wesentliche Vorteile:

- Die gesamte entstehende Wärmeenergie kann zur Reformierung verwendet werden, da der Prozess direkt im Reaktionsraum der Zelle stattfindet.

- Der als Abfallprodukt bei der Brennstoffzellenreaktion anfallende Wasserdampf kann direkt für die Reformierungsreaktion verwendet werden, das heißt, es muss weniger zusätzlicher Wasserdampf erzeugt und zugeführt werden.
- Die bei der Brennstoffzellenreaktion entstehende Wärmemenge ist ungefähr doppelt so groß wie die zur Reformierung benötigte Wärmemenge. Durch die gute thermische Verbindung der Zellenreaktionszone und der Reformierungszone wird die Kühlung des Brennstoffzellenstacks erleichtert.
- Dieses Verfahren steigert die Wirtschaftlichkeit der Zelle, da der Methan – Umsatz verglichen mit der indirekten Reformierung höher ist.
- Die Systemkosten werden verringert, da kein eigener externer Reformierungsapparat notwendig ist.

Das Verfahren der direkten internen Reformierung hat allerdings auch einige Nachteile aufzuweisen, welche beispielsweise sind:

- Gefahr von Fremdelementablagerungen (vor allem von Kohlenstoff) am Reformierungskatalysator und in Konsequenz Deaktivierung desselben.
- Komplizierterer Systemaufbau verglichen mit der indirekten internen Reformierung, da der Reformationsapparat in den Brennstoffzellenstack integriert werden muss.
- Aufgrund des hohen Wärmeenergiebedarfes und vor allem der hohen Reaktionsgeschwindigkeit der Reformierungsreaktion bildet sich innerhalb der Reaktions- und der Reformierungszone ein starkes Temperaturgefälle aus, welches die verwendeten Materialien stark belastet.

3. Sigma – Phase in binären und ternären Systemen

3.1 Allgemeines zur Sigma – Phase

Die Bezeichnung Sigma – Phase beschreibt eine intermetallische Verbindung, die bereits in 43 verschiedenen binären Systemen nachgewiesen werden konnte [12]. Sie tritt typischerweise in binären Systemen zwischen Elementtypen auf, die im Folgenden A und B genannt werden sollen. Die Charakteristika der beiden Typen werden in Kap. 3.2 näher erklärt. Die Sigma – Phase ist eine Frank – Kasper – Phase. Diese wiederum gehört zur Gruppe der Phasen höchster Raumfüllung (topologically closed packed – tcp). Ihr Gitter weist eine tetragonale Struktur auf. Eine Besonderheit der Sigma – Phase ist eine nicht – stöchiometrische Zusammensetzung, was bedeutet, dass die Zusammensetzung der Sigma – Phase in beinahe jedem A/B – Verhältnis auftreten kann, ganz im Gegensatz zu Laves - Phasen oder anderen intermetallischen Phasentypen. Dies wird mittels Substitutionsmechanismen an einzelnen Gitterplätzen durch andere Atome erklärt (siehe Kap. 3.5). Außerdem zeichnet sie sich durch einen sehr weiten Existenzbereich aus, das heißt, es gibt binäre Systeme, in denen die Sigma – Phase eine Zusammensetzung von nur 10 At% A – Atomen, wie beispielsweise im System V (A) – Mn (B), besitzt und andererseits wiederum ist ein Sigma – Phasen – Typ mit 85 At% A – Atomen bekannt. Dies trifft auf das System Ta (A) – Ir (B) zu. Sie ist zudem eine unmagnetische, spröde Phase mit geringer elektrischer Leitfähigkeit und hoher Härte. Falls ihre Härte als Beitrag zur Festigkeitssteigerung in ausscheidungshärtenden Legierungen genutzt werden soll, so dürfen gewisse Mengenteile nicht überschritten und ihre Verteilung muss zudem genau kontrolliert werden. Generell ist die Sigma - Phase aber aufgrund ihrer Sprödigkeit unerwünscht. Zusätzlich führt sie auf Grund ihrer Zusammensetzung (die je nach Legierungszusammensetzung der Matrix unterschiedlich sein kann) zu einer Verarmung der Matrix an Chrom, Molybdän und Nickel und verringert die Korrosionsbeständigkeit hochlegierter Stähle. Die Sigma – Phase bildet sich bevorzugt an Korngrenzen, Einschlüssen und Tripelpunkten sowie an Karbiden oder Dispersoiden. Die Sigma – Phase ist bis zu einem Temperaturbereich von 700 – 850 °C, abhängig von der Legierungszusammensetzung, beständig und löst sich oberhalb dieses Temperaturbereiches wieder auf (siehe Kap. 3.4). Allerdings verläuft die Ausscheidung der Sigma – Phase sehr träge und es sind aus diesem Grund lange Glühzeiten (siehe Kap. 4) erforderlich, um sie im Gefüge nachweisen zu können. Die Sigma – Phasen – Ausscheidung lässt sich nicht verhindern, doch sie lässt sich durch gewissen Legierungselemente zumindest verzögern bzw. lässt sich ihr Mengenanteil

gering halten. Es wirken jedoch gerade die gebräuchlichen Stahllegierungselemente wie Molybdän, Mangan, Silizium und Titan hinsichtlich der Sigma – Phasen – Bildung stark beschleunigend (siehe Kap. 3.6.6). Aus diesem Grund sind die in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe (siehe Kap. 4.1.1), die zur Gruppe der superferritischen Stähle gehören, sehr anfällig bezüglich der Sigma – Phase – Bildung [12].

Aufgrund des Eigenschaftsprofils der Sigma – Phase ist klar, dass sie in einem Werkstoff, der für Interkonnectoren in Festoxidbrennstoffzellen verwendet wird, nicht erwünscht ist und deshalb die in Kap. 4 beschriebenen Untersuchungen durchgeführt wurden.

3.2 Existenz- und Homogenitätsbereich

Die in Kap. 3.1. erwähnten Atomtypen A und B bedeuten Folgendes: Typ A ist typischerweise arm an d – Elektronen, hat eine kubisch – raumzentrierte Gitterstruktur, einen verhältnismäßig großen Atomradius und Gitterlücken mit hoher Koordinationszahl (KZ). Typ B dagegen ist reicher an d – Elektronen, hat kubisch – flächenzentrierte oder hexagonal dichtest gepackte Struktur, einen kleineren Atomradius sowie Lücken mit geringer Koordinationszahl [12].

Typische Beispiele für solche A – B – Systeme sind z. B. Mo – Mn, V – Mn und V – Ni. Im Fall des Elements Eisen muss berücksichtigt werden, dass es zwar unterhalb von 911 ° C (im Fall von Reineisen) krz Struktur aufweist, aber bei 911 °C die allotrope Umwandlung zu Austenit mit kfz Gitter stattfindet. Aus diesem Grund ist Eisen ein Element des Atomtyps B. Dadurch kommt es auch hier zur Bildung der Sigma – Phase, beispielsweise im System Cr – Fe oder im System Mo – Fe [12].

Wie bereits erwähnt, tritt die Sigma – Phase in 43 verschiedenen binären Systemen auf, die von 20 verschiedenen Elementen gebildet werden [12].

3.3 Elektronenkonzentration

Die Existenz der Sigma – Phase kann teilweise mit den Regeln der Hume – Rothery – Phasen (Phasen konstanter Elektronenkonzentration) beschrieben werden, allerdings gibt es einige Einschränkungen [12]: So können mit Hilfe der Regeln von Hume – Rothery zwar die stark unterschiedlichen Zusammensetzungen der Sigma – Phase in den unterschiedlichen binären Systemen erklärt werden, nicht aber der breite Existenzbereich innerhalb eines einzigen Systems. Als Beispiel sei das System

Tc – Fe erwähnt, in dem die Sigma – Phase im Bereich von ca. 20 – 65 At% Tc (Atomtyp A) stabil ist. Daraus ist zu schließen, dass zur Bildung der Sigma – Phasen je nach System nur ein gewisser Wertebereich der Elektronenkonzentration notwendig ist. So liegt mit Ausnahme der Systeme Ta – Al und Nb – Al die Sigma – Phase immer in einem Elektronenkonzentrationsbereich zwischen 5,5 und 8. Da dieser Bereich sehr groß ist, überlappt er sich mit einigen anderen intermetallischen Elektronenkonzentrationsphasen dieser Systeme, wie beispielsweise der A15-, der χ - oder der μ – Phase. Aus diesem Grund wird eine Vorhersage über das Vorhandensein der Sigma – Phase im Gefüge bei Existenz anderer tcp – Phasen in diesen Systemen erschwert [12].

3.4 Atomradienverhältnis

Eine weitere Besonderheit der Sigma – Phase wird ersichtlich, wenn man das Atomradienverhältnis der beteiligten Atome A und B bildet [12]. Die Sigma – Phase ist nämlich nur in einem sehr kleinen Bereich der Radienverhältnisse beständig ($A / B = 0,96 - 1,11$). Dies steht in deutlichem Gegensatz zu anderen tcp – Phasen, wie beispielsweise der Laves - Phase, deren Existenzbereich ($A / B = 1,05 - 1,68$) viel breiter ist [12].

3.5 Kristallstruktur

Um die Kristallstruktur und die Lage der einzelnen Atome in der tetragonalen Einheitszelle zu erklären, ist es am einfachsten, von der geordneten Sigma – Phase auszugehen, die die stöchiometrische Zusammensetzung A_2B besitzt [12,15]. In diesem Fall ist die korrekte Raumgruppenbezeichnung $P4_2/mnm$ (Nr. 136), der Gitterparameter a deckt einen Bereich von 8,785 Å bis 10,060 Å ab, der Gitterparameter b besitzt einen Wert zwischen 4,552 und 5,229 Å. Die Verteilung der 30 Atome der Einheitszelle ist in den Abb. 3.1 und Abb. 3.2 zu sehen:

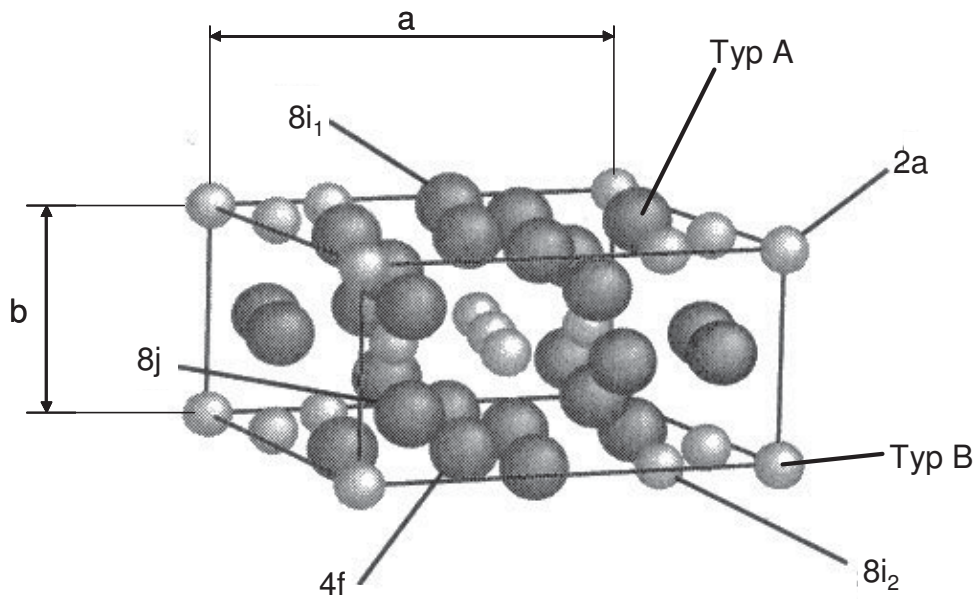


Abb. 3.1: Kristallstruktur Sigma – Phase (Tetragonale Einheitszelle mit 30 Atomen) [12]

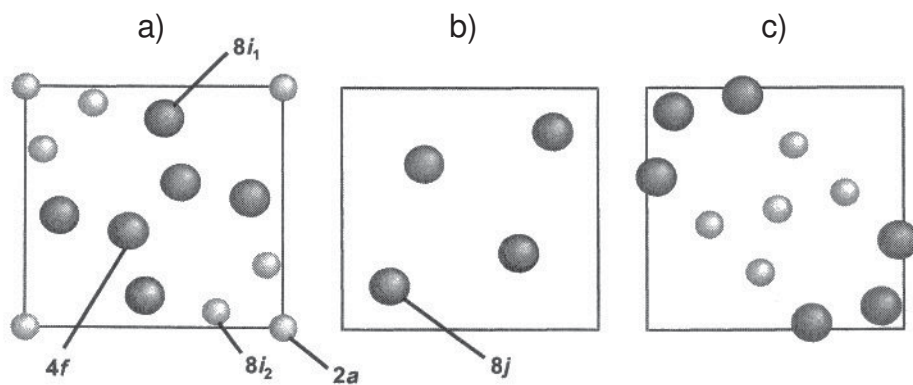


Abb. 3.2: a) $a=0$, b) $a=1/4$, $3/4$, c) $a=1/2$
 a), b) und c) zeigen Schnitte in unterschiedlichen Höhen der Einheitszelle der Sigma - Phase (vgl. Abb. 3.1) [12]

Die Sigma – Phase als tcp – Phase besitzt nur Tetraederlücken (Abb. 3.3). Aus diesem Grund sind die Atome als Polyhedra (Körper mit 15 Ecken) angeordnet. Wie bereits in Kap. 3.1 erwähnt, ist die Gitterstruktur des Atomtyps A krz (besitzt Gitterlücken mit höherer Koordinationszahl) und aus diesem Grund besetzen die Atome des Typs A auch in der tetragonalen Einheitszelle der Sigma – Phase (wiederum im Fall der stöchiometrischen Zusammensetzung A_2B) die Gitterplätze mit höherer Koordinationszahl, da dies am ehesten ihrem ursprünglichen Kristallgitter entspricht. Genau umgekehrt verhält es sich bei den Atomen des Typs B.

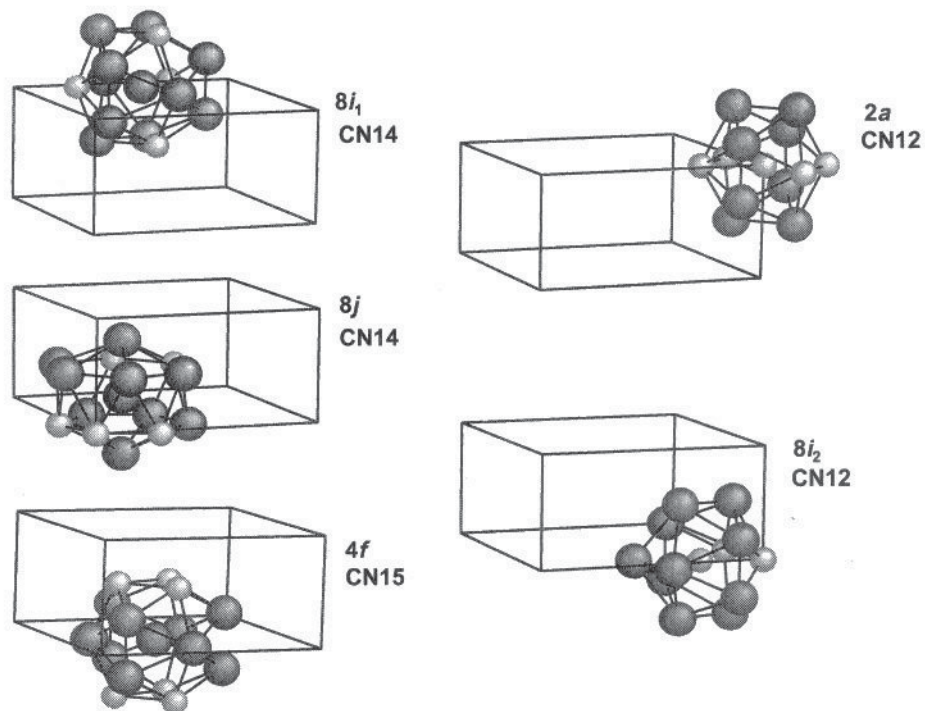


Abb. 3.3: Beschreibung der Gitterlücken und der unterschiedlichen Gitterplätze innerhalb der Sigma – Phasen – Einheitszelle [12]

Im Detail verteilen sich die 30 Atome der Einheitszelle auf 5 kristallographisch nicht äquivalente Subgitter, die sich in der Einheitszelle durch 5 verschiedene Gitterplätze beschreiben lassen. Diese Gitterpositionen werden als $2a$, $4f$, $8i_1$, $8i_2$ und $8j$ bezeichnet, wobei die Ziffer in der Benennung gleichzeitig die Anzahl der Atome in der Einheitszelle auf diesem Gitterplatz angibt (siehe Abb. 3.1 und Abb. 3.2). Um herauszufinden, welche dieser 5 Gitterpositionen nun bevorzugt von welcher Atomsorte besetzt werden, müssen die folgenden Regeln beachtet werden [12,15]:

1. Alle Subgitter mit gleicher Koordinationszahl (KZ) und gleicher Punktsymmetrie werden als ein Gitter behandelt.

2. Wenn mehr als 2 Gitter übrig bleiben, werden die beiden mit den höchsten Koordinationszahlen zu einem Gitter zusammengefasst.
3. Die verbleibenden Subgitter werden nach aufsteigender KZ geordnet.
4. Elemente des Typs B belegen bevorzugt das erste Subgitter, allerdings enthält dieses auch gleichzeitig einen gewissen Teil des Typs A.
5. Das zweite Subgitter wird bevorzugt vom Typ A belegt, allerdings enthält auch dieses Gitter gleichzeitig einen gewissen Teil des Typs B.
6. Falls noch ein Subgitter übrig ist, wird dieses mit Atomen des Typs A besetzt.

Aus diesen 6 Regeln ergeben sich die beiden nicht stöchiometrischen Zusammensetzungen: $(B)_8(A)_4(A,B)_{18}$ und $(B)_{10}(A)_4(A,B)_{16}$

- Am Beispiel des Fe – Cr – Systems wird in Kap. 3.6.4 die Struktur $(B)_{10}(A)_4(A,B)_{16}$ erläutert.

3.6 Sigma – Phase im System Cr – Fe bzw. Cr – Mo – Fe

Die Sigma – Phasen – Bildung spielt bei einigen Stahlsorten eine wichtige Rolle. Als Beispiel ist das Gefüge innerhalb der Wärmeeinflusszone von Schweißnähten in superaustenitischen und superferritischen Stählen oder die Förderung von interkristalliner Korrosion in hochtemperatur- und korrosionsbeständigen Stählen aufgrund der Verarmung der Matrix an Chrom und anderen Legierungselementen zu nennen.

3.6.1 Existenz- und Homogenitätsbereich

Die Sigma – Phase im System Fe – Cr tritt im Bereich von ca. 44 – 48 At% Cr auf. Dies entspricht einem Existenzbereich der Sigma – Phase zwischen 42 und 46 Mass% Cr. Da die Sigma – Phasen – Ausscheidung aber sehr träge verläuft, tritt sie meistens erst nach einigen Stunden bei erhöhter Temperatur (ca. 500 – 1100 °C) auf. In Abb. 3.4 ist ein Ausschnitt des Fe-Cr – Phasendiagramm gezeigt, in welchem das Phasengebiet der Sigma – Phase zu sehen ist.

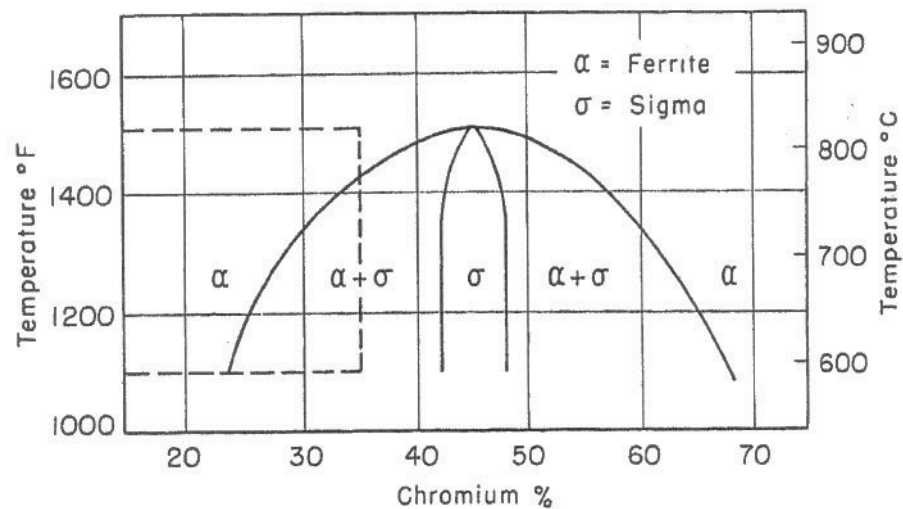


Abb. 3.4: Ausschnitt aus dem Fe – Cr – Phasendiagramm [7]

3.6.2 Thermodynamik und Phasendiagramme in Bezug auf Fe, Cr und Mo

Da die Hauptlegierungselemente der untersuchten Werkstoffe Fe, Cr und Mo sind (siehe Kap. 4.1), wird hier mit Hilfe eines ternären Phasendiagramms der Zusammenhang zwischen diesen 3 chemischen Elementen und der Sigma – Phasen – Bildung dargestellt. In Abb. 3.5 sieht man einen Ausschnitt des ternären Phasendiagramms des Systems Fe – Cr – Mo bei 800°C, was einer typischen Arbeitstemperatur der Brennstoffzelle entspricht. Bei niedrigen Cr- und Mo – Gehalten liegt im thermodynamischen Gleichgewicht α – Mischkristall (linke, untere Ecke im Diagramm) vor, während ab einem Cr – Gehalt von 45 Mass% ausschließlich die Sigma – Phase thermodynamisch stabil ist. Bis zu einem Mo – Gehalt von ca. 20 Mass% vergrößert Mo das Sigma – Phasen – Feld.

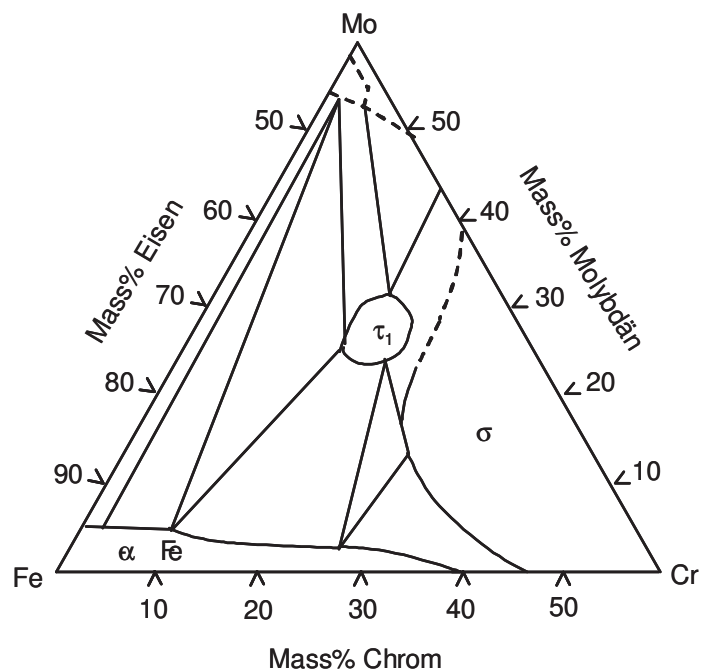


Abb. 3.5: Ausschnitt aus dem ternären Phasendiagramm Fe – Cr – Mo bei 800 °C [14]

Abb. 3.6 beschreibt den Gleichgewichtszustand im Gefüge bei einem Cr – Gehalt von 28 Mass%, was nicht ganz den in dieser Arbeit untersuchten Materialien entspricht (Cr – Gehalt 26 Mass%). Demnach wird bei den untersuchten Werkstoffen die maximale Temperatur, bis zu der die Sigma – Phase beständig ist, niedriger liegen als in Abb. 3.6 gezeigt, da Cr die Stabilität der Sigma – Phase erhöht (vgl. Abb. 3.4). Wie aus Abb. 3.6 ersichtlich, bleibt durch Zugabe von Mo die Sigma – Phase bis zu höheren Temperaturen beständig.

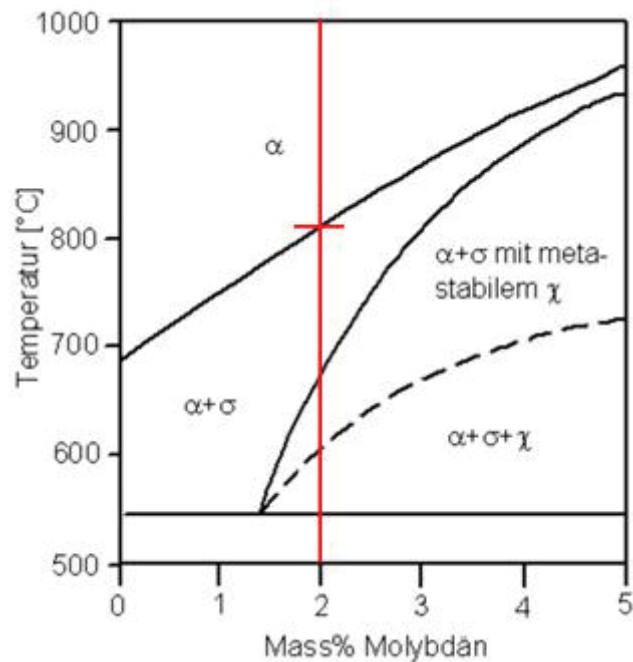


Abb. 3.6: Einfluss des Mo – Gehaltes auf das Phasendiagramm (Ausschnitt) einer Fe – Cr – Legierung mit 28% Cr [14]; rot gekennzeichnet ist der Mo – Gehalt der in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe

3.6.3 Atomradienverhältnis

Im Fall der Sigma – Phase im Eisen – Chrom – System beträgt das Radienverhältnis in etwa 1 (Fe: 124,1 pm; Cr 124,9 pm) und liegt somit ca. in der Mitte des Existenzbereiches der Sigma – Phase (siehe Kap. 3.4) [12].

3.6.4 Kristallstruktur

Wie bereits in Kap. 3.5.4 erwähnt, besitzt die Einheitszelle der Sigma – Phase 30 Atome [12]. Dies trifft natürlich auch auf den hier behandelten Spezialfall im Fall des Fe – Cr – Systems zu. Die in Kap. 3.5.4. beschriebenen Gitterpositionen und Besetzungsregeln führen zu folgenden Überlegungen bezüglich der Kristallstruktur der Sigma – Phase im Fe – Cr – System: Gitterposition 2a entspricht einem Subgitter mit KZ 12, Gitterposition 4f einem Subgitter mit KZ 15, $8i_1$ wiederum einem Subgitter mit KZ 12, $8i_2$ und $8j$ jeweils einem Subgitter mit KZ 14. Somit ergibt sich nach Zusammenfassen der unterschiedlichen Gitter eine allgemeine chemische Formel der Sigma – Phase, und zwar $16_{(8i_1 + 8j)}:4_{(4f)}:10_{(2a + 8i)}$. Wenn man diese Form nach aufsteigender KZ ordnet, kommt man zu folgendem Zwischenergebnis: $10_{(2a + 8i)}:4_{(4f)}:16_{(8i_1 + 8j)}$. Unter Rücksichtnahme auf die Besetzungsregeln verändert sich die Formel zum Ausdruck $10(AB):16(AB):4(A)$. Wenn abschließend noch angenommen wird, dass die Besetzungsdichte des ersten Subgitters durch Atome des

Typs A vernachlässigbar klein ist und das Subgitter mit gemischter Besetzung an das Ende der Formel gereiht wird, kommt man zu folgendem Endergebnis: $(B)_{10}(A)_4(A,B)_{16}$ [12].

3.6.5 Ausscheidungskinetik

Die Charakteristik der Ausscheidungskinetik der Sigma – Phasen – Bildung lässt sich durch die Johnson – Mehl – Avrami – Gleichung [13] beschreiben:

$$A = 1 - \exp[-(k \cdot t)^n] \quad (9)$$

In dieser Gleichung beschreibt A den umgewandelten Volumensanteil, k die so genannte Geschwindigkeitskonstante, n einen Formfaktor und t die Zeit. Die Geschwindigkeitskonstante k lässt sich allgemein über einen Arrhenius – Ansatz ermitteln:

$$k = k_0 \cdot \exp(-E / RT) \quad (10)$$

Hier beschreibt E die Aktivierungsenergie der Umwandlung, R die Gaskonstante, k_0 einen Vorfaktor und T die Temperatur (in Kelvin). Über Messung des umgewandelten Volumenanteils kann nach einer Logarithmierung von Gl. 10 die Aktivierungsenergie sowie der Vorfaktor bestimmt werden. So können schließlich die Parameter k und n berechnet werden, welche nützliche Informationen über die Art und die Geschwindigkeit der beobachteten Phasenumwandlung liefern. Im Fall der Sigma – Phase wurde dies beispielsweise von Blachowski et. al. an einer mit Titan dotierten Fe – Cr – Legierung durchgeführt (siehe Kap. 3.6.6) [9].

3.6.6 Einfluss der Legierungselemente auf die Ausscheidungskinetik

Der Einfluss des Legierungselementes Titan auf die Ausscheidungskinetik der Sigma – Phase in superferritischen Stählen wurde von Blachowski et. al. untersucht [9][16]. Dabei stellte sich heraus, dass Titan bis zu einem Legierungsgehalt von 1,5 At% (entspricht in der untersuchten Legierung 1,33 Mass%) die Sigma – Phasen – Bildung fördert. Die maximale Beschleunigung der Sigma – Phasen – Ausscheidung tritt dabei bei einem Titan – Gehalt von 0,3 At% (entspricht 0,27 Mass%) auf.

Molybdän beschleunigt die Sigma – Phasen – Bildung dramatisch und erweitert zudem ihren Existenzbereich zu höheren Temperaturen [6,16]. Wanders et. al. verglich die benötigte Zeit zu einer vollständigen Sigma – Phasen – Umwandlung in einer $Fe_{56.5}Cr_{41.6}Mo_{1.9}$ – Legierung mit einer $Fe_{52.8}Cr_{41.7}Mo_{5.5}$ – Legierung und stellte fest, dass die Legierung mit dem höheren Molybdän – Gehalt bereits nach 10 Minuten

(Glühtemperatur 800 °C unter Argonatmosphäre) vollständig umgewandelt war, während die Legierung mit geringerem Molybdän – Gehalt erst nach 15 Minuten umgewandelt war. Besonders deutlich wird die beschleunigende Wirkung von Molybdän durch den Vergleich mit einer molybdänfreien $\text{Fe}_{50.7}\text{Cr}_{49.3}$ – Legierung, da diese für die vollständige Umwandlung in die Sigma – Phase 72 Stunden benötigt [6,16].

Mangan beschleunigt ebenfalls die Sigma – Phasen - Bildung, allerdings ist dieser Effekt nicht so stark ausgeprägt wie bei Molybdän [7,16]. Shortsleeve et. al. [7] untersuchten den Einfluss der typischen Stahllegierungs-elemente auf die Sigma – Phasen – Bildung. Es stellte sich heraus, dass durch den Zusatz von 0,72 Mass% Mangan und 0,80 Mass% Silizium die Zeit bis zum Start der Sigma – Phasen – Ausscheidung von ca. 1700 Minuten auf ca. 100 Minuten reduziert [7,16] wird. Silizium selbst beschleunigt die Sigma – Phasen – Bildung ähnlich deutlich wie das Element Mangan [7].

Aluminium wird übereinstimmend als Sigma – Phasen – Hemmer beschrieben [4,10,11]. Beispielsweise führt bei 750 °C ein Aluminiumgehalt von 5 Mass% zur völligen Vermeidung der Sigma – Phase im Fe-Cr-Al – System [16]. Verglichen mit dem Fe-Cr-Mo-Al – System zeigt sich die gleiche Wirkungsweise des Aluminiums, allerdings wird durch Mo das Phasenfeld der Sigma – Phase in Richtung höherer Aluminiumgehalte vergrößert. Betreffend der Wirkung des Aluminiums auf die Ausscheidungsrate lässt sich Folgendes feststellen: Bereits ab 0,6 Mass% Aluminium in der Fe-Cr – Legierung wird die Ausscheidungsrate deutlich verlangsamt, bis schließlich ab 1,45 Massenprozent Aluminium keine Sigma – Phasen – Umwandlung mehr stattfindet [4,10,11,16].

Auch Kupfer wird als Sigma – Phasen – Hemmer (siehe Aluminium) beschrieben, allerdings nicht in so starkem Maße wie Aluminium und außerdem kehrt sich dieser Effekt ab einem Gehalt von 0,7 Mass% Kupfer um [4]. Ab 1,1 Mass% Kupfer ist der hemmende Einfluss des Kupfers vollständig verschwunden [16].

Zugabe von Aluminium bzw. Kupfer führt im Temperaturbereich zwischen 450 und 550 °C zu starker Versprödung des Materials. Zusätzlich verschlechtert Aluminium ab einem Gehalt von 4 Mass% die Beständigkeit gegen Lochfraß entscheidend. Kupfer alleine erhöht die Korrosionsbeständigkeit in FeCl_3 – Lösung, wirkt aber in Kombination mit Aluminium stark korrosionsfördernd [4,16].

Nach Costa et. al. ist Zinn ein sehr starker Sigma – Phasen – Hemmer [5]. Grund dafür ist die Ausscheidung des Zinns an den Korngrenzen und somit die Belegung günstiger Keimplätze, wodurch die Sigma – Phasen – Ausscheidung behindert wird. Allerdings

kommt dieser Effekt erst ab einem Zinngehalt von 2 At% zum Tragen, da darunter das Zinn vollständig in Lösung ist und sich somit nicht ausscheidet. Zusätzlich vergrößert Zinn den energetischen Unterschied zwischen dem Ferrit und der Sigma – Phase und erschwert so wiederum die Sigma – Phasen – Umwandlung [5].

Da Zinn ein sehr niedrigschmelzendes Element mit sehr geringem Dampfdruck ist (Schmelzpunkt bei 232 Grad Celsius), kommt es als Legierungszusatz in thermisch hochbelasteten Werkstoffen jedoch nicht in Frage. Das an den Korngrenzen ausgeschiedene Zinn würde schmelzen und das Material würde zerstört werden [5].

Shortsleeve et al. untersuchten den Einfluss von Kohlenstoff und Stickstoff auf die Sigma – Phasen – Umwandlung und stellten fest, dass Kohlenstoff und Stickstoff mit Fe und Cr Eisenchromkarbide, -nitride bzw. –karbonitride ausbildeten, welche sich immer vor dem Beginn der Sigma – Phasen – Ausscheidung formierten und so den Start der Sigma – Phasen – Umwandlung zu längeren Zeiten verschoben [7]. Somit erniedrigen Kohlenstoff und Stickstoff den laut chemischer Analyse in einem Material vorhandenen Chromgehalt zum so genannten effektiven Chromgehalt. Im Fall von Kohlenstoff wurde folgender Zusammenhang ermittelt.

$$\%Cr_{eff} = \frac{\%Cr - 12,4 \cdot \%C}{1 - 0,182 \cdot \%C} \quad (12)$$

$\%Cr_{eff}$ bezeichnet den nach Berücksichtigung des vorhandenen Kohlenstoffs „effektiven“ Chromgehalt, während $\%Cr$ sowie $\%C$ den Gehalt an Cr bzw. C in Mass% im Material bezeichnen [7]. Der Einfluss von Stickstoff auf den effektiven Chromgehalt liegt in der gleichen Größenordnung.

Die gebildeten Karbide bzw. Nitride haben allerdings noch einen weiteren Einfluss [7]. Sie können als Nukleierungsstellen für die Sigma – Phasen wirken und beschleunigen in diesem Fall die Sigma – Phasen – Ausscheidung. Welcher der beschriebenen Effekte vorherrschend ist, hängt vom einerseits vom C- bzw. N – Gehalt im Material und andererseits von der Menge der anderen vorkommenden Legierungselemente ab.

3.6.7 Einfluss der Korngröße auf die Ausscheidungskinetik

Costa et. al. untersuchten den Einfluss einer Mahlbehandlung (Kugelmahlen) auf die Beständigkeit der Sigma – Phase in pulverförmigen Legierungen mit stark unterschiedlichen Korngrößen [8]. Dabei konnte bewiesen werden, dass die Sigma – Phasen – Bildung durch kleiner werdende Korngrößen stark beschleunigt wird und es wurde mittels XRD – Messungen und Mössbauer – Spektroskopie

nachgewiesen, dass sich mit fortdauernder Mahldauer bereits gebildete Sigma – Phase vollständig zu α – Eisen rückumwandelt [8].

3.6.8 Einfluss des Umformgrades auf die Ausscheidungskinetik

Bei verformten Fe – Cr – Legierungen (z. B. durch Warmwalzen) läuft die Sigma – Phasen – Bildung beschleunigt ab [19]. Ausschlaggebend dafür ist, dass durch plastische Verformung die Versetzungsdichte des Werkstoffes stark erhöht wird und in Konsequenz die Anzahl der Keimstellen zur Sigma – Phasen – Bildung ansteigt.

4. Experimenteller Teil und Ergebnisse

4.1 Untersuchte Werkstoffe

4.1.1 Chemische Zusammensetzung

Die genaue chemische Zusammensetzung der 3 untersuchten Werkstoffe IT11, IT12 und IT14 der Fa. Plansee SE sowie des Wettbewerbsmaterialies Crofer wurde von der Fa. Plansee SE mittels nasschemischer Analyse bereits im Vorfeld bestimmt und diese Daten (siehe Tab. 4.1) in dieser Arbeit verwendet.

Die Materialien IT11 und IT14 unterscheiden sich nur im Gehalt eines Legierungselementes signifikant. IT11 weist einen Mn – Gehalt von $<1500 \mu\text{g/g}$ auf, während das Material IT14 über $3600 \mu\text{g/g}$ enthält. Das Element Ti kommt im Material IT12 im Gegensatz zu IT11 und IT14 nicht vor. Auch der Al – Gehalt sowie der N – Gehalt sind beim Material IT12 geringer. Zusätzlich wurde im Material IT12 ein um 0,7% bzw. 0,5% höherer Cr – Gehalt (25 – 26 Mass%) verglichen mit den Materialien IT11 bzw. IT14 festgestellt. Der C – Gehalt ist beim Material IT12 verglichen mit den beiden anderen Plansee – Materialien leicht erhöht. Auffällig ist außerdem, dass im Material IT12 ein H – Gehalt von $10 \mu\text{g/g}$ gefunden wurde, während die Materialien IT11 bzw. IT14 nur 3 bzw. $2 \mu\text{g/g}$ H aufweisen.

Das Wettbewerbsmaterial Crofer22APU weist einen deutlich geringeren Cr – Gehalt als die Plansee – Materialien auf, wodurch es bei Crofer22APU innerhalb der ausgewählten Messdauer (bis zu 1000h bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$) zu keiner Sigma – Phasen – Bildung kommt (vgl. Abb. 3.4). Aus diesem Grund wurde auf dieses Material in Kap. 4.4.1 und 4.4.2 nur geringfügig eingegangen, da es zu keiner Sigma – Phasen – Ausscheidung gekommen ist. Einen weiteren deutlichen Unterschied stellt der Mo – Gehalt dar. Alle Plansee – Materialien weisen einen Mo – Gehalt von etwa 2 Mass% auf, wogegen Crofer22APU kein Mo enthält. Nächster deutlicher Unterschied ist der O – Gehalt in den Materialien. Bei den Plansee – Materialien liegt dieser zwischen 2700 und $3000 \mu\text{g/g}$, während das Material Crofer nur ca. $100 \mu\text{g/g}$ Sauerstoff aufweist. Eine weitere Auffälligkeit stellt der Gehalt an Y_2O_3 dar, da nur die Plansee – Materialien diese Verbindung enthalten. Der Mn – Gehalt des Materials Crofer22APU liegt im Bereich der Werkstoffe IT12 und IT14, ist jedoch deutlich höher als der des Materials IT11. Beim Ti – Gehalt liegt Crofer22APU zwischen den Materialien IT12 bzw. IT14 und IT11, welche den höchsten Ti – Gehalt der untersuchten Werkstoffe aufweisen. Der Si – Gehalt von Crofer22APU ist etwas höher

als bei den Plansee – Materialien. Die Gehalte der Elemente C, N und H in Crofer22APU liegen in der gleichen Größenordnung wie die der Materialien IT11 und IT14.

4.1.2 Herstellprozess

Alle untersuchten Werkstoffe wurden mittels Pulvermahlen und HIP – Prozess hergestellt („Hot Isostatic Pressing“). Der Vorteil dieser Prozessroute liegt darin, weit größere Gehalte an Legierungselementen in einen Werkstoff einbringen zu können als dies über einen konventionellen schmelzmetallurgischen Weg möglich wäre. Zusätzlich ist die Legierungselementverteilung in der Regel sehr homogen.

Die Rohstoffe Fe, Cr, Mo, Ti und Y_2O_3 wurden in einem Containermischer für 30 min homogenisiert. Anschließend wurde das Pulver in einem Attritor unter reinem Wasserstoff 25 h gemahlen. Beim Material IT12 war die durchschnittliche Partikelgröße etwas geringer.

Abschließend wurden jeweils 3 kg Pulver in eine Stahlkanne gefüllt, warmentgast, evakuiert und der Füllstutzen verschweißt. Dann wurde bei 1200 °C und 1300 bar für 3h gehipt. Durch Drahterodieren und anschließendes, allseitiges Flachsleifen wurden schlussendlich Probenstücke mit 0,5 mm Dicke hergestellt.

Für das Wettbewerbsmaterial Crofer22APU waren keine Prozess- bzw. Herstellparameter bekannt.

4.2 Probenpräparation

4.2.1 Probenpräparation für Mikro- / Makroätzung (Lichtmikroskop)

Diese Untersuchungsmethode wurde gewählt, um einen ersten mikro- und makroskopischen Eindruck des gesamten Gefüges sowie der Größe, Form und des Mengenanteils der ausgeschiedenen Sigma – Phase zu erhalten.

Probendimension

Für die mikro- bzw. makroskopische Gefügebeurteilung wurden die vorhandenen Bleche mit der Dimension 20 x 20 x 1 mm³ zu Stücken mit der Dimension 4 x 4 x 1 mm³ mittels des Accutoms der Fa. Struers zugeschnitten, da diese Größe identisch der bei den DSC – Messungen ist und so das beurteilte Gefüge in Form, Größe und Ausprägung gut vergleichbar ist.

Schleif- und Polierparameter

Alle Proben wurden erst auf einem Einbettautomaten der Fa. Struers leitend mit der Einbettmasse „Polyfast“ eingebettet und anschließend auf dem Polierautomaten Tegrapol der Fa. Struers geschliffen und poliert. In Tab. 4.1 sind die verwendeten Scheiben und Parameter aufgeführt.

Tab. 4.1: Polierparameter Mikro- / Makroätzung

Stufe	Schleifscheibe (Körnung)	Poliertuch [μm]	Kraft / Probe [N]	Dauer [min]	Drehgeschwindigkeit [U/min]
1	800	-	25	2,5	250
2	1200	-	25	2,5	250
3	-	6	20	2,5	250
4	-	3	20	2	250
5	-	1	20	1	250

Ätzmethode

Für die Mikro- / Makroätzung wurde heiße V2A – Beize (Ätzdauer ca. 20 Sekunden) verwendet. Bei dieser Ätzlösung hebt sich die Sigma – Phase deutlich weiß von der Matrix ab.

4.2.2 Probenpräparation für elektrolytische Ätzung

Diese Untersuchungsmethode wurde gewählt, um einen erstmaligen Eindruck über die Neigung der untersuchten Materialien zur Sigma – Phasen – Bildung zu gewinnen. Es wurden Ätzlösung und Ätzdauer (siehe Kap. 4.2.3) so gewählt, dass ausschließlich die Sigma – Phase angeätzt wurde. So konnte der Mengenanteil der ausgeschiedenen Sigma – Phase in Abhängigkeit der Glühdauer bestimmt werden. Zudem konnten durch diese Ätzmethode auch wichtige Informationen über die Form und Größe der Sigma – Phase gewonnen werden.

Probendimension

Für die elektrolytische Ätzung wurden die vorhandenen Bleche mit der Dimension 20 x 20 x 1 mm³ zu Stücken mit der Dimension 9 x 9 x 1 mm mittels des Accutoms der Fa. Struers zugeschnitten. Diese Größe war erforderlich, da die kleinsten vorhandenen

Lochschablonen für das verwendete elektrolytische Ätzgerät Electropol der Fa. Struers einen Durchmesser von 6 mm hatten. Durch dieses Loch erfolgte dann der Ätzangriff auf der Probe.

Schleif- und Polierparameter

Die verwendeten Schleifparameter waren ähnlich denen in Kap. 4.2.1 angegebenen, allerdings war die jeweilige Schleif- bzw. Polierdauer aus Gründen des größeren Querschnitts der Proben länger (siehe Tab. 4.2). Zudem wurden die Proben nicht eingebettet, sondern direkt am Probenhalter aufgeklebt.

Tab. 4.2: Polierparameter elektrolytische Ätzung

Stufe	Schleifscheibe (Körnung)	Poliertuch [μm]	Kraft / Probe [N]	Dauer [min]	Drehgeschwindigkeit [U/min]
1	800	-	25	3	250
2	1200	-	25	7	250
3	-	6	20	4	250
4	-	3	20	4	250
5	-	1	17	5	250

Ätzmethode

Für die elektrolytische Ätzung wurde 10% – ige Oxalsäure verwendet. Wichtigster Parameter war dabei die angezeigte Stromstärke am Gerät Electropol. In einem Strombereich zwischen 0,08A und 0,1A war nach ca. 7 Sekunden der gewünschte Ätzangriff erreicht. Bei längerer Ätzdauer brach die Sigma – Phase bereits aus.

4.2.3 Probenpräparation für Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop

Für die Messungen am Rasterelektronenmikroskop („Evo 50“ der Fa. Zeiss) wurden polierte Proben benötigt. Der Präparationsweg entsprach dem der Mikro- / Makroätzung (siehe Kap. 4.2.1).

4.2.4 Probenpräparation für DSC – Untersuchungen

Aus gerätetechnischen Gründen durften alle DSC – Proben (Tiegelgröße ist limitiert) nur eine maximale Größe von 4 x 4 mm² besitzen. Zur Gefügebetrachtung wurde

wiederum der Präparationsweg der Mikro- / Makroätzung herangezogen (siehe Kap. 4.2.1).

4.2.5 Probenpräparation für Untersuchungen am Dilatometer

Die Dilatometerproben wurden auf einen Durchmesser von 4 mm gedreht und auf eine Länge von 10 mm zugeschnitten. Die Stirnflächen wurden anschließend planparallel geschliffen.

4.2.6 Probenpräparation für Untersuchungen mittels Atomsonde (3DAP)

Um die benötigten feinen Spitzen für die Atomsonden – Untersuchungen herstellen zu können, mussten als Vorarbeit dünne Stäbchen mit der Dimension $0,3 \times 0,3 \times 20 \text{ mm}^3$ zugeschnitten werden. Dies erfolgte mittels des Accutoms der Fa. Struers. Zuvor mussten die Blechplättchen (1 mm Dicke) allerdings auf dem Polierautomaten Tegrapol (Fa. Struers) auf 0,3 mm Dicke herabgeschliffen werden.

Diese Stäbchen wurden anschließend solange selektiv im Mittenbereich angeätzt, bis sich zwei Hälften mit jeweils einer scharfen Spitze ergaben. Die Ätzparameter wurden der Literatur entnommen [3].

4.2.7 Probenpräparation für XRD – Untersuchungen

Die Proben für die XRD – Untersuchungen wurden mit den in Kap. 4.2.2 beschriebenen Polierparametern präpariert. Die Proben hatten eine Größe von $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$.

4.3 Verwendete Geräte und Messverfahren

4.3.1 Lichtmikroskop

Das für die lichtmikroskopischen Auswertungen verwendete Messgerät war ein Mikroskop der Fa. Reichert – Jung mit der Typenbezeichnung „Polymer“. Es verfügt über 5 Objektive mit den Vergrößerungen 5x, 10x, 20x, 50x und 100x. In Kombination mit der 10-fachen Vergrößerung des Okulars ergeben sich folgende mögliche Vergrößerungen (50x, 100x, 200x, 500x und 1000x).

4.3.2 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die Mikrostruktur der Proben wurde im Rasterelektronenmikroskop (REM) und dem integrierten EDX – System (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) betrachtet. Im REM werden die von der Probe emittierten Röntgenstrahlen mittels eines Detektors

erfasst und ausgewertet. Die Röntgenstrahlen entstehen aufgrund inelastischer Streuung der einfallenden Elektronen des Elektronenstrahls mit den Elektronen der Probenatome. Durch Analyse der emittierten Röntgenstrahlung kann die chemische Zusammensetzung der Probe bestimmt werden. In dieser Arbeit wurde das REM für drei verschiedene Aufgaben verwendet:

- Quantitative Gefügeanalyse zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Sigma – Phase
- Bestimmung des Mengenanteils der Sigma – Phase mittels Rückstreuungselektronenkontrast (Phasenkontrast)
- Texturbestimmung mittels Elektronenstrahlrückstreubeugung (EBSD)

Verwendetes Gerät war ein „Evo 50“ der Fa. Zeiss mit einem EDX – Detektor der Fa. Oxford Instruments vom Typ INCA Drycool sowie einem EBSD – Detektor der Fa. Oxford Instruments vom Typ INCA Crystal.

4.3.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Ein Differentialthermokalorimeter ist in der Lage, die bei Phasenumwandlungen freiwerdende bzw. verbrauchte Wärme zu messen und dient so zur Bestimmung von Umwandlungspunkten. In dieser Arbeit wurde das Kalorimeter zur Ermittlung der Starttemperatur der Sigma – Phasen – Umwandlung verwendet. Verwendetes Gerät war ein „STA 409“ der Fa. Netzsch. Als Schutzgas wurde Argon mit einer Durchflussrate von 58 l/min verwendet. Es wurden Messungen mit verschiedenen Heizraten (1K, 3K und 10K) und unterschiedlichen Endtemperaturen (1170 °C, 1200 °C) durchgeführt. Starttemperatur war jeweils 25 °C.

4.3.4 Atomsonde (3DAP → 3 – dimensional Atom Probe)

Die 3DAP erlaubt die Rekonstruktion des chemischen Aufbaues eines sehr kleinen Volumens (in dieser Arbeit betrug das untersuchte Volumen ca. 100 μm^3) mit annähernd atomarer Auflösung [3]. Dies wird erreicht, indem die x-, y- und z – Positionen sowie das Masse-zu-Ladungs – Verhältnis der Atome registriert werden. Dazu werden die Oberflächenatome der Probe (Geometrie bzw. Herstellmethode → Kap. 4.1.6) durch einen Hochspannungsimpuls (3 – 30 kV) feldverdampft, ionisiert und danach zum Bildverstärker mit Hilfe der so genannten Beschleunigungsspannung (200 – 500 V) beschleunigt. Bei allen Typen der 3DAP treffen die ionisierten Atome auf einem ortsauflösenden Multi-Channel – Detektor auf, wobei die Flugzeit (mittels Flugzeitmassenspektrometer) und ihr Auftreffpunkt registriert wird. Mit Hilfe dieser Daten sowie der Masse der Ionen wird schließlich die

Anzahl der Atome jedes vorkommenden chemischen Elements und dessen ursprüngliche Position im analysierten Volumen bestimmt. Über eine geeignete Software wird schließlich auf eine dreidimensionale Abbildung der Probe rückgerechnet. Die laterale Auflösung des für die Untersuchungen dieser Arbeit verwendeten Geräts liegt im Bereich eines Nanometers, die Tiefenaufklärung im Ångström – Bereich. Verwendetes Gerät war eine 3DAP der Firma Oxford Nano Sciences. Die elektrolytische Ätzung der Proben wurde entsprechend Vorgaben aus der Literatur durchgeführt [3]. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte mittels der Software „IVAS 3.0.6“.

4.3.5 Dilatometer

Ein Dilatometer ist in der Lage, eine Probe mit definierten Heizraten aufzuheizen bzw. mit definierten Kühlraten abzukühlen (abzuschrecken). Dies kann in Luft- oder Schutzgasatmosphäre bzw. Vakuum erfolgen. Während das Temperaturprogramm durchlaufen wird, wird kontinuierlich die Längenänderung der Probe gemessen. Wird die gewöhnliche thermische Längenänderung von den Messdaten abgezogen, so können Gefügeumwandlungen identifiziert werden. Mit einigen Dilatometern können sehr hohe Kühlraten realisiert werden und so Abschreckvorgänge simuliert werden. In der vorliegenden Arbeit wurde das Dilatometer verwendet, um den Startpunkt der Sigma – Phasen – Umwandlung festzustellen. Es wurden sowohl kontinuierliche als auch isotherme Versuche durchgeführt. Verwendetes Gerät war ein Dilatometer vom Typ „Dil 805 A/D“ der Fa. Bähr Thermoanalyse.

4.3.6 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Mittels Röntgenbeugung (XRD) wurde in der vorliegenden Arbeit eine qualitative Phasenanalyse der untersuchten Werkstoffe nach unterschiedlichen Glühzeiten durchgeführt. Mithilfe der gewonnenen Daten wurden anschließend die exakten Gitterkonstanten der Fe-Cr – Matrix und der Sigma – Phase berechnet. Die Bestimmung der kristallographischen Daten erfolgte mittels $\theta - 2\theta$ – Messung. Verwendetes Messgerät war ein Röntgendiffraktometer vom Typ „Siemens D500“, welches mit einer CuK_α – Strahlungsquelle ausgestattet war. Die für die XRD – Messungen verwendete Schrittweite betrug $0,02^\circ$ und die Verweilzeit war 1,2 Sek. / Schritt. Die Diffraktogramme wurden in einem 2θ – Bereich zwischen 20° und 90° gemessen.

4.3.7 Industrieglühofen

Alle 3 untersuchten Materialien wurden folgenden Glühbehandlungen unter Umgebungsluft unterzogen. Es wurde ein Ofen der Fa. Nabertherm vom Typ N11/HR verwendet.

- 10h bei 800 °C (25.5.07 13.00 Uhr – 25.5.07 23.00 Uhr)
- 100h bei 800 °C (25.5.07 13.00 Uhr – 29.5.07 17.00 Uhr)
- 168h bei 800 °C (25.5.07 13.00 Uhr – 1.6.07 13.00 Uhr)
- 1000h bei 800 °C (22.5. 14.20 Uhr – 3.7.07 06.20 Uhr)

4.3.8 Mikrohärtemessung

Die Mikrohärtemessung wird allgemein verwendet, um Härtewerte einzelner Gefügebestandteile zu messen. In dieser Arbeit wurde dieses Verfahren benutzt, um die als Sigma – Phase identifizierten Gefügebestandteile in den lichtmikroskopisch betrachteten Proben auf deren Härte, verglichen mit der umgebenden FeCr – Matrix, zu überprüfen. Somit konnten Fehler bei der Phasenbestimmung aufgrund der signifikant höheren Härte der Sigma – Phase zweifelsfrei ausgeschlossen werden. Das für dieses Messverfahren verwendete Gerät ist ein Produkt der Fa. Reichert – Jung mit der Typenbezeichnung „Micro – Duromat 3000“.

4.4 Ergebnisse

4.4.1 Lichtmikroskopische Untersuchungen

In den Abb. 4.1 – 4.6 sind lichtmikroskopische Aufnahmen des Gefüges der Werkstoffe IT11, IT12 und IT14 nach 168h bzw. 1000h Glühung bei 800 °C zu sehen. Abb. 4.7 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges des Materials IT11 nach einer Glühdauer von 3000h bei 800 °C.

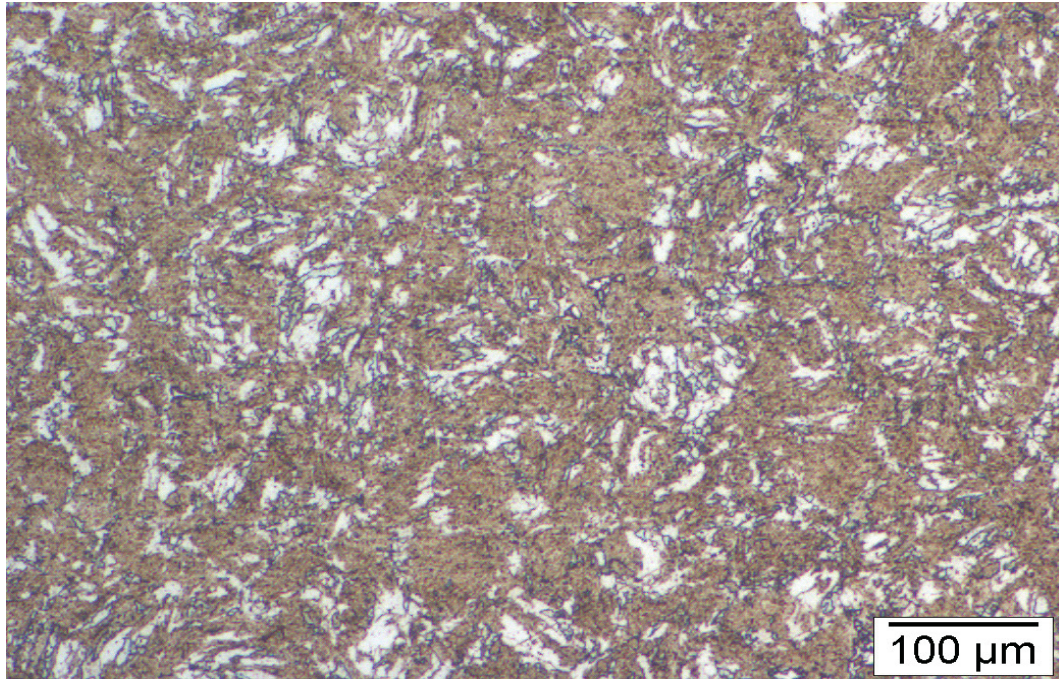


Abb. 4.1: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT11_168h mit 3 Gefügebestandteilen: Weiß und dunkelbraun eingefärbte Matrixbereiche sowie fein netzförmige, weiß eingefärbte Sigma – Phase

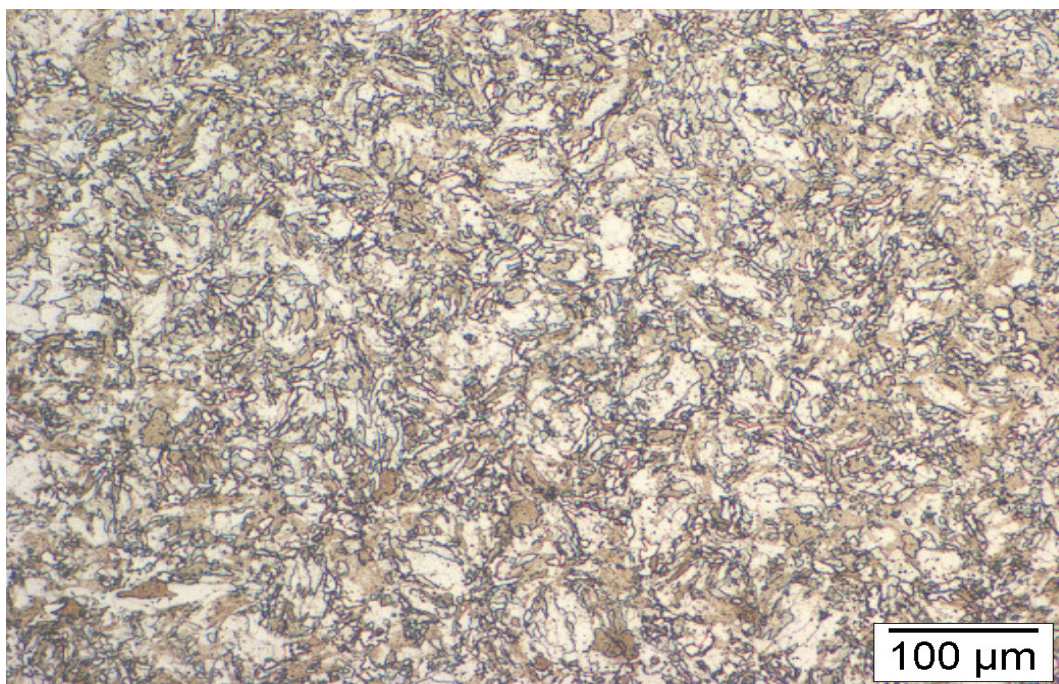


Abb. 4.2: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT12_168h mit 3 Gefügebestandteilen: Beige und hellbraun eingefärbte Matrixbereiche sowie grob netzförmige, weiß eingefärbte Sigma – Phase

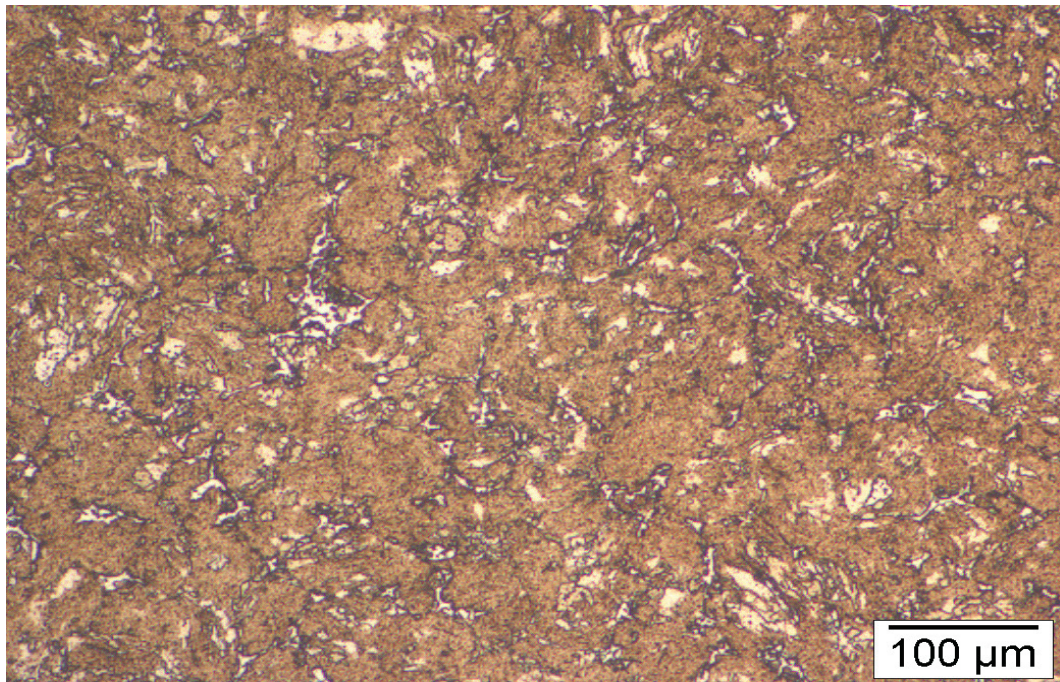


Abb. 4.3: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT14_168h mit 3 Gefügebestandteilen: Beige und dunkelbraun eingefärbte Matrixbereiche sowie fein netzförmige, weiß eingefärbte Sigma – Phase

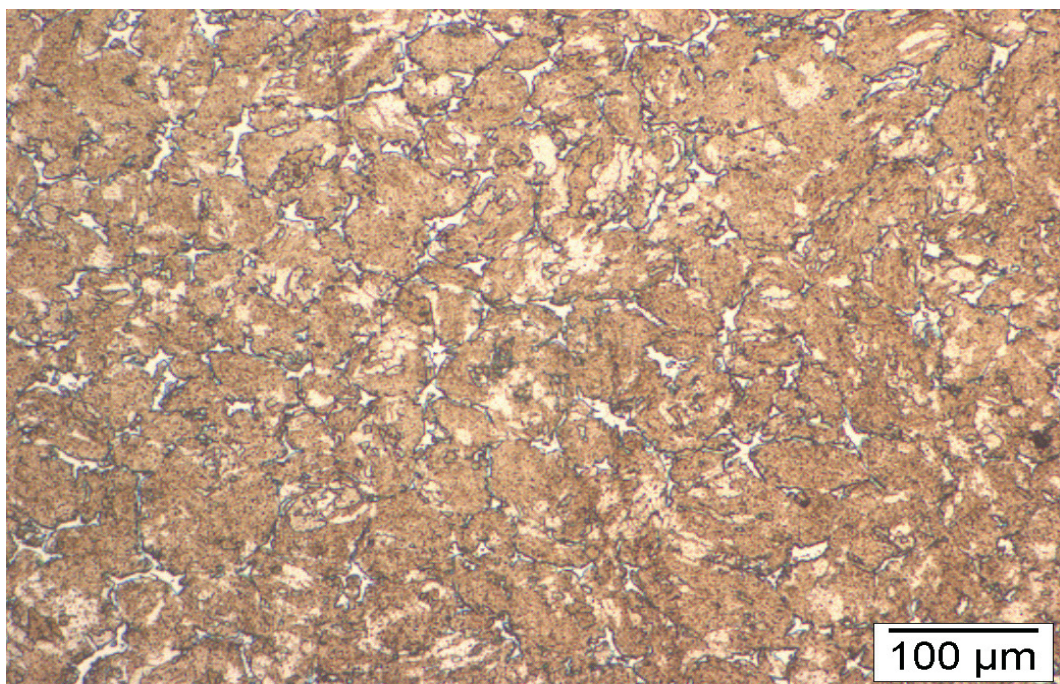


Abb. 4.4: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT11_1000h mit 3 Gefügebestandteilen: Beige und hellbraun eingefärbte Matrixbereiche sowie fein netzförmige, weiß eingefärbte Sigma – Phase

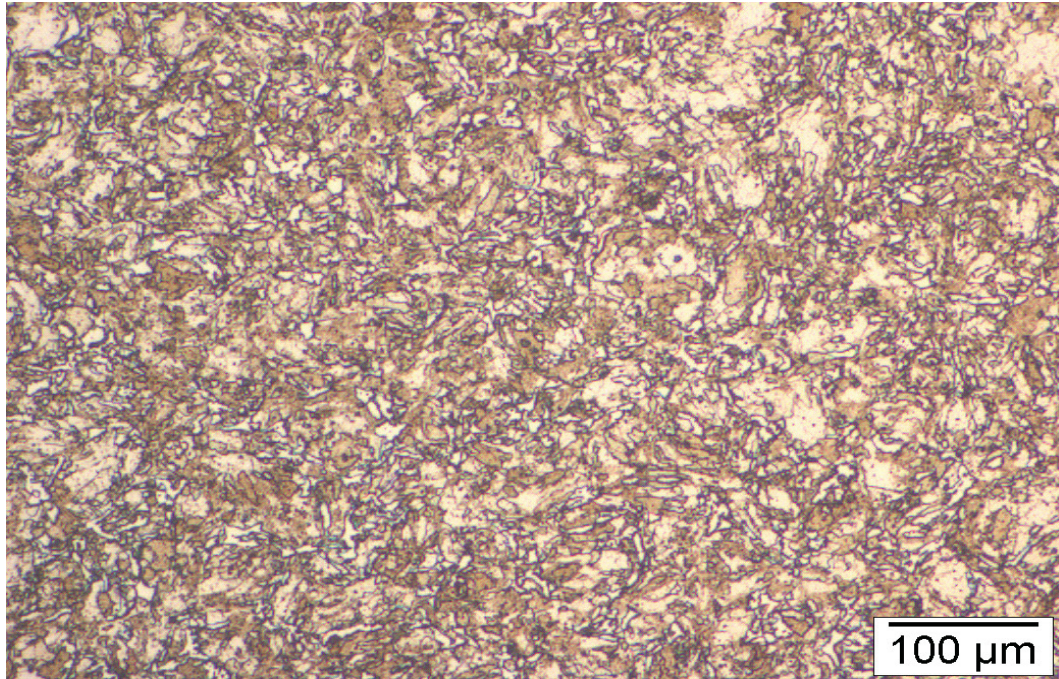


Abb. 4.5: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT12_1000h mit 3 Gefügebestandteilen: Beige und hellbraun eingefärbte Matrixbereiche sowie grob netzförmige, weiß eingefärbte Sigma – Phase

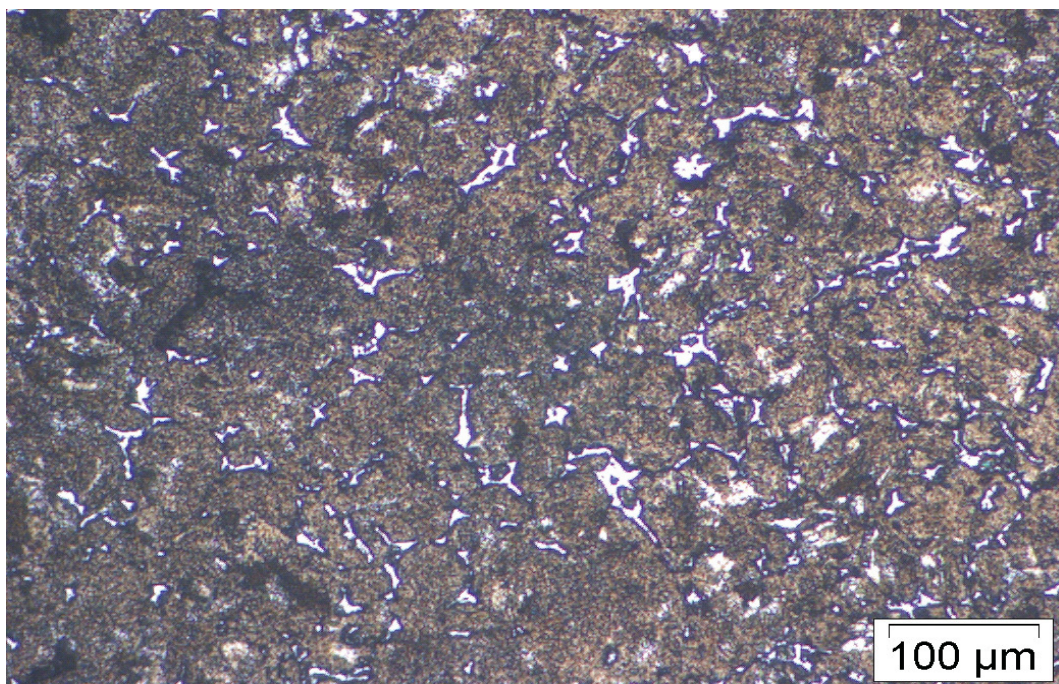


Abb. 4.6: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT14_1000h mit 3 Gefügebestandteilen: Weiß und dunkelbraun eingefärbte Matrixbereiche sowie fein netzförmige, weiß eingefärbte Sigma – Phase

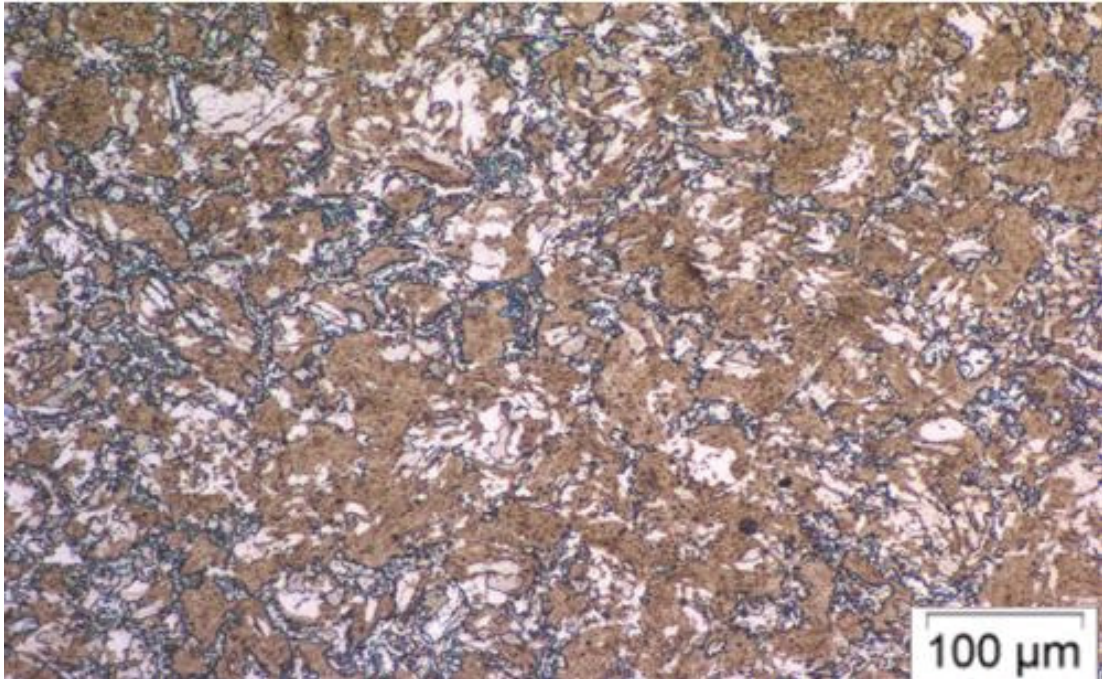


Abb. 4.7: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT11_3000h mit 3 Gefügebestandteilen: Weiß und hellbraun eingefärbte Matrixbereiche sowie netzförmige, weiß eingefärbte Sigma – Phase mit bläulichen Rändern

Betrachtet man die Abb. 4.1 – 4.7, so kann man grundsätzlich drei unterschiedliche Bereiche erkennen: Es sind helle und dunkle Matrixbereiche, die einem Fe-Cr – Mischkristall entsprechen, sowie weiße Gebiete, welche der Sigma – Phase zugeordnet werden können, zu erkennen. Hierbei sind auch Ätzeffekte nicht auszuschließen. Es fällt auf, dass die Gefügebilder des Materials IT14 weit größere Anteile an dunkel erscheinenden Matrixbereichen aufweisen als die Materialien IT11 und IT12. Dies gilt für alle untersuchten Glühzeiten.

Es wurden qualitative Mikrohärtemessungen nach Vickers durchgeführt, um Fehler bei der Identifikation der Sigma – Phase auszuschließen.

Abb. 4.8 zeigt im linken oberen Bereich des Bildes eine Sigma – Phasen – Ausscheidung, in der zwei Härteeindrücke zu sehen sind:

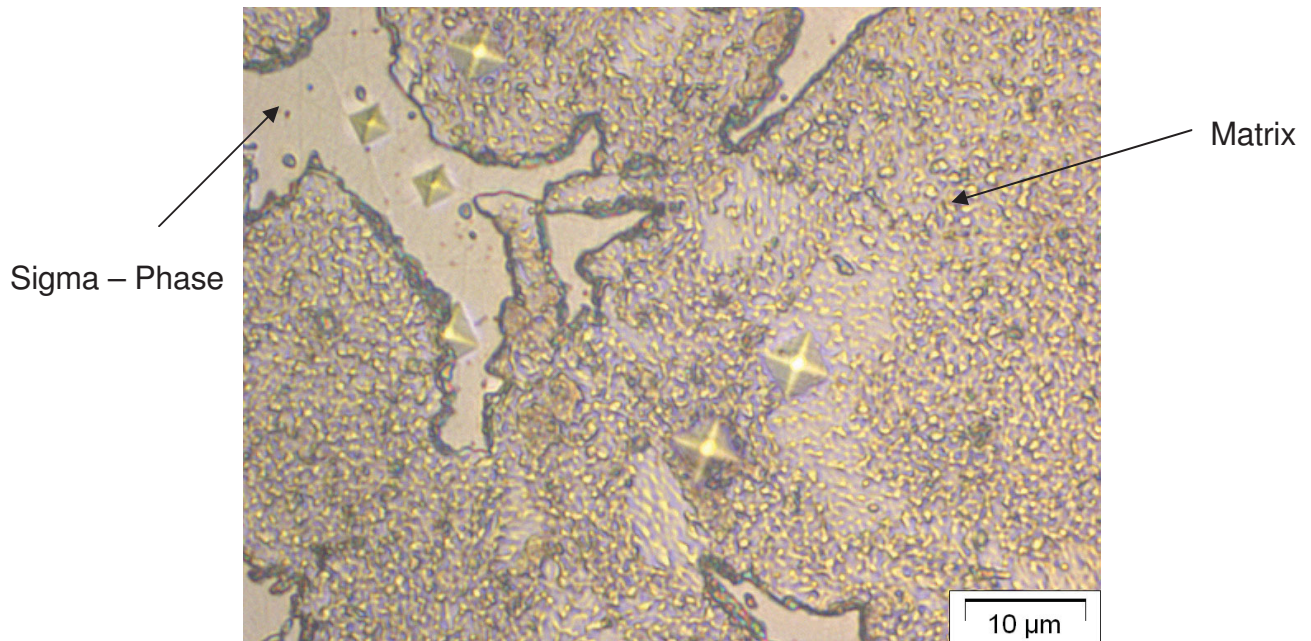


Abb. 4.8: Lichtmikroskopische Aufnahme mehrerer Härteeindrücke in Sigma – Phase und Matrix (IT11_1000h)

Vergleicht man die Größe dieser Eindrücke mit denen in der umgebenden Matrix, so ist ein deutlicher Unterschied feststellbar. Die Sigma – Phase ist wie erwartet, signifikant härter als die Matrix. Hierbei konnte über die unterschiedliche Größe der Härteeindrücke in der Sigma – Phase und der Matrix ein qualitativer Unterschied zwischen diesen beiden Gefügebestandteilen sichtbar gemacht werden. Zudem wurden innerhalb der Matrix Härteunterschiede zwischen den im LIMI hell bzw. dunkel erscheinenden Bereichen festgestellt (Abb. 4.8 und 4.9).

Abb. 4.9 zeigt einen qualitativen Härtevergleich der hell bzw. dunkel erscheinenden Matrixbereiche. Die dunkel erscheinenden Matrixbereiche weisen einen kleineren Härteeindruck auf und sind somit härter. Da diese dunklen Bereiche im Lichtmikroskop sehr feinkörnig aussehen, könnte sich der Härteunterschied aufgrund der höheren Korngrenzendichte ergeben (Hall – Petch – Gleichung [17]).

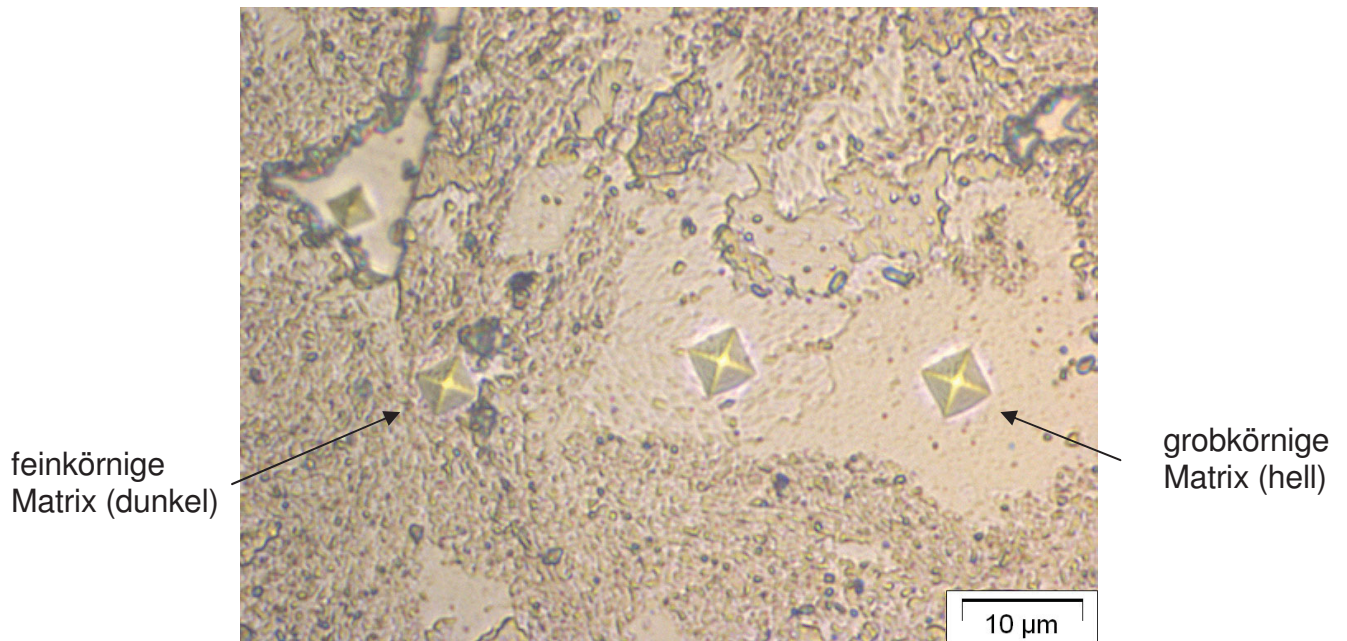


Abb. 4.9: Lichtmikroskopische Aufnahme mehrerer Härteeindrücke in hell bzw. dunkel erscheinenden Matrixbereichen (IT11_1000h)

Da der Mengenanteil der Sigma – Phase quantitativ ermittelt werden sollte und der Kontrast zwischen hellen Matrixbereichen und Sigma – Phase zu gering war, um bildanalytisch ausgewertet werden zu können, wurde elektrolytisch geätzt. Diese Methode hat den Vorteil, dass bei korrekter Wahl der Ätzparameter selektiv ein Phasentyp des Gefüges angeätzt werden kann. In diesem Fall wurde nur die Sigma – Phase angeätzt und so ein deutlicher Kontrast zur Matrix erzeugt. In den Abb. 4.10, 4.12 und 4.13 sind jeweils eine Aufnahme einer elektrolytisch geätzten 1000h – Probe der untersuchten Materialien zu sehen. Mittels des Programmes AnalySIS wurde eine quantitative Gefügeanalyse an den elektrolytisch geätzten Schliffen (siehe Kap. 4.2.2) durchgeführt, welche zur Bestimmung des Mengenanteils der Sigma – Phase diente. Mit Hilfe der elektrolytischen Ätzung konnte mit geringem Aufwand ein erster Eindruck über Form und Anteil der Sigma – Phase im Gefüge der Plansee – Materialien gewonnen werden. Zudem konnte der Beginn der Sigma – Phasen – Umwandlung abgeschätzt werden. Abb. 4.11 soll stellvertretend für alle Proben den zur Mengenanteilbestimmung herangezogenen Flächenanteil der Sigma – Phase im Schliff (gelb eingefärbt) zeigen. Unter der Annahme, dass die Sigma – Phase homogen im gesamten Probenvolumen verteilt ist, wurde der bildanalytisch ermittelte Flächenanteil mit dem Volumsanteil (Vol%) der Sigma – Phase gleichgesetzt. Dieser wird im Folgenden als Mengenanteil bezeichnet.

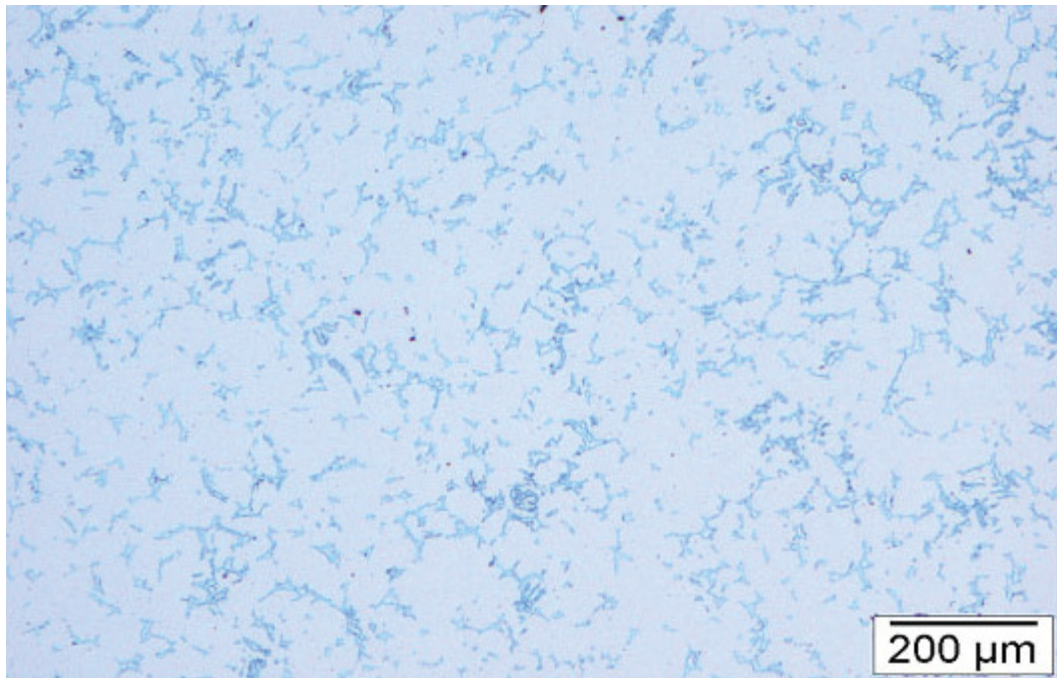


Abb. 4.10: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT11_1000h mit elektrolytisch angeätzter, blau – violett eingefärbter, fein netzförmig ausgeprägter Sigma – Phase

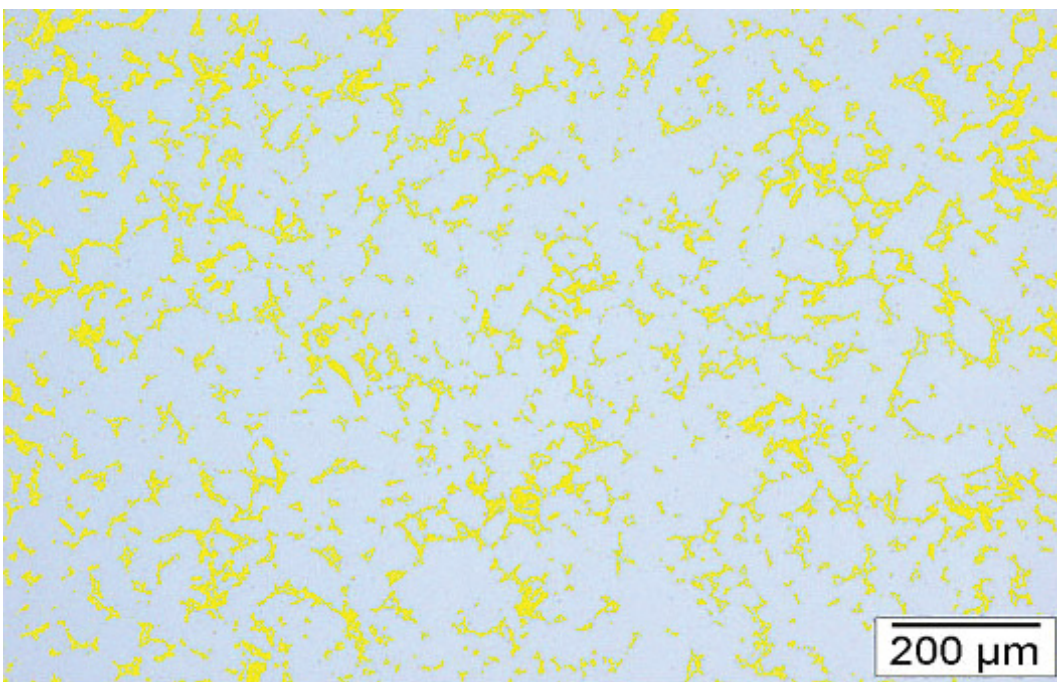


Abb. 4.11: Bestimmung des Mengenanteils der Sigma – Phase aus der lichtmikroskopischen Aufnahme der Probe IT11_1000h mit Hilfe des Programmes AnalySIS (Sigma – Phase ist gelb eingefärbt).

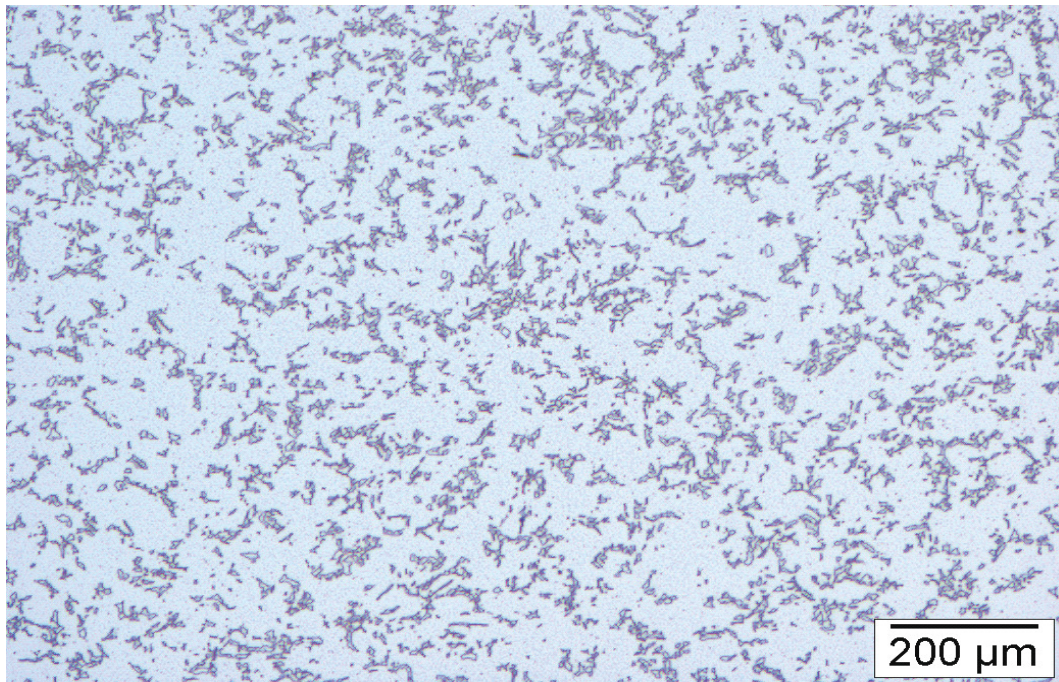


Abb. 4.12: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT12_1000h mit elektrolytisch angeätzter, rot – violett eingefärbter, grob netzförmig ausgeprägter Sigma – Phase

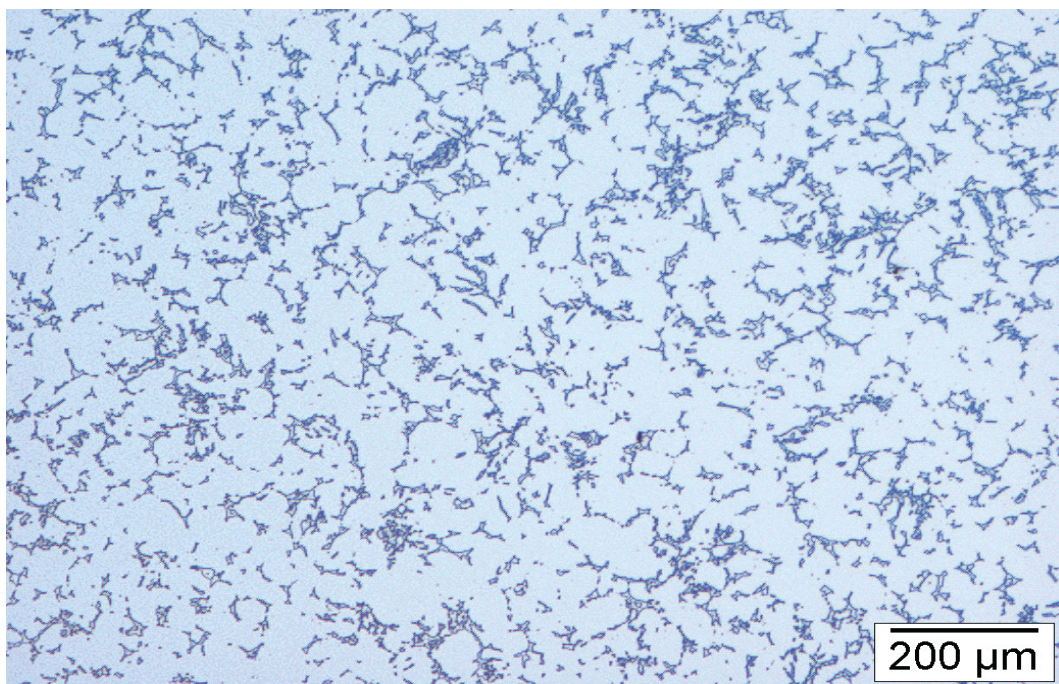


Abb. 4.13: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT14_1000h mit elektrolytisch angeätzter, blau – violett eingefärbter, fein netzförmig ausgeprägter Sigma – Phase

Wie aus den Abb. 4.10 – 4.13 deutlich ersichtlich ist, ist der ausgeschiedene Mengenanteil der Sigma – Phase (in den Schliffbildern dunkel eingefärbt) im Material IT12 am größten, gefolgt vom Material IT14 und schließlich vom Material IT11. Abb. 4.14 zeigt den Zusammenhang zwischen dem bildanalytisch bestimmten Mengenanteil der Sigma – Phase und der Glühdauer.

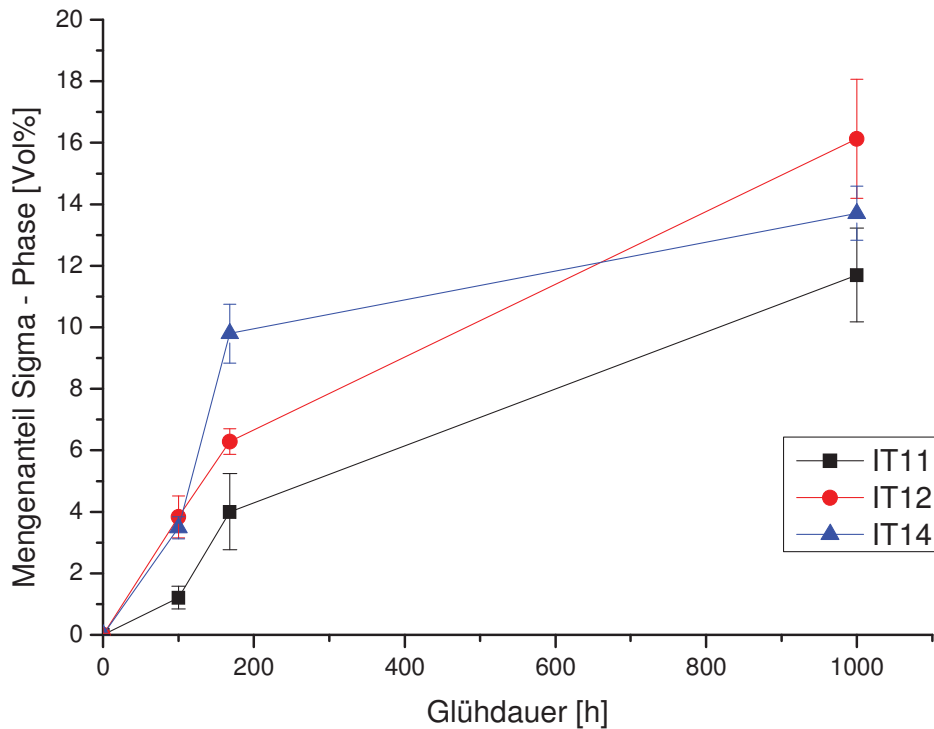


Abb. 4.14: Bildanalytische Bestimmung des Mengenanteils der Sigma – Phase aus elektrolytisch geätzten Schliffen

Wie man sieht, zeigt das Material IT14 bei kurzen Glühzeiten die höchste Neigung zur Sigma – Phasen – Ausscheidung, während das Material IT12 nach 1000h den eindeutig höchsten Anteil an Sigma – Phase aufweist. Das Material IT11 weist nach jeder Glühzeit den geringsten Anteil an Sigma – Phase auf.

Außerdem fällt auf, dass auch die Morphologie der Sigma – Phase unterschiedlich ist. Bei den Materialien IT11 und IT14 scheidet sich die Sigma – Phase in schmälerer, stärker vernetzter Form verglichen mit der Sigma – Phase im Material IT12 aus (vergleiche Abb. 4.10 – 4.13).

Sowohl die Mikroätzung als auch die elektrolytische Ätzung zeigten bei einer Glühdauer von 10h bereits erste Sigma – Phasen – Ausscheidungen (rötlich bis violett eingefärbt und mit Pfeilen gekennzeichnet). Die ausgeschiedene Menge ist bei dieser Glühzeit aber noch zu gering, um eine repräsentative Aussage über den Mengenanteil zu machen. Allerdings können auch hier bereits deutliche Unterschiede zwischen dem

Material IT12 und den Materialien IT11 und IT14 festgestellt werden (siehe Abb. 4.15, 4.16 und 4.17). Folgende Schlussfolgerungen können aus den elektrolytisch geätzten Schliffen gezogen werden:

- Höherer Porenanteil (Poren erscheinen als dunkle Kreise bzw. Punkte in den Aufnahmen) beim Material IT12 verglichen mit IT11 und IT14 feststellbar
- Bei gleicher Vergrößerung des Lichtmikroskops sind beim Material IT12 4 Sigma – Phasen – Ausscheidungen in der Aufnahme feststellbar (Abb. 4.16), während bei den Materialien IT11 und IT14 nur eine Sigma – Phasen – Ausscheidung identifizierbar ist. Die Sigma – Phasen – Ausscheidung im Material IT11 ist zudem weitaus kleiner verglichen mit der des Materials IT14 (Abb. 4.15 und Abb. 4.17).



Abb. 4.15: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT11_10h mit elektrolytisch angeätzter Sigma – Phase (rötlich) sowie Poren bzw. groben Y_2O_3 – Partikeln mit 1 – 2 μm typischer Größe (schwarz)

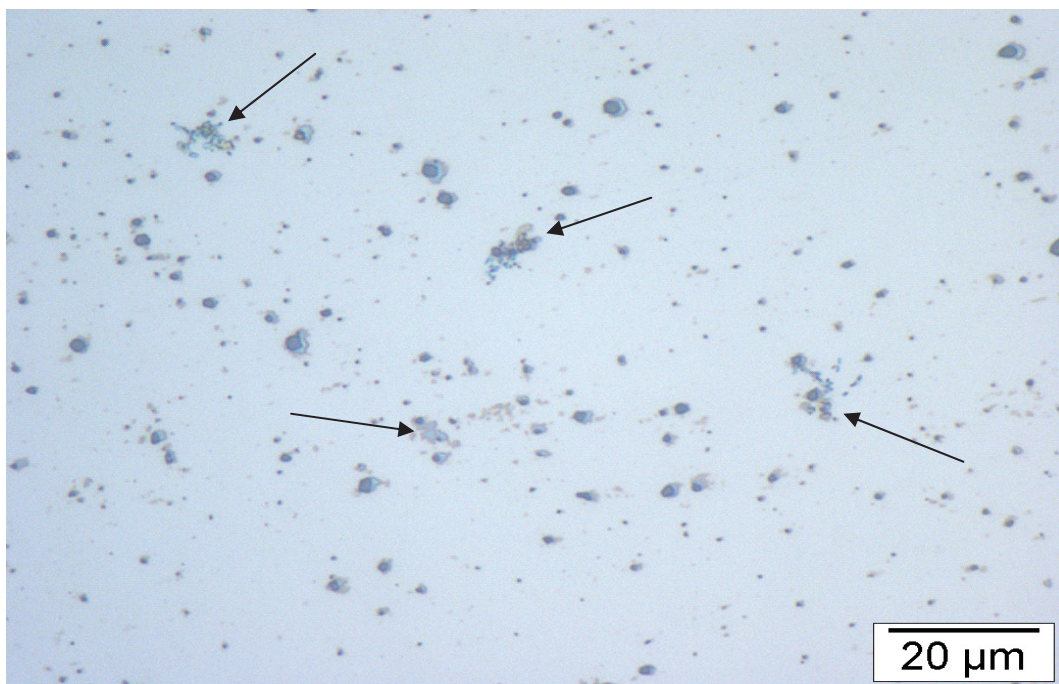


Abb. 4.16: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT12_10h mit elektrolytisch angeätzter Sigma – Phase (rötlich) sowie Poren bzw. groben Y_2O_3 – Partikeln mit 1 – 2 μm typischer Größe (schwarz)

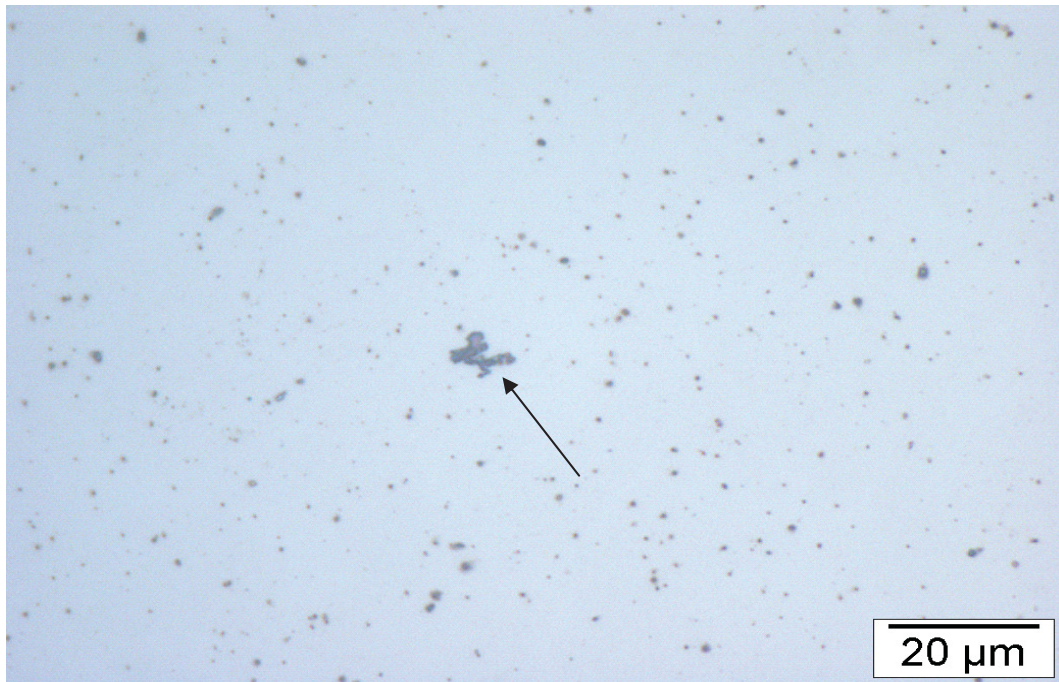


Abb. 4.17: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IT14_10h mit elektrolytisch angeätzter Sigma – Phase (rötlich) sowie Poren bzw. groben Y_2O_3 – Partikeln mit 1 – 2 μm typischer Größe (schwarz)

Die Auswertung der elektrolytisch geätzten Gefügebilder gestaltete sich kompliziert, da durch die Ätzung Farb- und Kontrastunterschiede innerhalb eines einzelnen Bildes sowie in den Bildern untereinander auftraten, was eine gleichwertige Erfassung der Sigma – Phase erschwerte. Zudem brach die Sigma – Phase in stärker angeätzten Bereichen teilweise aus. Auch dies verfälschte das Messergebnis. Es wurde an dieser Stelle bereits vermutet, dass der tatsächliche Mengenanteil an Sigma – Phase mit hoher Wahrscheinlichkeit geringer sein wird. Aus diesem Grund wurde der Mengenanteil der Sigma – Phase zusätzlich mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskopes (Rückstreuenaufnahmen) ermittelt (Kap. 4.4.2).

4.4.2 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Um den aus den elektrolytischen Ätzungen ermittelten Mengenanteil der Sigma – Phase zu kontrollieren und dessen Materialabhängigkeit zu bestätigen, wurden von jeder auftretenden Material / Glühdauer – Kombination 3 Rückstreuenaufnahmen (Phasenkontrast) aufgenommen. Für diese Aufnahmen wurde eine 100 – fache Vergrößerung gewählt, um eine repräsentative und ausreichend große Fläche beurteilen zu können. Die Bilder wurden wiederum mittels des grafischen Bildanalyse – Systems AnalySIS ausgewertet und beurteilt. Analog zur Bestimmung des Mengenanteils der Sigma – Phase aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen wurde auch bei der Beurteilung der REM – Aufnahmen der ermittelte

Flächenanteil der Sigma – Phase ihrem Volumsanteil (Vol%) gleichgesetzt. In den Abb. 4.18, 4.19 und 4.20 sind jeweils eine repräsentative Aufnahme einer 1000h – Probe der untersuchten Materialien zu sehen, wobei sich die Sigma – Phase (hellgrau) deutlich von der Matrix abhebt (dunkelgrau). Vergleicht man diese Bilder mit den lichtmikroskopischen Aufnahmen des Gefüges (Abb. 4.1 – 4.7 bzw. 4.10 – 4.13), so wird klar, dass die bildanalytische Auswertung der REM – Bilder die Bestimmung des Mengenanteils der Sigma – Phase mit weit höherer Genauigkeit zulässt.

Vergleicht man die Abb. 4.18, 4.19 und 4.20 miteinander, so fällt auf, dass die Sigma – Phasen der Materialien IT11 und IT14 sehr ähnliche Morphologie (schmale Form, fein netzförmig) aufweisen. Im Gegensatz dazu steht die Sigma – Phase des Material IT12. Sie scheidet sich in deutlich gröberer Form aus und erscheint weniger netzförmig. Einen weiteren Unterschied zwischen den Materialien stellt der Porenanteil dar. Dieser ist im Material IT12 signifikant höher, was einen möglichen Grund für dessen erhöhte Neigung zur Sigma – Phasen – Bildung darstellen könnte, da eine Pore einen Gitterfehler darstellt und diese laut Sauthoff et. al als Keimbildungsstelle fungieren kann [18] (Kap. 5.1.1).

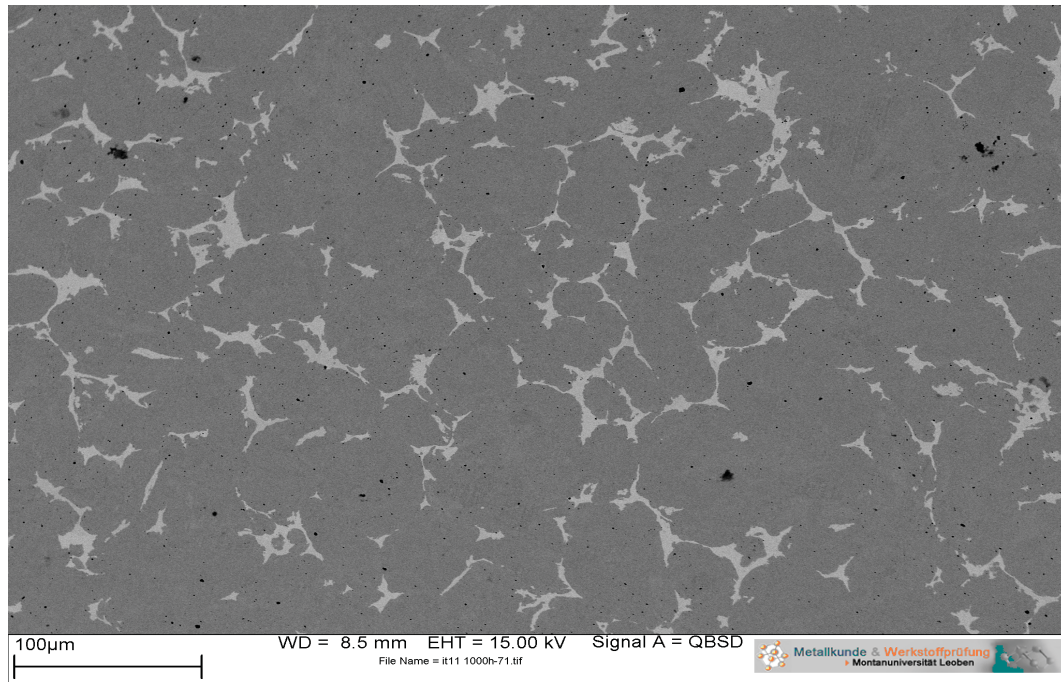


Abb. 4.18: Rückstreuelektronenaufnahme IT11_1000h mit fein netzförmiger Sigma – Phase (hellgrau), Matrix (dunkelgrau) sowie Poren (schwarz)

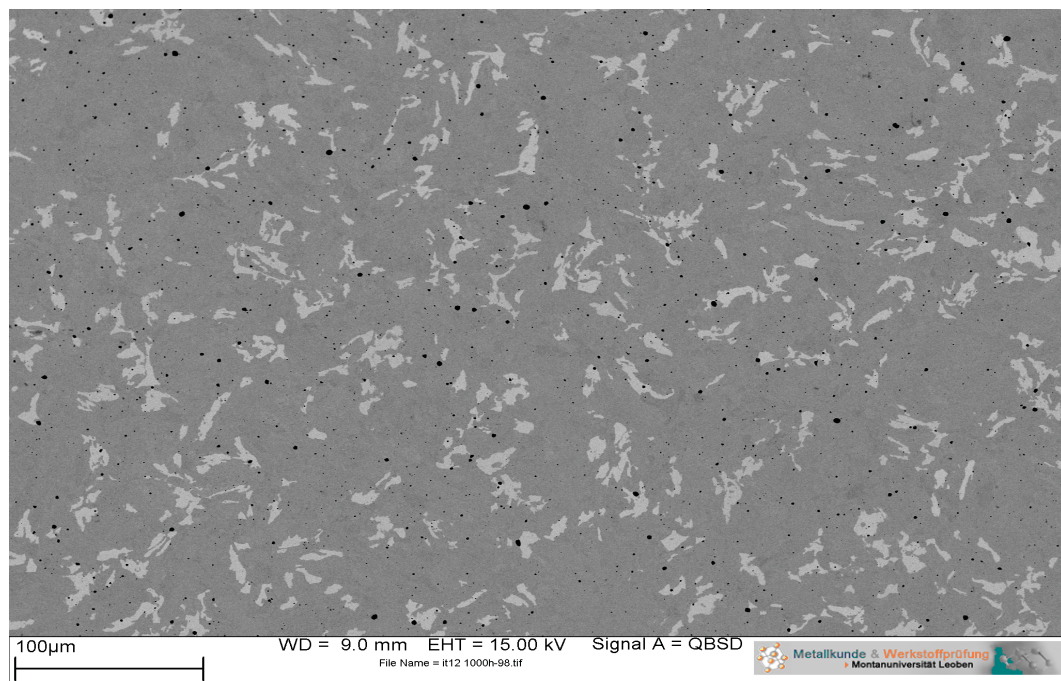


Abb. 4.19: Rückstreuelektronenaufnahme IT12_1000h mit grob netzförmiger Sigma – Phase (hellgrau), Matrix (dunkelgrau) sowie Poren (schwarz)

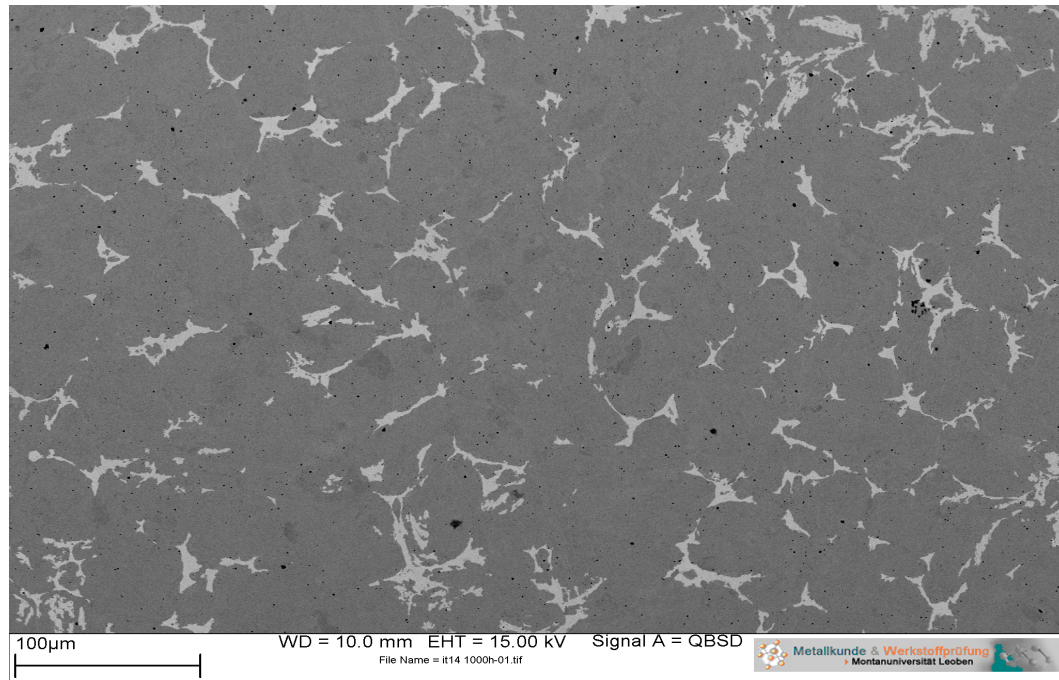


Abb. 4.20: Rückstreuelektronenaufnahme IT14_1000h mit fein netzförmiger Sigma – Phase (hellgrau), Matrix (dunkelgrau) sowie Poren (schwarz)

Die Ergebnisse der bildanalytischen Auswertung sind in Tab. 4.3 zusammengefasst und in den Abb. 4.21 und 4.22 graphisch dargestellt. Zur Bestimmung des Mengenanteils wurden jeweils 5 Aufnahmen pro Material / Glühdauer – Kombination herangezogen.

Der Mengenanteil der gebildeten Sigma – Phase steigt mit fortdauernder Glühzeit an. Auffallend ist, dass die Plansee – Werkstoffe unterschiedliche Ausscheidungscharakteristika aufweisen. Bis zu einer Glühdauer von 120h bildete das Material IT14 den höchsten Anteil an Sigma – Phase aus, das Material IT12 den zweithöchsten und IT11 den geringsten. Beim nächsten Messpunkt, dies entspricht einer Glühdauer von 168h, weist das Material IT12 bereits den höchsten Anteil an Sigma – Phase auf. Dieses Verhalten ist auch nach einer Glühdauer von 1000h nachzuweisen. Dies bedeutet, dass das Material IT12 ab einer Glühdauer von 100h die höchste Sigma – Phasen – Wachstumsrate aufweist. Das Material IT14 hingegen weist ab einer Glühzeit von 100h die niedrigste Sigma – Phasen – Wachstumsrate auf und hat nach 1000h Glühdauer den praktisch gleichen Mengenanteil an Sigma – Phase wie das Material IT11 gebildet. Es wäre zu überprüfen, ob sich dieser Trend fortsetzt und das Material IT14 bei Glühzeiten über 1000h einen geringeren Sigma – Phasen – Anteil als das Material IT11 aufweist. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht ermittelt werden.

Tab. 4.3: Bildanalytisch ermittelter Mengenanteil der gebildeten Sigma – Phase in Abhängigkeit der Glühdauer aufgrund von Rückstreuungsaufnahmen am Rasterelektronenmikroskop

Material	Glühdauer [h]	Mengenanteil Sigma - Phase [Vol%]
IT11	10h	0,045 ±0,007
IT11	100h	0,484±0,244
IT11	168h	1,670±0,629
IT11	1000h	7,210±0,526
IT11	3000h	11,204±0,631
IT12	10h	0,070±0,052
IT12	100h	1,478±0,686
IT12	168h	3,550±1,259
IT12	1000h	10,100±0,582
IT14	10h	0,114±0,019
IT14	100h	2,260±0,911
IT14	168h	2,550±0,484
IT14	1000h	7,190±0,731

Die Abb. 4.18 und 4.19 zeigen deutlich das unterschiedliche Wachstumsverhalten der Sigma – Phase in den untersuchten Plansee – Werkstoffen in Abhängigkeit der Glühdauer. Speziell Abb. 4.19 verdeutlicht die unterschiedlichen Wachstumsraten unter bzw. über 100h Glühdauer.

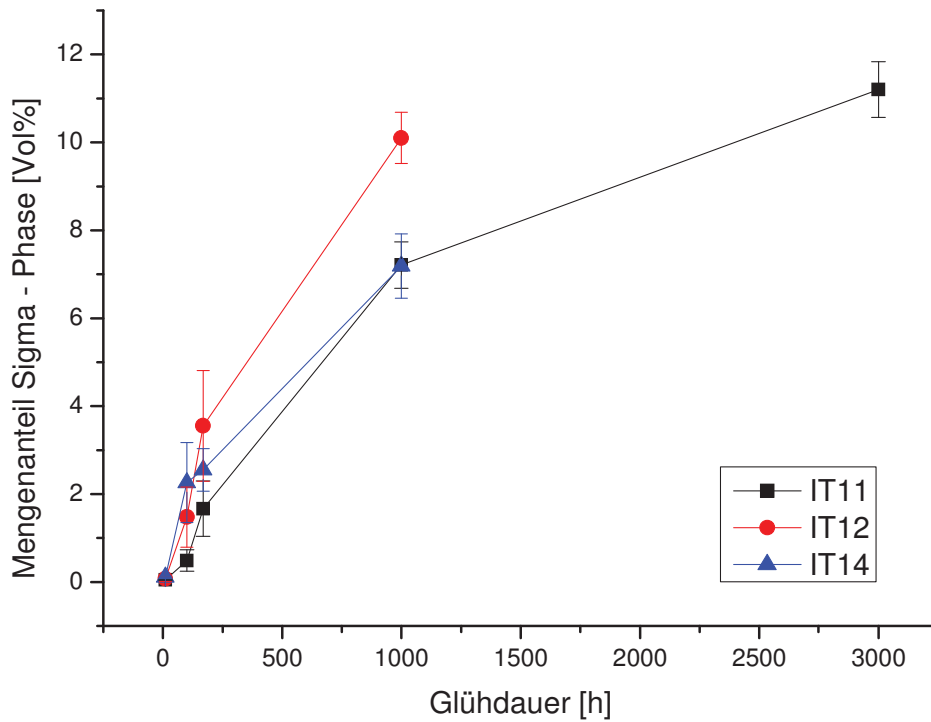


Abb. 4.21: Bildanalytisch ermittelter Mengenanteil der gebildeten Sigma – Phase in Abhängigkeit der Glühdauer bei 800 °C

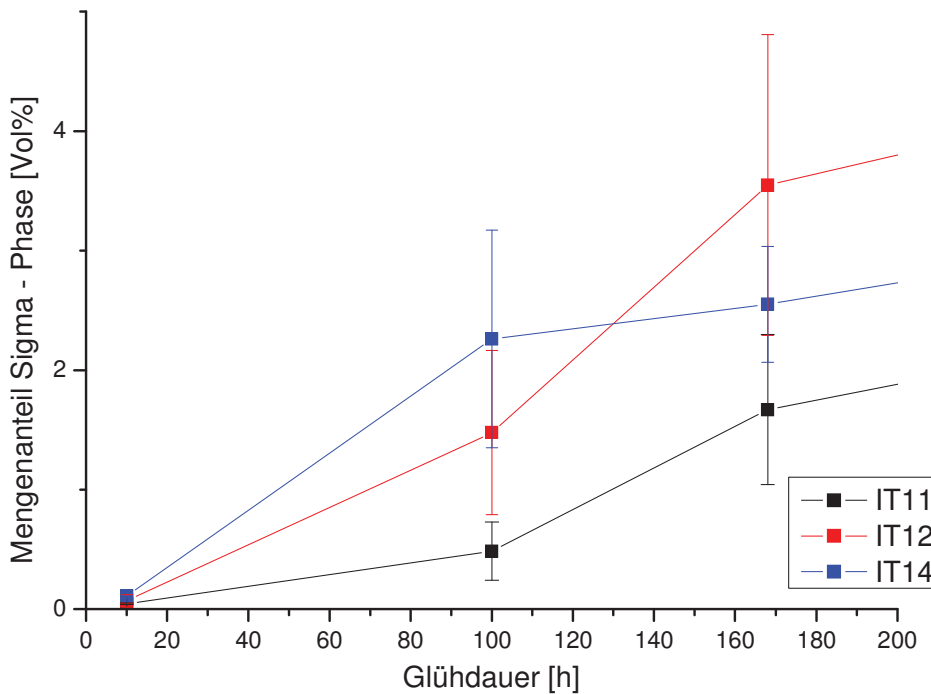


Abb. 4.22: Bildanalytisch ermittelter Mengenanteil der gebildeten Sigma – Phase (kurze Glühzeiten bei 800 °C)

Um die chemische Zusammensetzung der Sigma – Phase zu bestimmen, wurde wiederum für jede auftretende Material / Glühdauer – Kombination eine quantitative Zusammensetzungsanalyse mit Hilfe von EDX (Energy Dispersive X-Ray – Spectroscopy) durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass sich die Zusammensetzung der Sigma – Phase in der gewählten Messdauer (bis 1000h) nicht signifikant ändert. Dies gilt für alle Plansee – Werkstoffe (Tab. 4.4, 4.6 und 4.7). Weiters zeigen die Tab. 4.4, 4.6 und 4.7 deutlich die Anreicherung der Legierungselemente Cr sowie Mo in der Sigma – Phase. Cr reichert sich in allen Plansee – Materialien unabhängig von der Glühdauer von 25 – 26 Mass% auf 31 – 32 Mass%, Mo von 2 Mass% auf 6,5 – 7,2 Mass% in der Sigma – Phase an. Dies führt zu einer minimalen Verringerung des Gehaltes an Cr und Mo in der Matrix. Dies hat jedoch keine Auswirkung auf die Korrosionseigenschaften. Erwähnenswert ist zudem der gemessene Gehalt an Ti. Obwohl Ti laut nasschemischer Analyse (Kap. 4.1) sowohl in IT11 als auch in IT14 mit annähernd gleichem Gehalt vorkommen (ca. 0,3 Mass%) sollte, konnte es nur im Material IT11 mit Hilfe des EDX – Systems nachgewiesen werden. Allerdings gab es auch bei diesem Material Messungen, die keinen Hinweis auf Ti in der Sigma – Phase lieferten. Es ist wahrscheinlich, dass die Auflösungsgrenze des EDX – Systems zu niedrig war (0,3 – 0,5 Mass%), um im Fall von IT11 und IT14 Ti zweifelsfrei nachzuweisen. Beim Material IT12 ist der Ti – Gehalt mit Sicherheit zu gering, um in der Messung aufzuscheinen. Der gefundene Cr – Gehalt in der Sigma – Phase zeigt die gleiche Tendenz wie der gesamte Cr – Gehalt der Materialien, der mittels nasschemischer Analyse bestimmt wurde (IT12>IT14>IT11). Der Unterschied zwischen den Materialien ist allerdings minimal. Obwohl alle Plansee – Werkstoffe identische Mo – Gehalte aufweisen, unterscheiden sich die ermittelten Gehalte an Mo in der Sigma – Phase zwischen den einzelnen Plansee – Werkstoffen geringfügig. IT11 weist den höchsten Gehalt an Mo auf, IT12 liegt zwischen IT11 und IT14 und somit weist IT14 den geringsten Mo – Gehalt auf.

Tab. 4.4: Quantitative Analyse der Sigma – Phase (Material IT11)

Glühdauer	Ti [%]	Cr [%]	Fe [%]	Mo [%]
10h	0,17	31,67	60,96	7,2
100h	0,37	31,65	60,36	7,62
100h	0,42	32,09	59,91	7,58
100h	0,27	31,77	60,51	7,45
168h	0	32,23	60,95	6,82
168h	0	31,22	61,74	7,04
168h	0,49	31,22	61,16	7,13
1000h	0	31,96	61,46	6,58
1000h	0,44	30,84	61,26	7,46
1000h	0,1	31,74	61,31	6,85
Mittelwert	0,23	31,64	60,96	7,17
Max.	0,49	32,23	61,74	7,62
Min.	0,00	30,84	59,91	6,58
Standardabweichung	0,19	0,41	0,53	0,34

Tab. 4.5: Quantitative Analyse der Sigma – Phase (Material IT12)

Glühdauer	Cr [%]	Fe [%]	Mo [%]
1000h	32,42	60,67	6,91
1000h	32,09	61,40	6,51
1000h	32,11	60,94	6,95
Mittelwert	32,21	61,00	6,79
Max.	32,42	61,40	6,95
Min.	32,09	60,67	6,51
Standardabweichung	0,15	0,30	0,20

Tab. 4.6: Quantitative Analyse der Sigma – Phase (Material IT14)

Glühdauer	Cr [%]	Fe [%]	Mo [%]
1000h	32,24	61,80	5,96
1000h	31,85	60,99	7,17
1000h	32,39	61,28	6,32
Mittelwert	32,16	61,36	6,48
Max.	32,39	61,80	7,17
Min.	31,85	60,99	5,96
Standardabweichung	0,23	0,34	0,51

4.4.3 Electron Back Scattering Diffraction (EBSD)

Dieses Messverfahren wurde gewählt, um Informationen über die Kornstruktur bzw. -orientierung zu gewinnen. Spezielles Augenmerk wurde auf die Untersuchung der im Lichtmikroskop hell bzw. dunkel erscheinenden Fe-Cr – Matrixbereiche gelegt, um eventuelle Unterschiede zwischen ihnen festzustellen und daraus Erkenntnisse über die Bildung der Sigma – Phase ableiten zu können. Dazu wurden Proben nach einer Glühzeit von 10h bei 800 °C untersucht, da im LIM und im REM nach diesem Zeitraum erstmals geringe Mengen an Sigma – Phase nachzuweisen war, d.h. diese Glühzeit dem Beginn der Sigma – Phasen – Ausscheidung am nächsten kommt.

Abb. 4.23 zeigt eine Sekundärelektronenaufnahme (a) sowie ein Elektronenrückstreubild (Phasenkontrastaufnahme → b) einer Sigma – Phasen – Ausscheidung des Materials IT11 nach 10h Glühdauer.

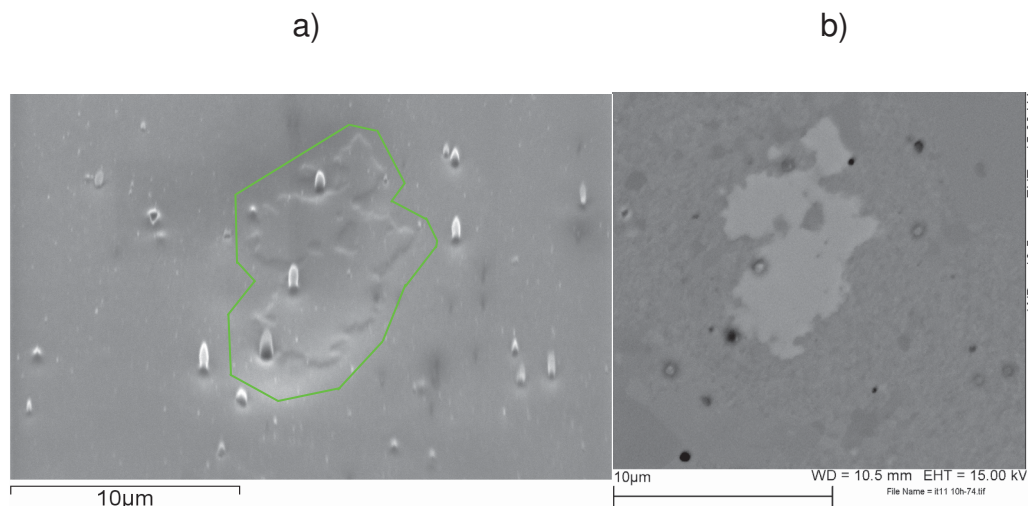


Abb. 4.23: Sekundärelektronenaufnahme der Probe IT11_10h mit eingezeichnetem Messbereich (grün), aufgenommen unter 70° (a); Phasenkontrastaufnahme (b)

Vergleicht man Abb. 4.22 (a) und Abb. 4.23 (b), so wird klar, dass der stärker angeätzte Bereich einer Sigma – Phasen – Ausscheidung entspricht. Es muss bei der Betrachtung bzw. Beurteilung der Aufnahmen berücksichtigt werden, dass Abb. 4.23 (a) unter einem Winkel von 70° aufgenommen wurde und aus diesem Grund etwas verzerrt dargestellt wurde.

In Abb. 4.24 (a und b) sind jeweils 2 Phasen zu sehen. Die tetragonale Sigma – Phase ist pink eingefärbt und befindet sich vorwiegend im oberen Teil des Messbereichs. Dieser Teil wurde bis auf 2 kleine Bereiche innerhalb der Phase vollständig als Sigma – Phase identifiziert und erscheint in sich homogen. Die gelb eingefärbten Bereiche

beschreiben den kubischen Fe-Cr-Mo – Mischkristall. Auch diese Phase weist homogene Bereiche auf, einer befindet sich im mittleren Teil des Messbereichs, der zweite an seinem unteren Ende. Abb. 4.24 (a) zeigt die tatsächlich gemessenen Phasen, während Abb. 4.24 (b) die Veränderung in der Phasenverteilung beschreibt, wenn 2 Subkörner (sehr geringe Verkipfung) bei einem Kornorientierungsunterschied von maximal 5° zu einem Subkorn zusammengefasst werden. Interessanterweise verschwindet in diesem Fall die Sigma – Phase im mittleren und unteren Teil des Messbereichs fast vollständig. Dies könnte auf den Umwandlungsbeginn der Matrix in die Sigma – Phase hinweisen.

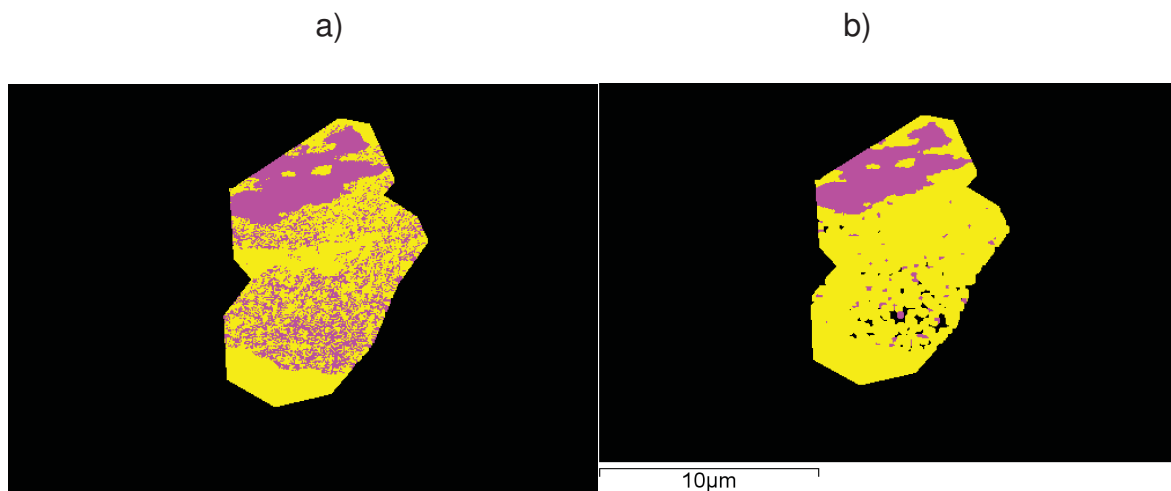


Abb. 4.24: Ermittelte Phasen aus der EBSD – Messung; Schrittweite 55 nm (pink...Sigma – Phase; gelb...Matrix) ohne (a) bzw. mit Kornorientierungskorrektur von 5° (b)

Abb. 4.25 zeigt eine Sekundärelektronenaufnahme mit überlagerter Sigma – Phase. Auch hier ist deutlich der homogene Sigma – Phasen – Bereich im oberen Teil der Aufnahme zu sehen (rot eingefärbt). Im mittleren und unteren Teil hingegen wurde eine große Anzahl sehr kleiner Körner gefunden. Dieser feinkörnige Bereich verschwindet wiederum bei Anwendung der 5° – Kornorientierungskorrektur.

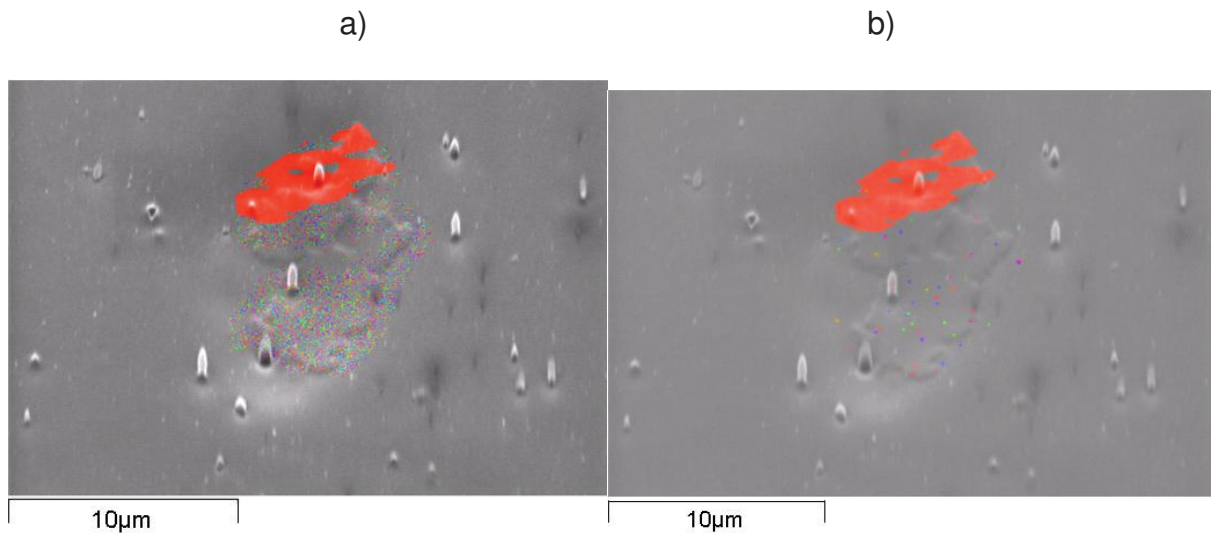


Abb. 4.25: Sekundärelektronenaufnahme mit überlagerter Sigma – Phase ohne (links) bzw. mit Kornorientierungskorrektur von 5° (rechts)

Abb. 4.26 zeigt die gleiche Sekundärelektronenaufnahme wie in Abb. 4.25, allerdings ist hier der Fe-Cr – Mischkristall überlagert. Es ist deutlich zu sehen, dass sich rund um die Sigma – Phase (nicht eingefärbte Bereiche) sehr feinkörnige Matrix befindet. Die Gefügebereiche, die in der Phasenanalyse als eindeutig als kubische Matrix identifiziert wurden (in Abb. 4.24 gelb dargestellt, mittlerer bzw. unterer Teil der Aufnahme), bestehen aus vergleichsweise großen Körnern. Am deutlichsten ist dies am unteren Rand des Messbereichs in Abb. 4.26 sehen (hellorange Korn).

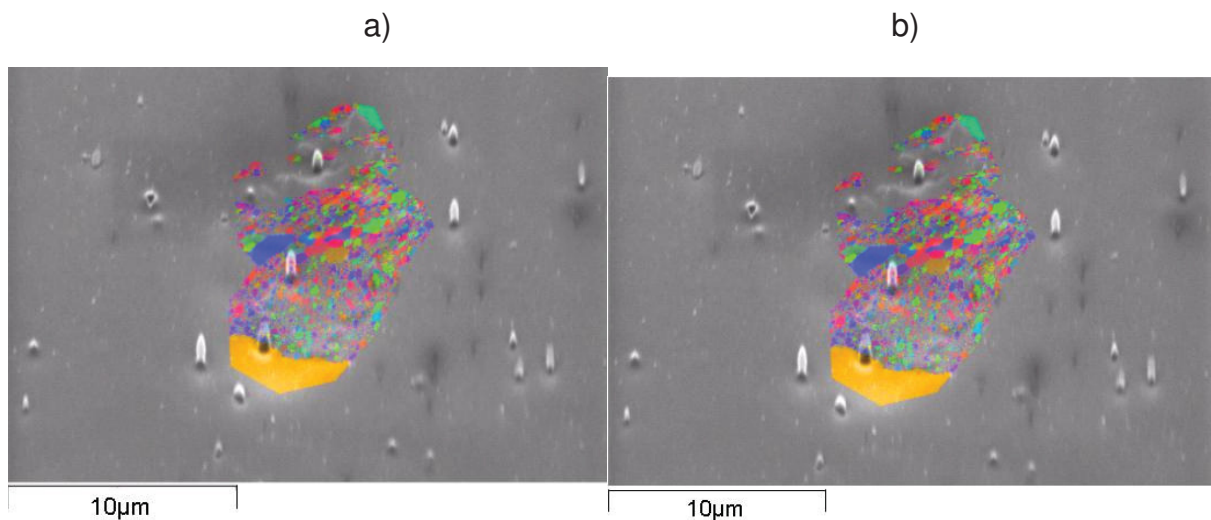


Abb. 4.26: Sekundärelektronenaufnahme mit überlagerter Fe-Cr – Matrix ohne (a) bzw. mit Kornorientierungskorrektur von 5° (b)

Die Ergebnisse der EBSD – Messungen der Probe IT11_10h sowie der angewandten Kornorientierungskorrektur lassen folgende Schlüsse zu:

- Der obere Sigma – Phasen – Teil aus Abb. 4.24 ist bereits vollständig umgewandelt und weist eine vollkommen andere Orientierung als die umgebende Fe-Cr – Matrix auf und ist deshalb eindeutig identifizierbar.
- Beim unteren Teil des gemessenen Bereiches liegt die Vermutung nahe, dass hier der Start der Umwandlung aufgezeichnet werden konnte, da die sehr kleinen Sigma – Phasen – Bereiche nur eine geringfügig andere Orientierung auf als die umgebende feinkörnige Fe-Cr – Matrix aufweisen. Dies deutet darauf hin, dass die Umwandlung der kubischen Matrix in die tetragonale Sigma – Phase gerade am Beginn steht.

Abb. 4.27 zeigt eine Sekundärelektronenaufnahme des Wettbewerbsmaterials Crofer22APU nach einer 10h – Glühung bei 800 °C. Die in unterschiedlichen Grauschattierungen dargestellten Bereiche beschreiben jeweils einzelne Körner mit unterschiedlicher Orientierung. Die schwarzen Punkte in der Aufnahme sind Poren.

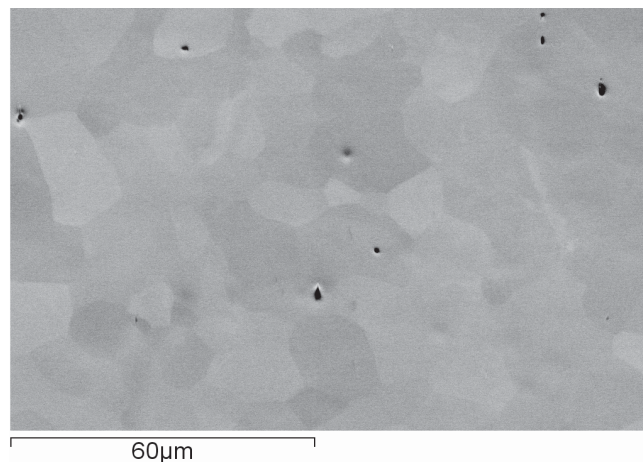


Abb. 4.27: Sekundärelektronenaufnahme der Kornstruktur des Materials Crofer22APU nach 10h Glühdauer bei 800 °C; Körner unterschiedlicher Orientierung sind in unterschiedlichen Grauschattierungen dargestellt

In Abb. 4.28 ist eine dazugehörige EBSD – Aufnahme der Probe Crofer22APU_10h in Normalrichtung dargestellt. Wie man sieht, haben alle Körner in etwa die gleiche Größe, allerdings ist ihre Orientierung regellos (vgl. Abb. 4.31).

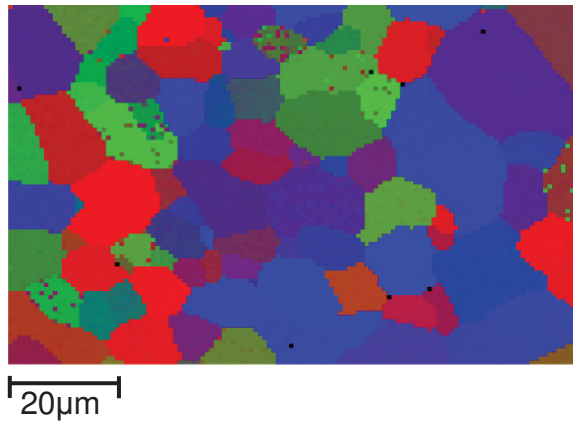


Abb. 4.28: EBSD – Aufnahme (Normalrichtung); Schrittweite 984 nm

Abb. 4.29 zeigt die EBSD – Aufnahme der Probe Crofer22APU in Querrichtung und Abb. 4.30 gibt die EBSD – Aufnahme derselben Probe in Walzrichtung wieder.

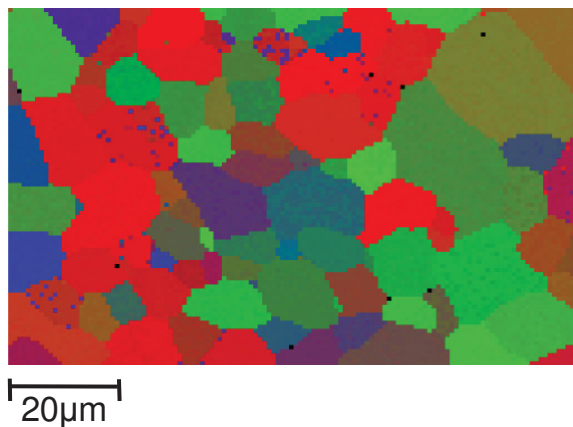


Abb. 4.29: EBSD – Aufnahme (Querrichtung); Schrittweite 984 nm

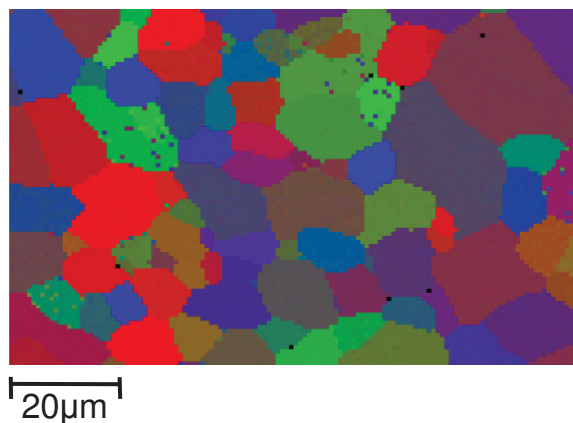


Abb. 4.30: EBSD – Aufnahme (Walzrichtung); Schrittweite 984 nm

Die Kombination der Abb. 4.28 – 4.30 ergibt die Polfigur in Abb. 4.31. Es ist keine Texturierung erkennbar.

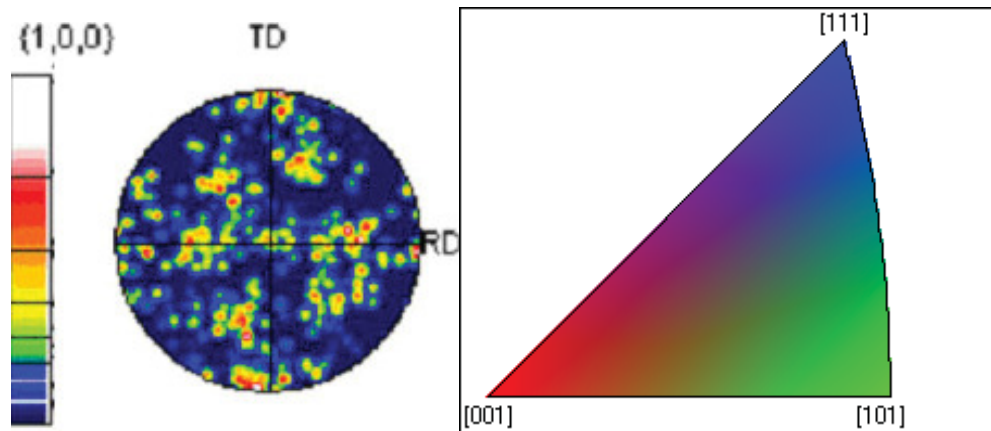


Abb. 4.31: (100) – Polfigur und Einheitsdreieck

4.4.4 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Eine Methode zur Bestimmung des Ausscheidungsbeginns in einem Material ist die Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK). Um den Beginn der Sigma – Phasen – Ausscheidung festzustellen, wurden DSC – Messungen mit verschiedenen Aufheizraten durchgeführt (3K / min, 1 K / min). Da die Sigma – Phasen – Ausscheidung sehr träge verläuft und ihr Beginn bei kontinuierlicher Aufheizung zu höheren Temperaturen als 800 °C verschoben wird, wurde als Endtemperatur der Messungen 1200 °C gewählt. Die Abschreckrate betrug bei den kontinuierlichen Versuchen 250 K/ min, bei den isothermen Versuchen 150 K/ min.

Die Abb. 4.34 – 4.37 zeigen DSC – Kurven der Materialien IT11, IT12 und IT14. Die Kurven weisen jeweils ein Minimum bei ca. 550 °C auf. Dieses Minimum beschreibt die magnetische Umwandlung des Eisens (Curie – Temperatur). Weiters trat in einem Temperaturbereich von 1150 – 1170 °C bei jedem Material ein sehr schwach ausgeprägter Peak auf, der aufgrund seiner geringen Intensität sehr schwer zu deuten war. Aus diesem Grund wurde seine Bedeutung mit dem Dilatometer überprüft (Kap. 4.4.5).

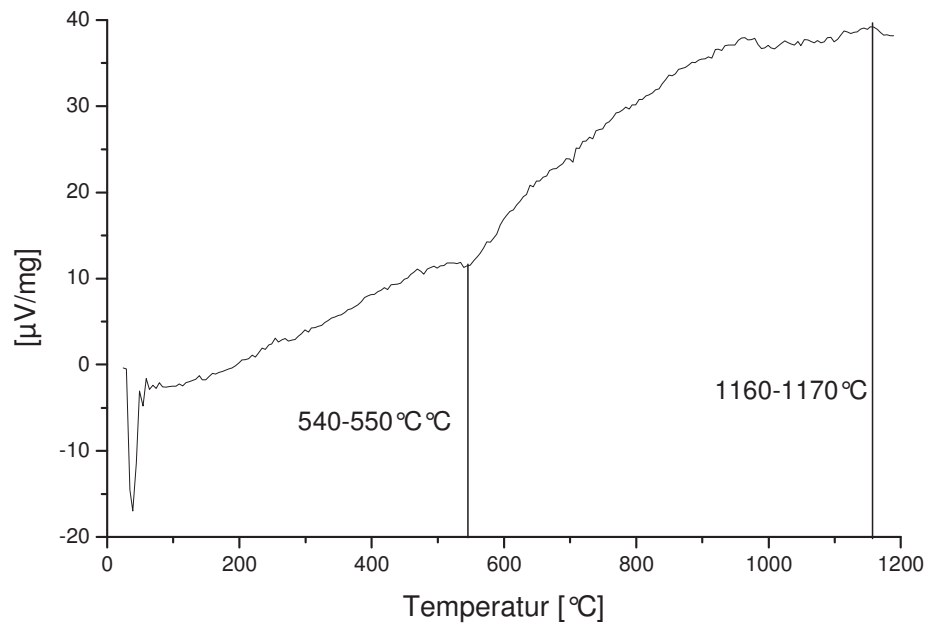


Abb. 4.32: DSC – Kurve des Materials IT11 (Heizrate 1K/min)

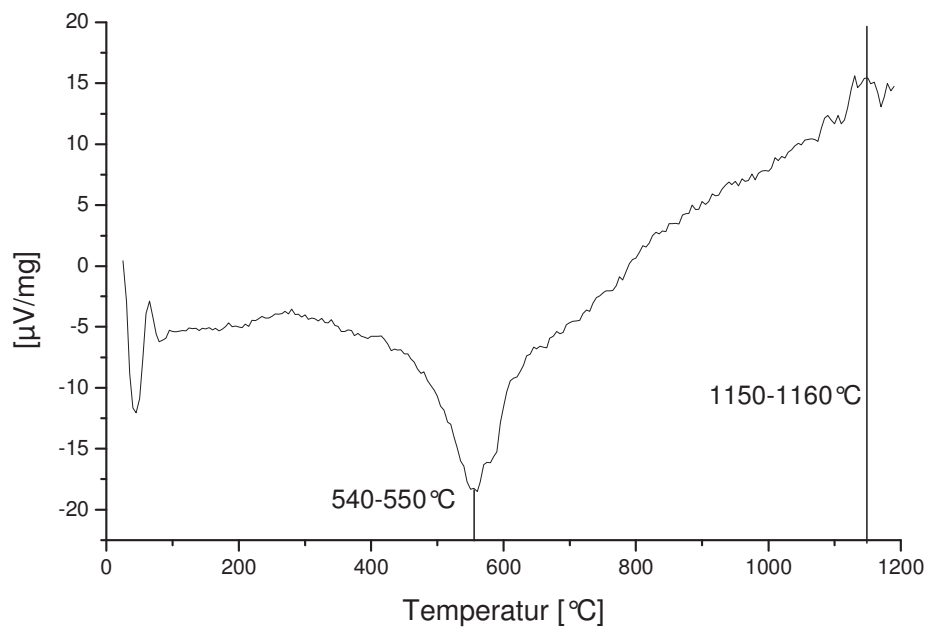


Abb. 4.33: DSC – Kurve des Materials IT11 (Heizrate 3K/min)

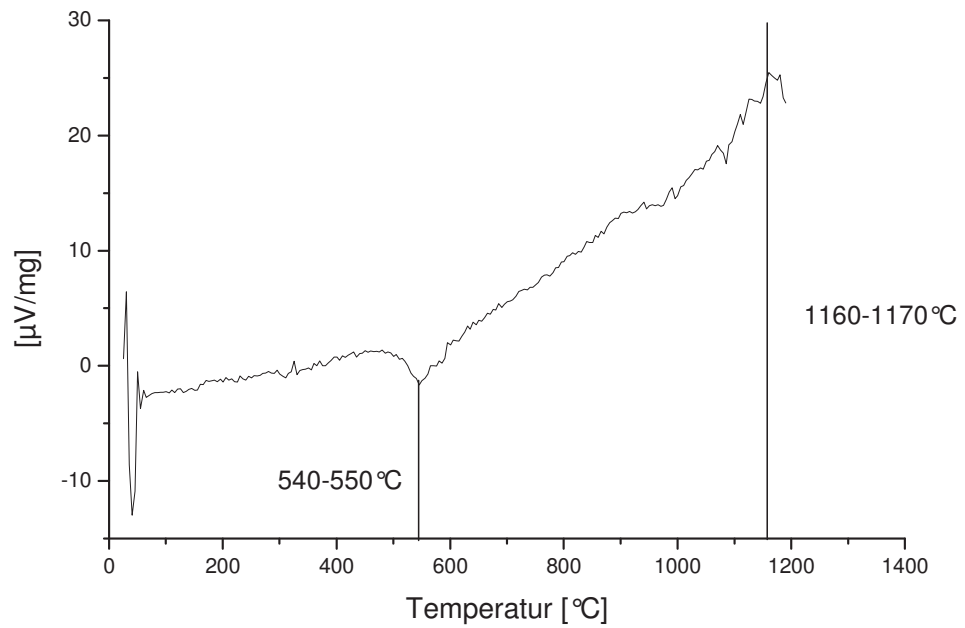


Abb. 4.34: DSC – Kurve des Materials IT12 (Heizrate 1K/min)

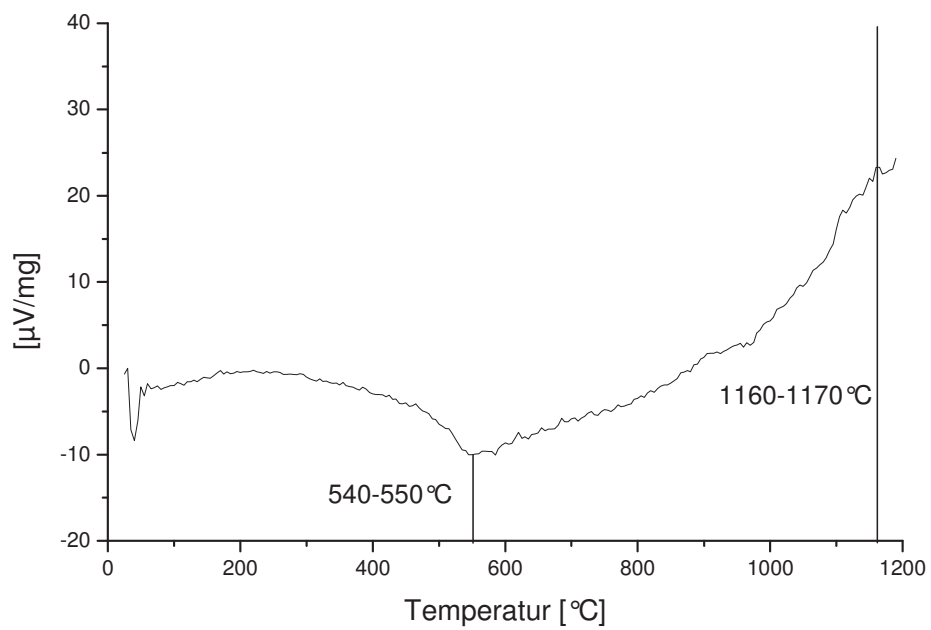


Abb. 4.35: DSC – Kurve des Materials IT14 (Heizrate 1K/min)

4.4.5 Dilatometer

Ergänzend zu den DSC – Versuchen wurden Dilatometer – Messungen an den zu untersuchenden Materialien durchgeführt, um den Einfluss der Entstehung der Sigma – Phase auf die thermische Ausdehnung des Materials und somit der Längenänderung während des Einsatzes in der Brennstoffzelle festzustellen. Mit Hilfe von Messungen mit kontinuierlicher Aufheizrate sollten Erkenntnisse über den Ausscheidungsbeginn gewonnen werden. Zusätzlich wurden isotherme Versuche bei 800 °C mit unterschiedlichen Haltezeiten (10h bzw. 100h) durchgeführt. Die hierbei gemessenen Daten sollten eine Aussage bezüglich entstehender Thermospannungen im Interkonnektor erlauben. Unglücklicherweise wurden alle isothermen Versuche mit einer geplanten Haltedauer von 100h zwischen 60h und 90h aufgrund von Problemen mit der Kühlwasserzuführung vom Messgerät abgebrochen und somit konnten keine Daten während des Abkühlens aufgenommen werden. Aus diesem Grund konnten nur Messungen mit einer Haltezeit von 10h bei 800 °C für eine Aussage bezüglich Thermospannungen verwendet werden. Weiters sollten durch die durchgeführten Dilatometerversuche aufgeworfene Fragen geklärt bzw. getroffene Annahmen erörtert werden, die sich aus den DSC – Messreihen ergaben. Die kontinuierlichen Dilatometermessungen wurden mit einer Aufheizrate von 1 K / min, die isothermen Versuche mit einer Aufheizrate von 10 K / min unter Umgebungsluft durchgeführt.

Das Verhalten der untersuchten Plansee – Materialien während kontinuierlicher Aufheizung wird exemplarisch anhand des Materials IT11 beschrieben.

Abb. 4.36 zeigt die Messkurve der kontinuierlichen Dilatometermessung des Materials IT11 mit einer Heizrate von 1K / min bis zu einer Endtemperatur von 1200 °C. Die Kurve zeigt keine auffälligen, stark ausgeprägte Peaks. Selbst im Temperaturbereich der magnetischen Umwandlung ist nur ein sehr schwacher Peak zu sehen. Eine Detailansicht der Messung (Temperaturbereich 1100 – 1200 °C) zeigt Abb. 4.37.

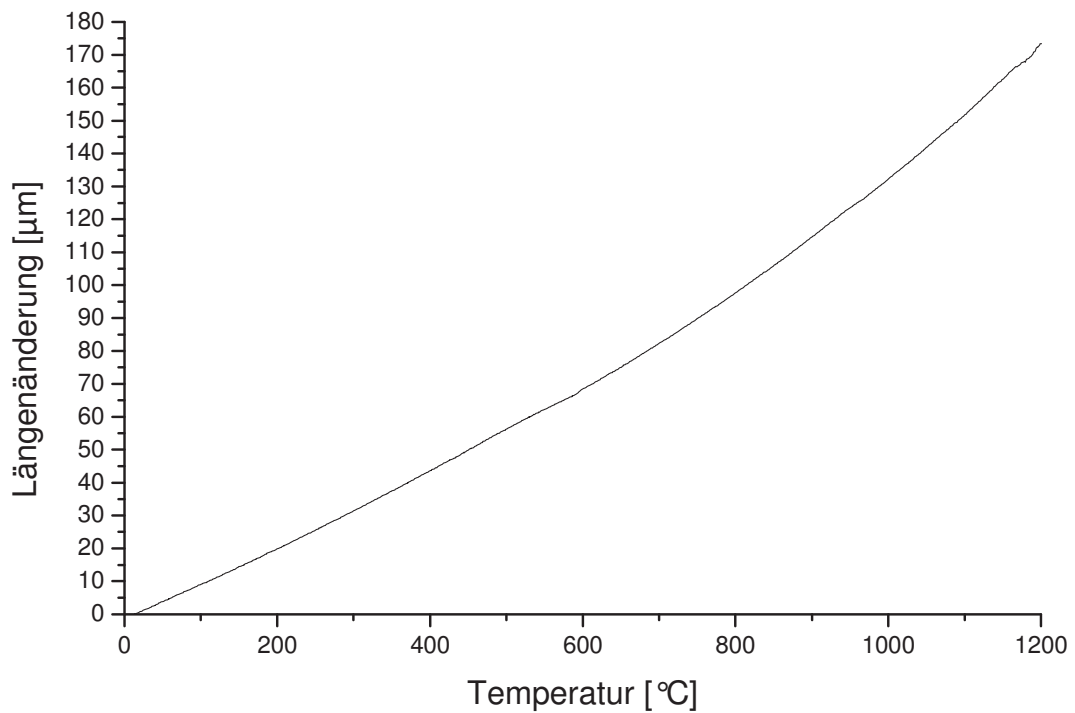


Abb. 4.36: Kontinuierliche Dilatometermessung bis 1200 °C (Heizrate von 1 K/min) am Material IT11

In Abb. 4.37 ist zu sehen, dass auch mit dem Dilatometer ein sehr schwacher Peak unter bzw. über 1170 °C nach unten bzw. oben festgestellt werden konnte. Dieses Verhalten zeigten auch die Materialien IT12 bzw. IT14.

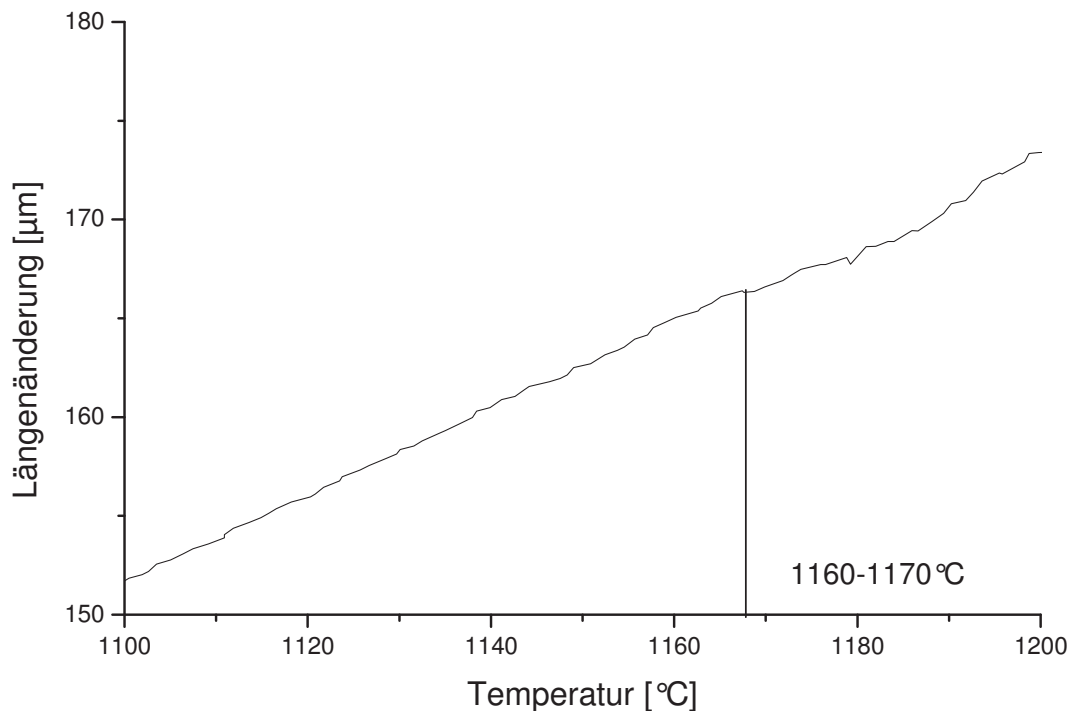


Abb. 4.37: Detailansicht der kontinuierlichen Dilatometermessung bis 1200 °C (Heizrate von 1 K/min) am Material IT11

Um zu klären, ob die beschriebenen Messergebnisse um 1170 °C der Sigma – Phase zugeordnet werden können, wurde mittels Rasterelektronenmikroskop überprüft, ob in den betreffenden Proben Sigma – Phase nachzuweisen war. Für die Aufnahme der REM – Bilder wurden Proben verwendet, die mit einer Heizrate von 1 K / min kontinuierlich genau bis zur fraglichen Temperatur (1170 °C) aufgeheizt wurden, um auszuschließen, dass sich eventuell gebildete Sigma – Phase bereits wieder aufgelöst haben könnte (siehe Kap. 5.2). Abb. 4.38 zeigt exemplarisch für alle Plansee – Materialien anhand des Materials IT11 eine Rückstreuelektronenaufnahme der Probe IT11_1170C. Wie man sieht, konnte keine Sigma – Phase in der Probe nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis lieferten neben IT11 sowohl IT12 als auch IT14. Somit kann folgende Aussage bezogen auf die Peaks bei 1170 °C formuliert werden: Entweder sind die Peaks auf Messartefakte des Dilatometers zurückzuführen oder der Anteil der gebildeten Sigma – Phase war zu gering, um im Rasterelektronenmikroskop mit vernünftiger Vergrößerung (500x – 1000x) nachgewiesen werden zu können (siehe Kap. 5.2).

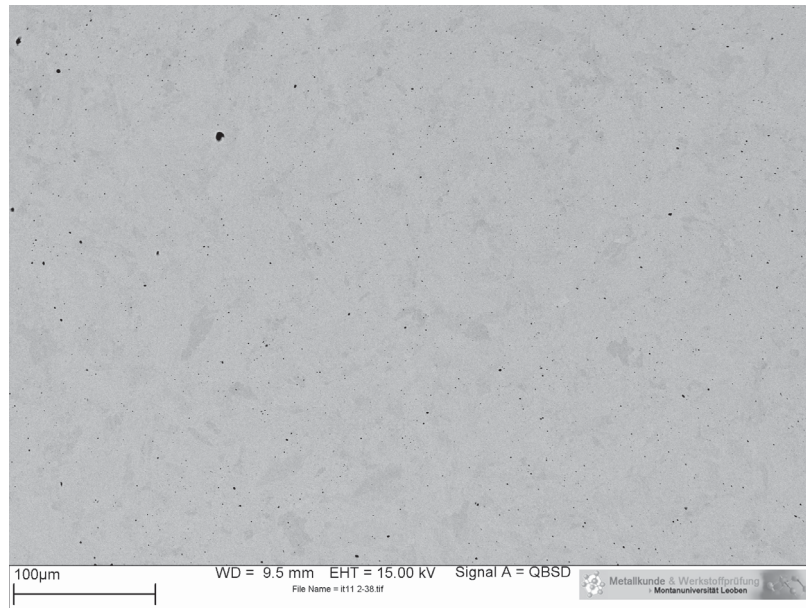


Abb. 4.38: Rückstreuelektronenaufnahme der Dilatometerprobe IT11_1170C nach einer kontinuierlichen Aufheizung auf 1170 °C mit einer Heizrate von 1K/min

Die Abb. 4.39 – 4.41 zeigen die Dilatometerkurven der Werkstoffe IT11, IT12 und IT14. Es ist jeweils die Längenänderung in Abhängigkeit der Messzeit dargestellt. Die Werkstoffe IT11 (Abb. 4.39) und IT12 (Abb. 4.40) zeigen annähernd identische Messkurven. In beiden Fällen nimmt die Längenänderung ab dem Erreichen der Haltetemperatur (800 °C) leicht ab. Beim Werkstoff IT14 hingegen (Abb. 4.57) steigt die Längenänderung nach dem Erreichen der Haltetemperatur geringfügig an und fällt gegen Ende der Messung wieder leicht ab. Anhand der Kurven können jedoch keine Aussagen getätigt werden, ob eine Phasenreaktion stattgefunden hat. Um zu überprüfen, ob sich Sigma – Phase gebildet hatte und die beschriebenen Kurvenverläufe somit praktische Relevanz besitzen, wurden wiederum am Rasterelektronenmikroskop aufgenommene Rückstreuelektronenbilder verwendet.

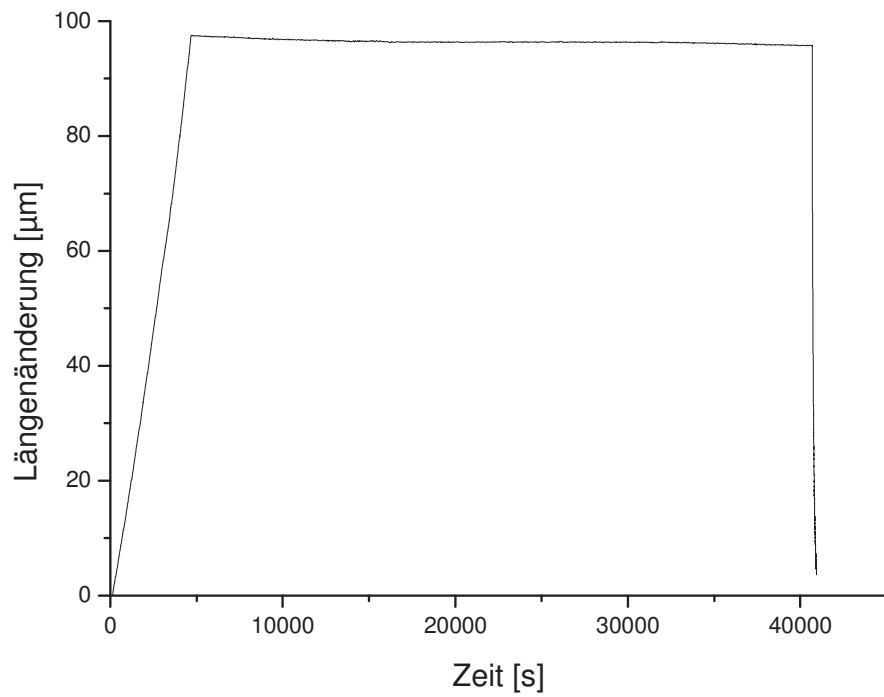


Abb. 4.39: Dilatometermessung mit isothermen Halten auf 800 °C für 10h am Material IT11

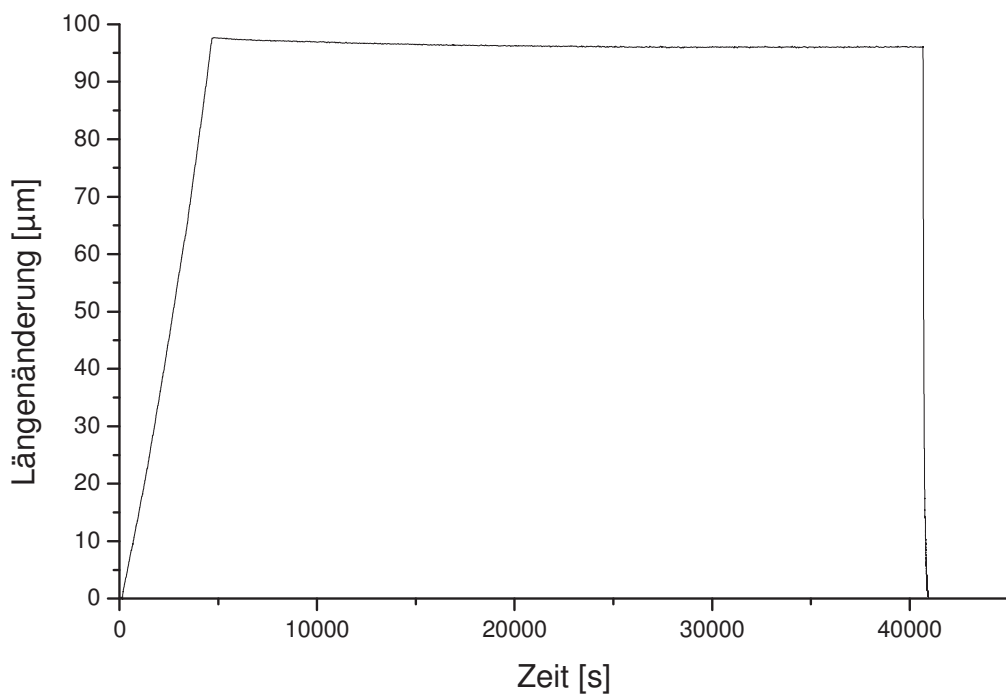


Abb. 4.40: Dilatometermessung mit isothermen Halten auf 800 °C für 10h am Material IT12

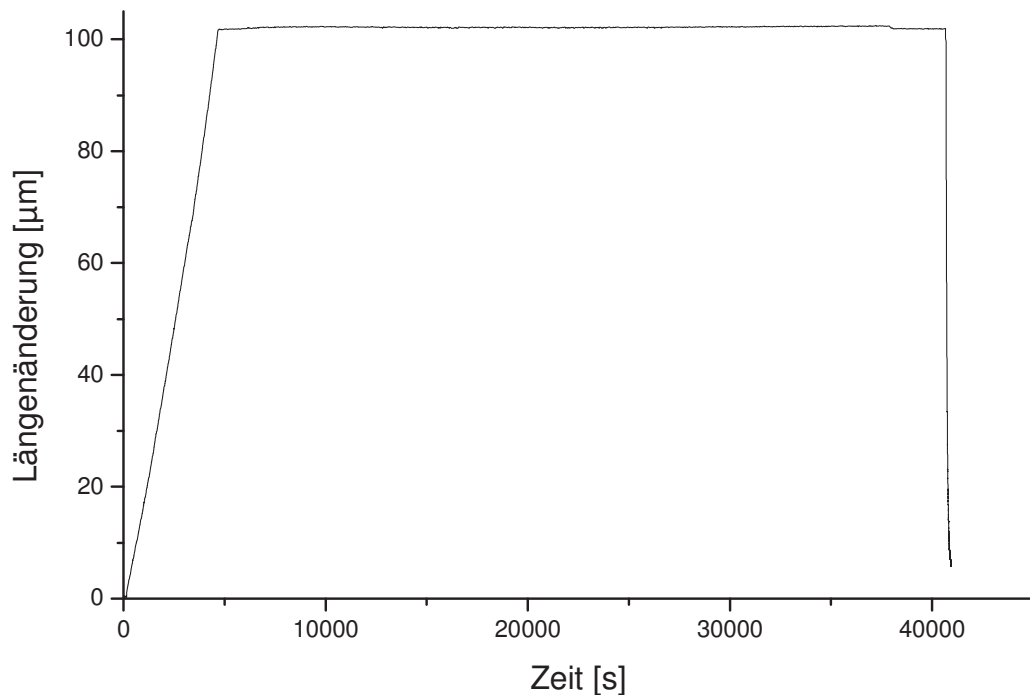


Abb. 4.41: Dilatometermessung mit isothermen Halten auf 800 °C für 10h am Material IT14

Es wurden die Proben, die 10h isotherm auf 800 °C gehalten wurden, im Rasterelektronenmikroskop auf das Vorhandensein von Sigma – Phase überprüft. Da nach dieser Glühdauer bei allen vorangegangenen Untersuchungen (Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop) Sigma – Phase gefunden wurde, musste sie auch in den Dilatometerproben nachzuweisen sein. Wie in Abb. 4.42 zu sehen ist, wurden in den Proben der isothermen Messungen im Gegensatz zu den Proben der kontinuierlichen Messungen in jeder Materialsorte zumindest einige sehr kleine Sigma – Phasen – Ausscheidungen gefunden. Eine solche Ausscheidung ist exemplarisch anhand der Probe IT11_10h in Abb. 4.30 gezeigt (rot eingekreister Bereich mit schwarzem Pfeil).

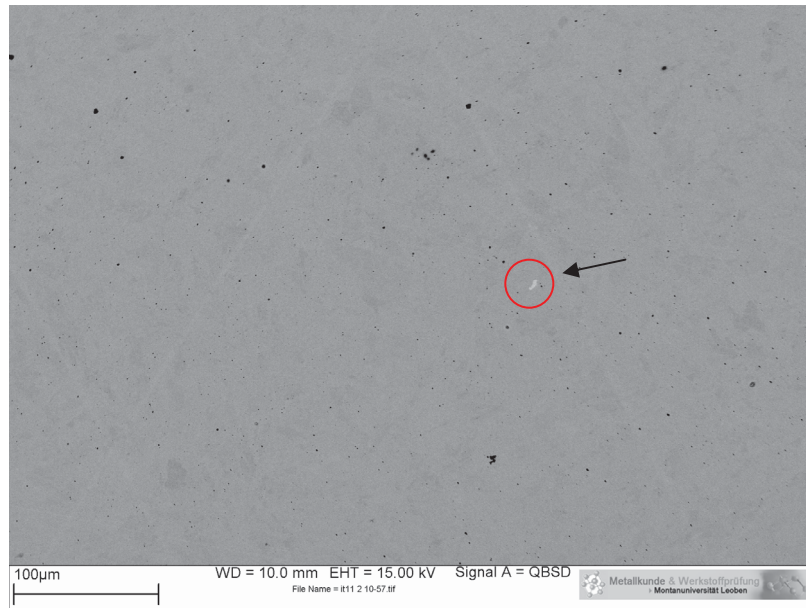


Abb. 4.42: Rückstreuelektronenaufnahme einer kleinen Sigma – Phasen – Ausscheidung (rot eingekreist mit Pfeil) in der Dilatometerprobe IT11_10h

In Abb. 4.43 ist die Messkurve der Dilatometerprobe IT14_100h zu sehen. Die Messkurve zeigt keine ausgeprägten Peaks. Somit lässt sich aufgrund der Dilatometerkurven selbst nach einer Glühzeit von 100h keine Aussage über eine stattgefundenene Phasenreaktion treffen, obwohl sich nach 100h Glühung bei 800 °C definitiv eine gewissen Menge (≈ 2 Vol%) Sigma – Phase gebildet hat, wie die licht- und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen gezeigt haben (vgl. Tab 4.4).

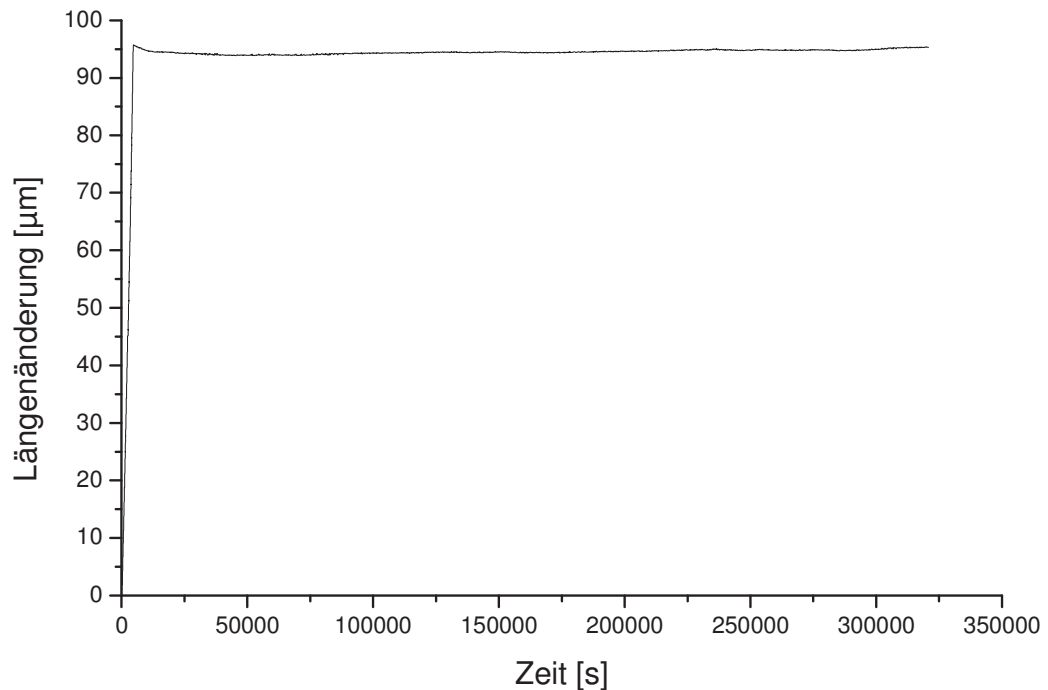


Abb. 4.43: Dilatometermessung mit isothermen Halten auf 800 °C für 100h am Material IT14

Um die Größe eventuell auftretender Thermospannungen aufgrund gebildeter Sigma – Phase abschätzen zu können, ist in Abb. 4.44 exemplarisch für alle Plansee – Materialien anhand des Materials IT11 die Abhängigkeit der Längenänderung von der Temperatur nach einer Glühzeit von 10h bei 800 °C dargestellt. Es ist zu erkennen, dass nach Abkühlung auf Raumtemperatur die Längenänderung einen geringfügig negativen Wert aufweist. Dies würde auf eine Kontraktion des Materials während des Einsatzes hinweisen. Diese Tendenz müsste aber durch längere Glühzeiten bestätigt werden.

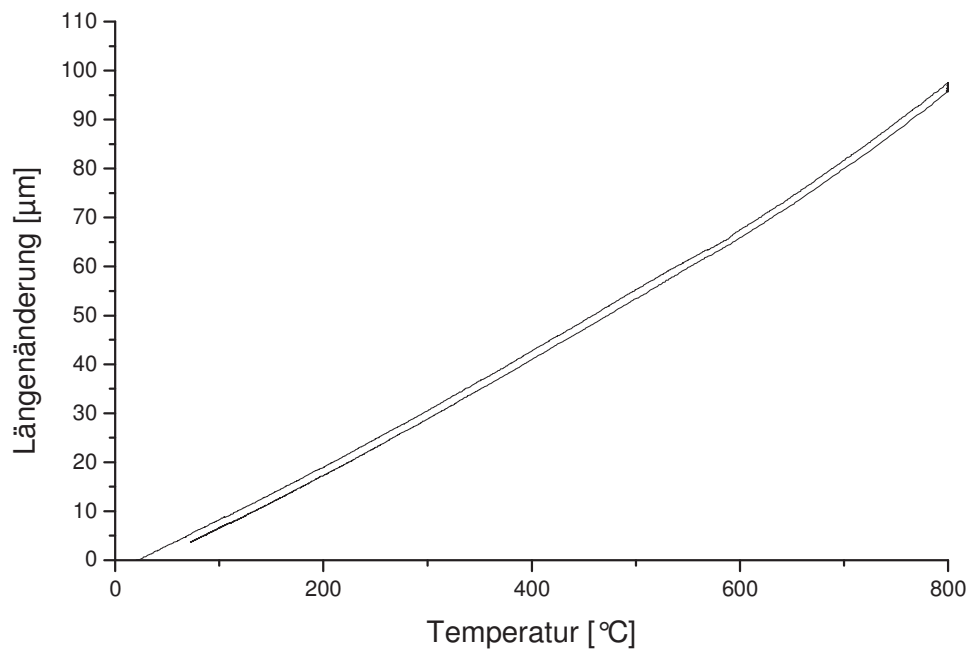


Abb. 4.44: Zusammenhang Längenänderung in Abhängigkeit der Temperatur beim Material IT11 nach 10h Glühdauer bei 800 °C

4.4.6 Atomsonde (3DAP)

Um den mikro- bzw. nanostrukturellen Aufbau der betrachteten Werkstoffe zu ermitteln, wurden Untersuchungen an der 3 – dimensionalen Atomsonde durchgeführt.

Die Plansee – Materialien wurden exemplarisch anhand der Werkstoffe IT11 und IT12 untersucht. Die gemessenen Massenspektren sind in den Abb. 4.45 und 4.53 zu sehen. Abb. 4.61 hingegen zeigt das Massenspektrum des Wettbewerbsmaterialies Crofer22APU. Alle Materialien wurden im ungeglühten Zustand untersucht.

Abb. 4.45 zeigt die Anzahl der gemessenen Atome in Abhängigkeit ihres Masse-zu-Ladung – Verhältnisses des Materialies IT11. Wie der Legende in Abb. 4.45 zu entnehmen ist, wurde jedem Element bzw. jeder Verbindung eine Farbe in dem Spektrum zugeordnet. Abgesehen von den bekannten Legierungselementen wurde eine Reihe von Peaks in dem Spektrum gefunden, welche keinem Element zuzuordnen waren. Diese mit dunkelrot gekennzeichneten Peaks wurden aufgrund ihrer Verteilung (Abb. 4.47) im Gefüge und den Ergebnissen firmeninterner Untersuchungen als noch nicht näher identifizierte Sauerstoffverbindungen gekennzeichnet (siehe Kap. 5.3).

Das untersuchte Volumen hatte eine Größe von $235 \times 20 \times 20 \text{ nm}^3$.

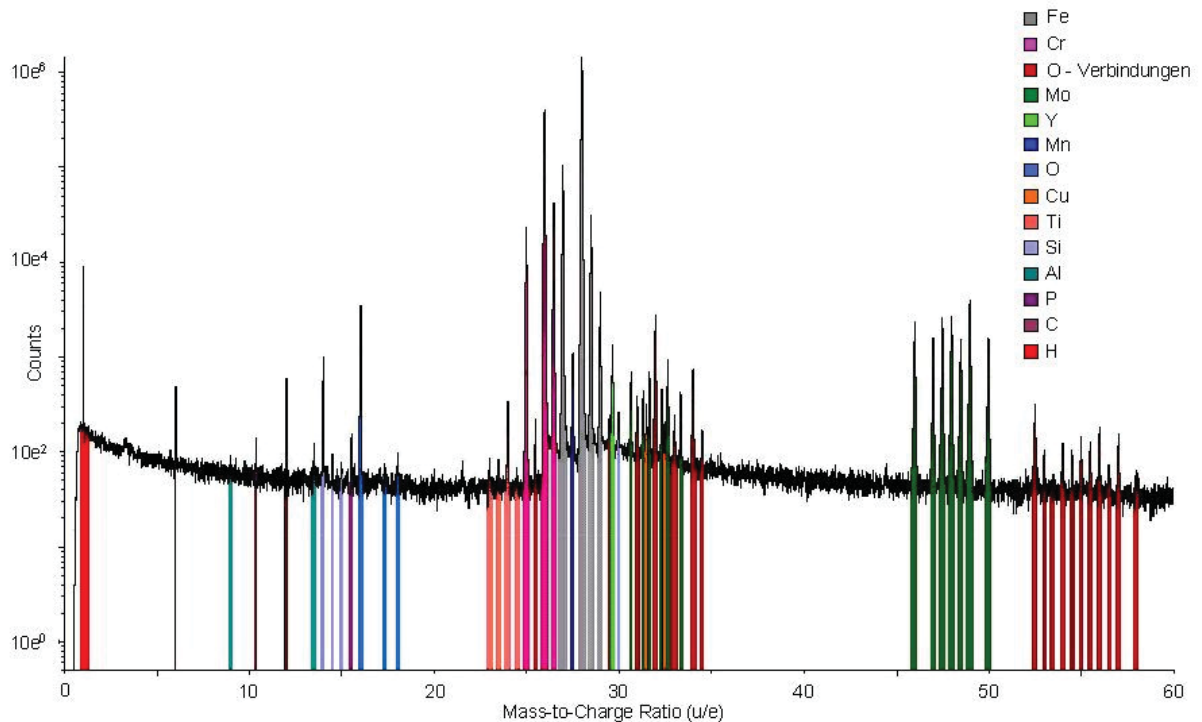


Abb. 4.45: Zusammenhang Anzahl der gemessenen Atome in Abhängigkeit ihres Masse-zu-Ladung – Verhältnisses des Materials IT11

Die Abb. 4.46 – 4.52 zeigen die Verteilungen der einzelnen Legierungselemente. Es fällt auf, dass einige Legierungselemente vermehrt in den sauerstoffreichen Zonen vorkommen. Speziell das Element Yttrium und die gefundenen Sauerstoffverbindungen (vermutlich komplexe Oxide → siehe S. 74) überlappen sich sehr stark (vgl. Abb. 4.47 und Abb. 4.48 mit Abb. 4.49). Leicht inhomogene Verteilungen zeigen zudem Titan, Aluminium und Kupfer, was die Annahme gebildeter komplexer Sauerstoffverbindungen bestätigt (vgl. Kap. 5.3). Mo ist homogen verteilt (Abb. 4.50).

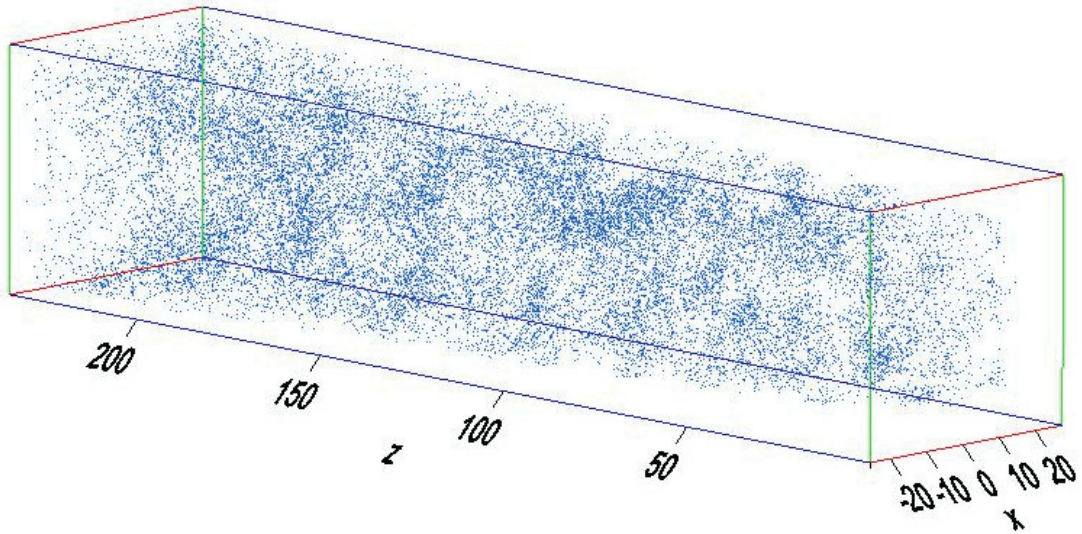


Abb. 4.46: Verteilung des Sauerstoffs im Material IT11

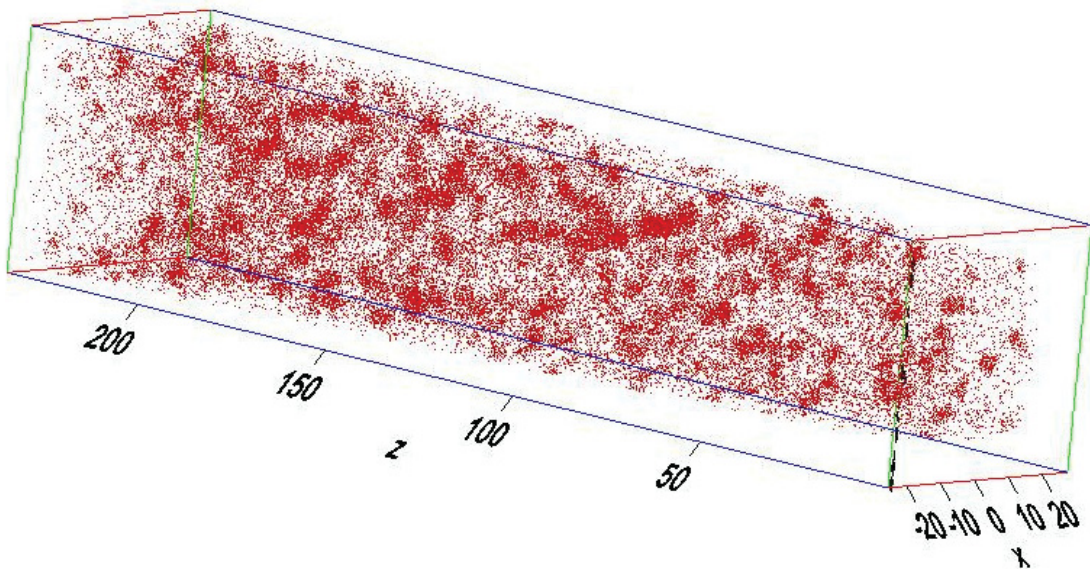


Abb. 4.47: Verteilung der Sauerstoffverbindungen im Material IT11

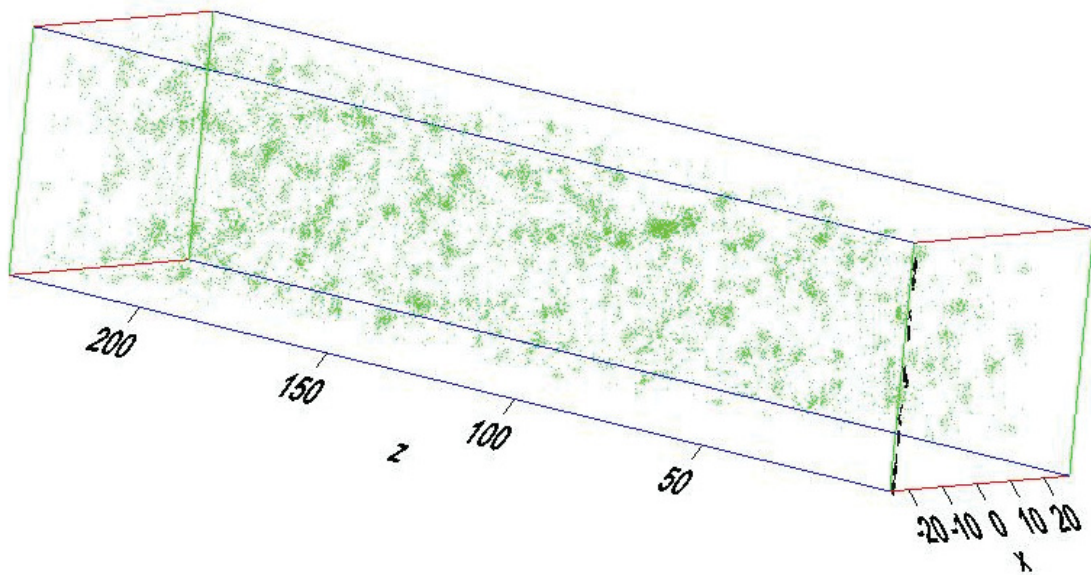


Abb. 4.48: Verteilung des Elementes Yttrium im Material IT11

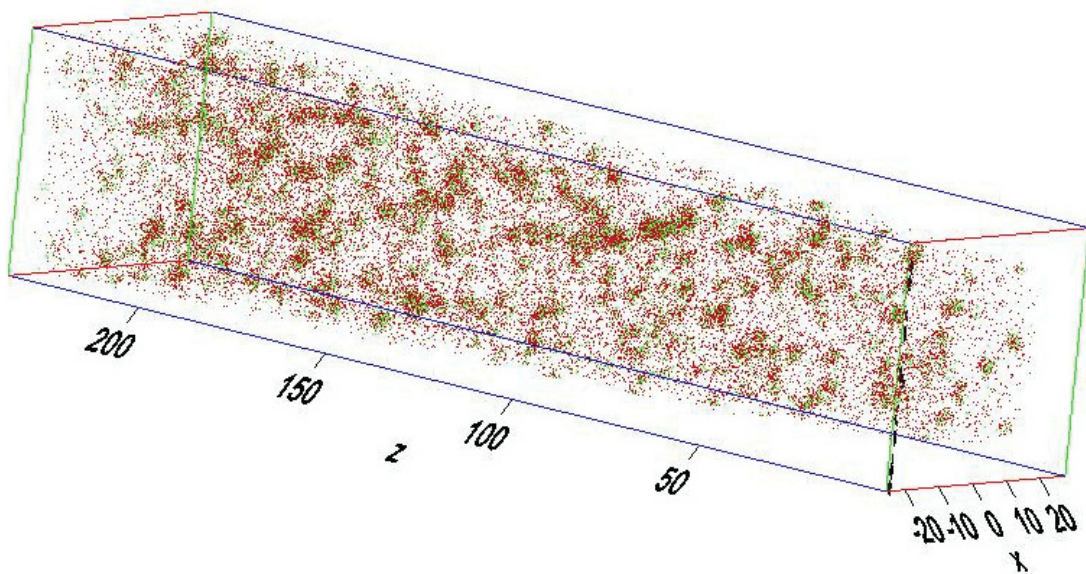


Abb. 4.49: Überlagerung des Elementes Yttrium (grün) mit den gefundenen Sauerstoffverbindungen (rot)

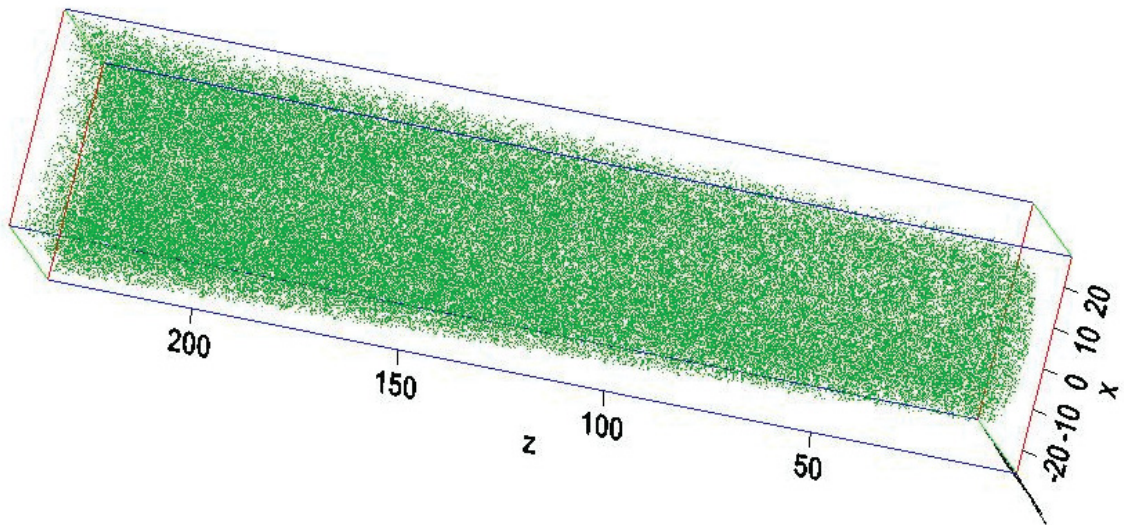


Abb. 4.50: Verteilung des Elementes Molybdän im Material IT11

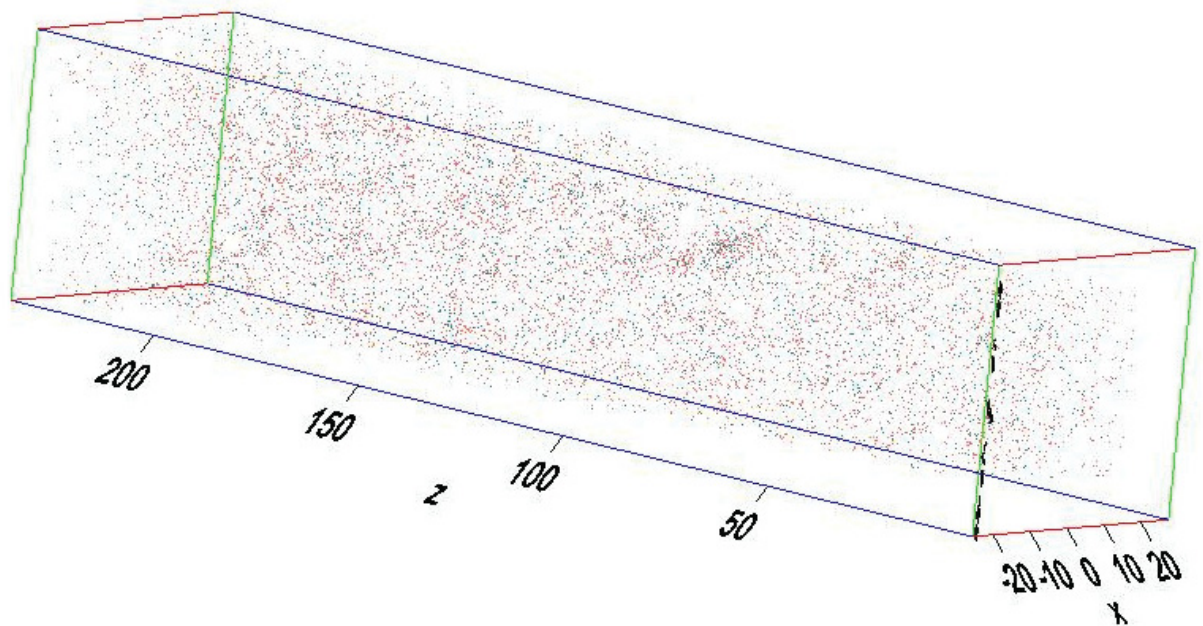


Abb. 4.51: Verteilung des Elementes Titan (rötlich) und des Elementes Aluminium (bläulich) im Material IT11

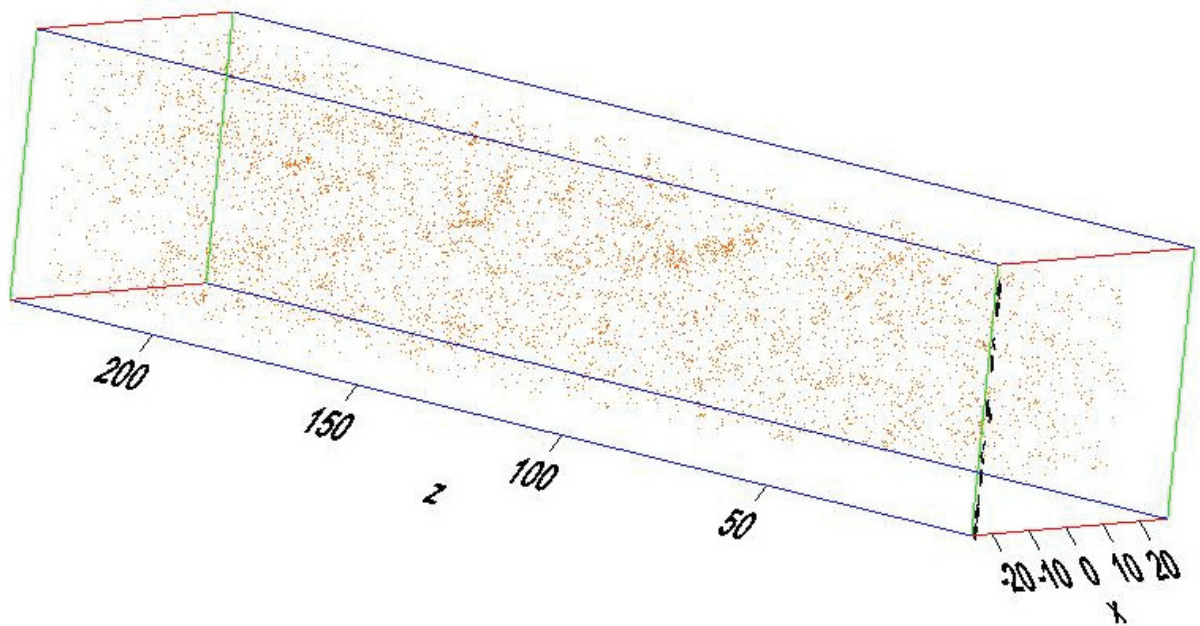


Abb. 4.52: Verteilung des Elementes Kupfer im Material IT11

Die Atomsondenmessung des Materials IT11 zeigte, dass der nasschemisch ermittelte Cr – Gehalt deutlich höher war (um ca. 4 Mass%) als der mit der 3DAP ermittelte Anteil. Grund dafür war mit hoher Wahrscheinlichkeit die Peaküberlappung der ^{54}Fe - und ^{54}Cr – Isotope. Da der betreffende Peak dem Element Fe zugeordnet wurde, war der gemessene Cr – Gehalt erniedrigt. Bei Al, Ti und O war der nasschemisch ermittelte Anteil ebenfalls höher wie der mit der 3DAP ermittelte. Y wurde nur in elementarer Form und nicht als Y_2O_3 feldverdampft. Ansonsten lagen die Gehalte der Legierungselemente in der gleichen Größenordnung wie in der nasschemischen Analyse.

Da es sich bei den gefundenen Sauerstoffverbindungen vermutlich um komplexe Oxide [21] handelt (überprüft wurden unter anderem die Verbindungen $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, YAlTi_2O_7 bzw. $\text{Al}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), wurde eine durchschnittliche Molmasse von 300g/mol angenommen, um den Gehalt in Mass% auszurechnen (Kap. 5.3). Es ergab sich ein Gehalt von ca. 2 Mass%. Die Unterschiede in den Gehalten der Elemente Ti, Al und O zwischen nasschemischer Analyse und Atomsonde sind auf das Vorhandensein dieser Elemente in den komplexen Oxiden zurückzuführen. Diese wurden bei der nasschemischen Analyse nicht nachgewiesen bzw. berücksichtigt.

Abb. 4.53 zeigt den Zusammenhang der Anzahl der gemessenen Atome zum Masse-zu-Ladung – Verhältnis des Materials IT12. Wie schon beim Material IT11 wurden auch beim Material IT12 die Peaks der Sauerstoffverbindungen dunkelrot eingefärbt.

Das untersuchte Volumen betrug bei diesem Werkstoff $150 \times 30 \times 30 \text{ nm}^3$.

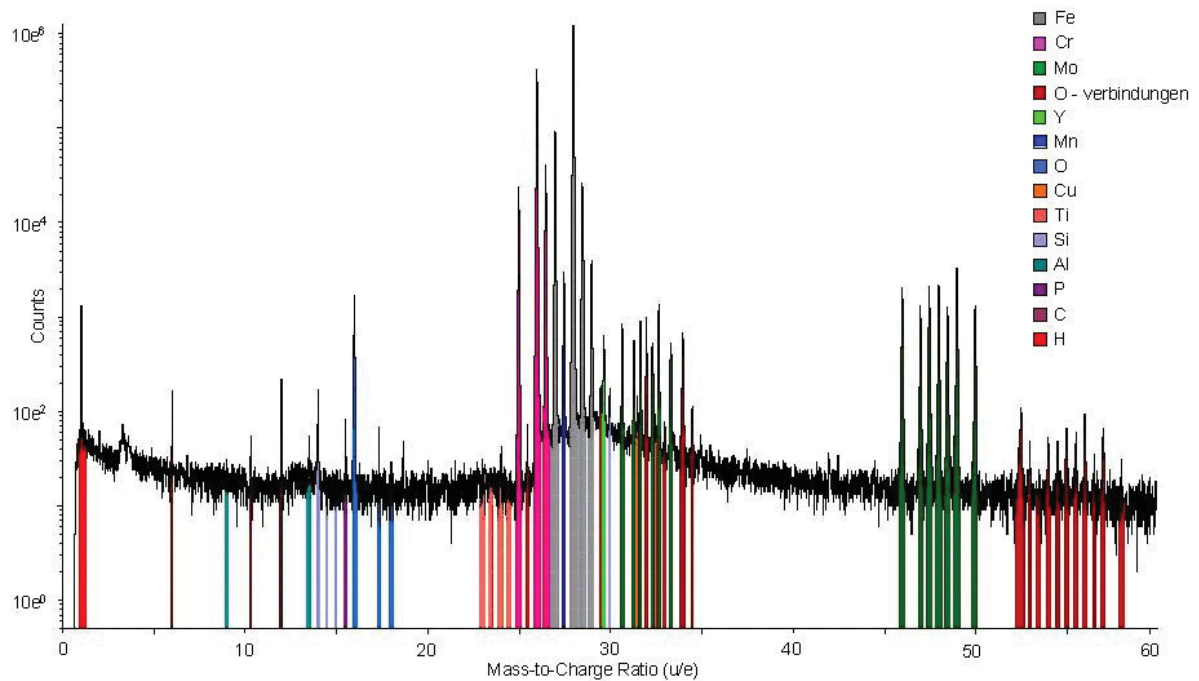


Abb. 4.53: Zusammenhang Anzahl der gemessenen Atome in Abhängigkeit ihres Masse-zu-Ladung – Verhältnisses des Materials IT12

Die Abb. 4.54 – 4.60 zeigen die Verteilung der einzelnen Legierungselemente. Wie schon beim Material IT11 festgestellt, weist auch beim Material IT12 das Element Y den höchsten Inhomogenitätsgrad auf. Y wurde stark angereichert an den Stellen hoher Sauerstoffkonzentration gefunden (vgl. Abb. 4.54, 4.55 und 4.56 mit Abb. 4.57). Dies erscheint logisch, da Y in Form von Y_2O_3 – Partikeln dem Ausgangspulvermaterial zugegeben wurde. Ti und Cu hingegen sind nur leicht inhomogen verteilt (Abb. 4.59 und 4.60). Mo ist homogen verteilt (Abb. 4.58).

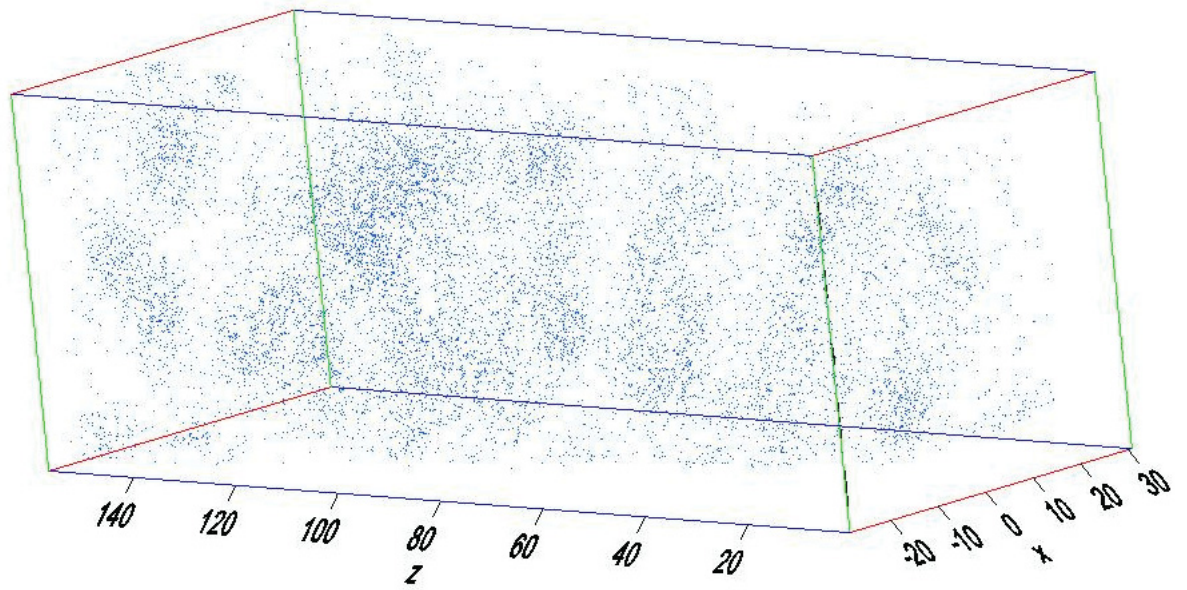


Abb. 4.54: Verteilung des Sauerstoffs im Material IT12

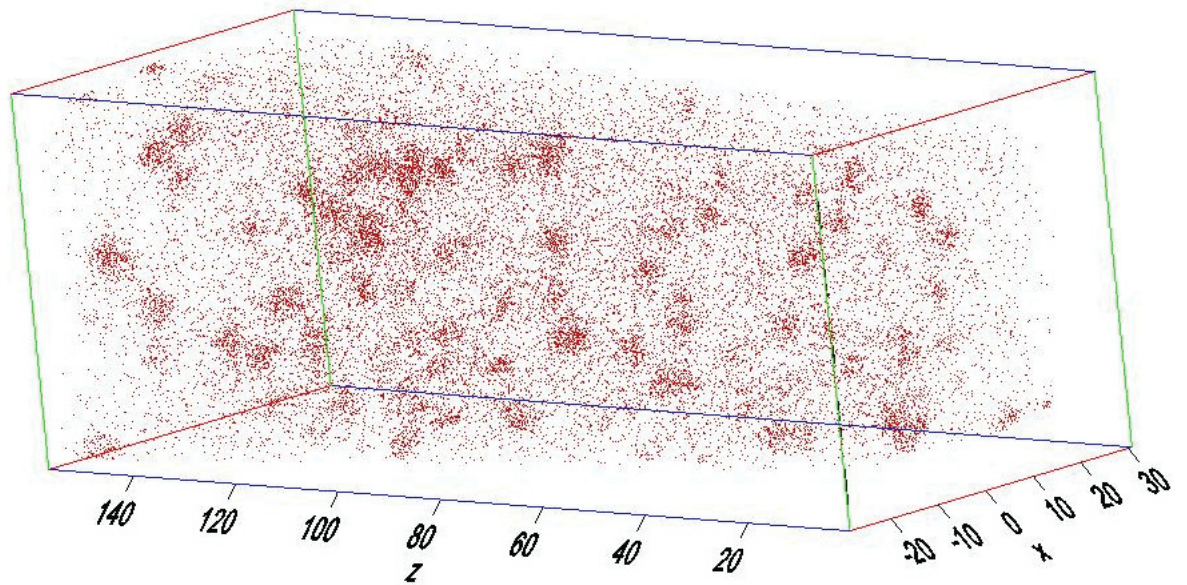


Abb. 4.55: Verteilung der Sauerstoffverbindungen im Material IT12

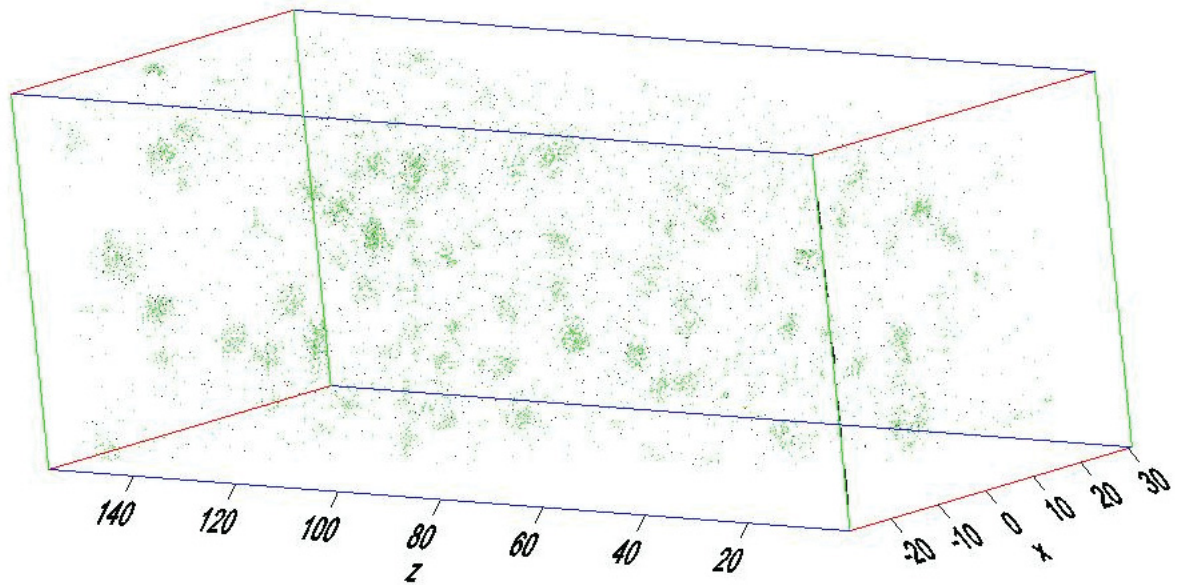


Abb. 4.56: Verteilung des Elementes Yttrium (grün) und des Elementes Aluminium (violett) im Material IT12

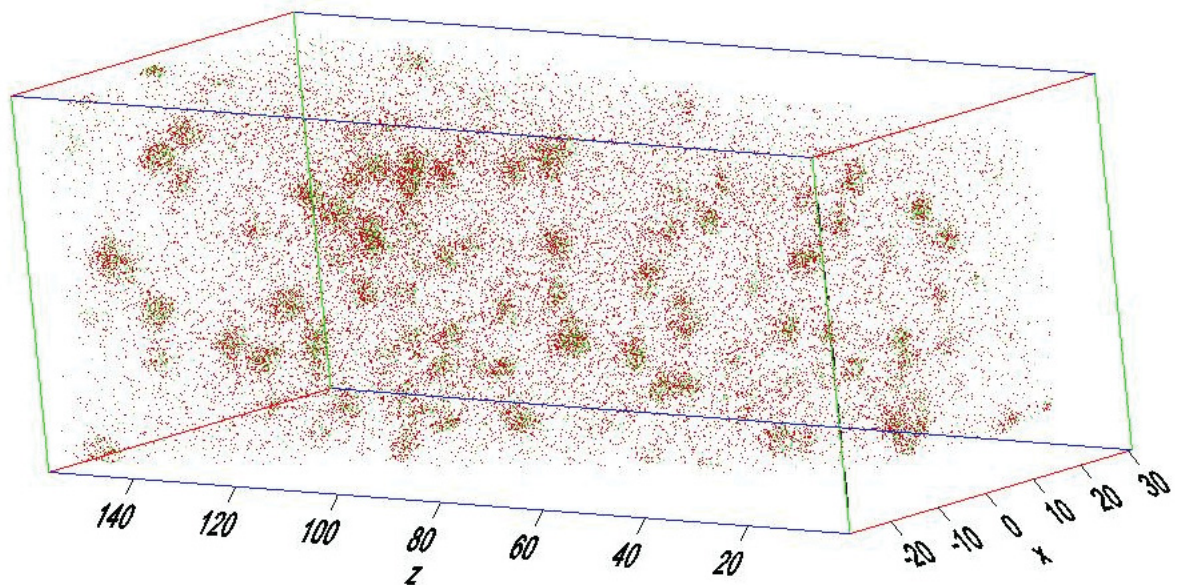


Abb. 4.57: Überlagerung des Elementes Yttrium (grün) mit den gefundenen Sauerstoffverbindungen (rot) im Material IT12

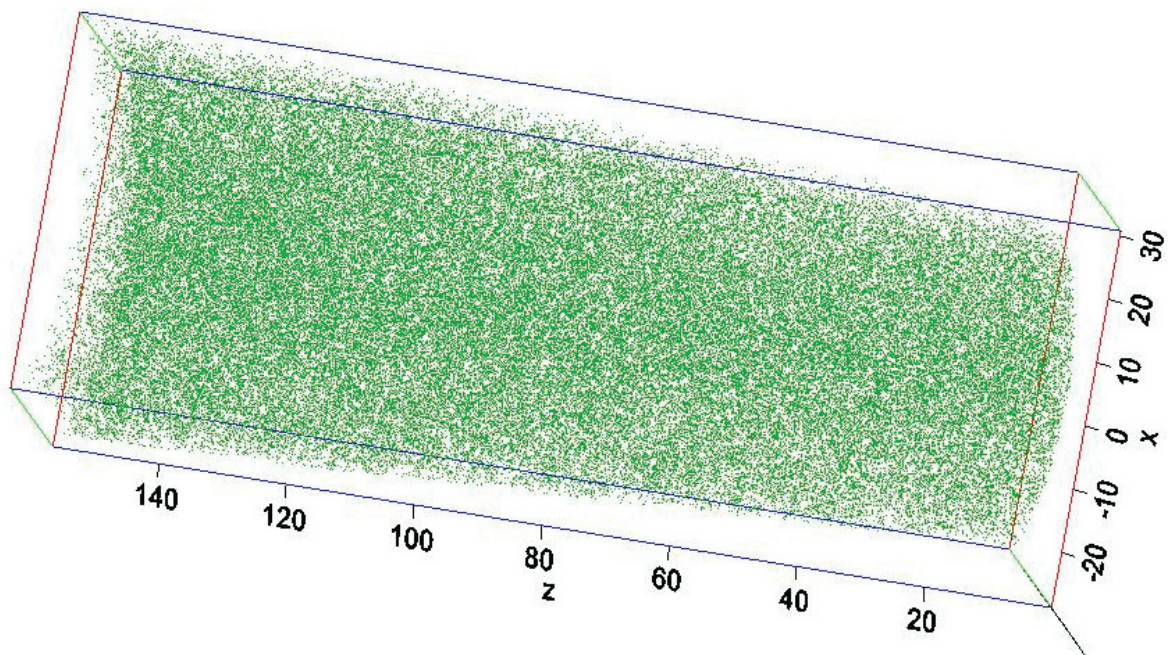


Abb. 4.58: Verteilung des Elementes Molybdän im Material IT12

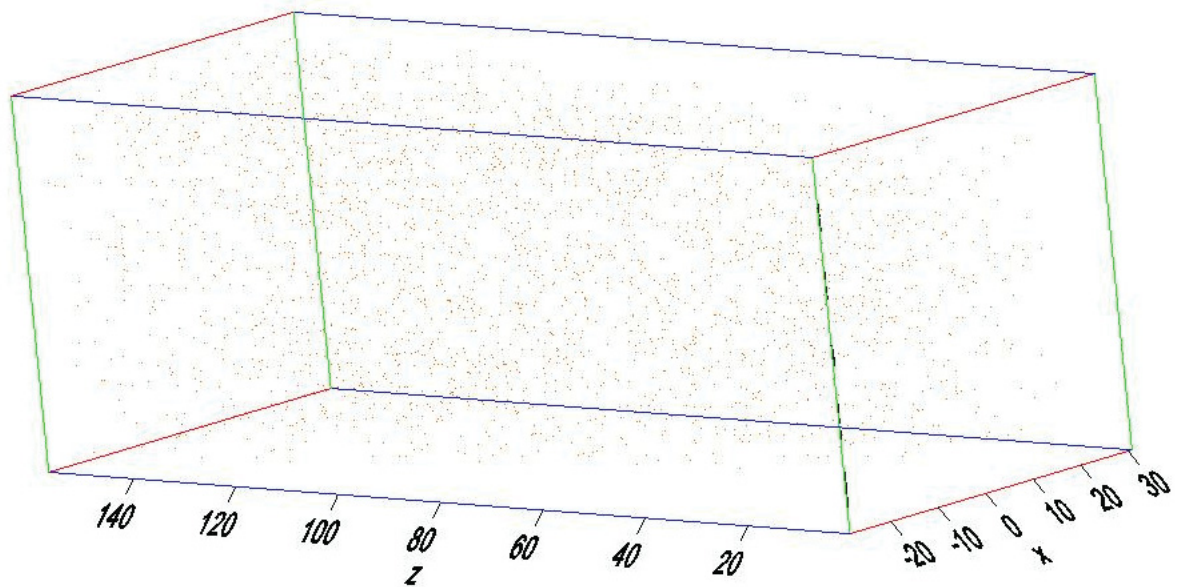


Abb. 4.59: Verteilung des Elementes Kupfer im Material IT12

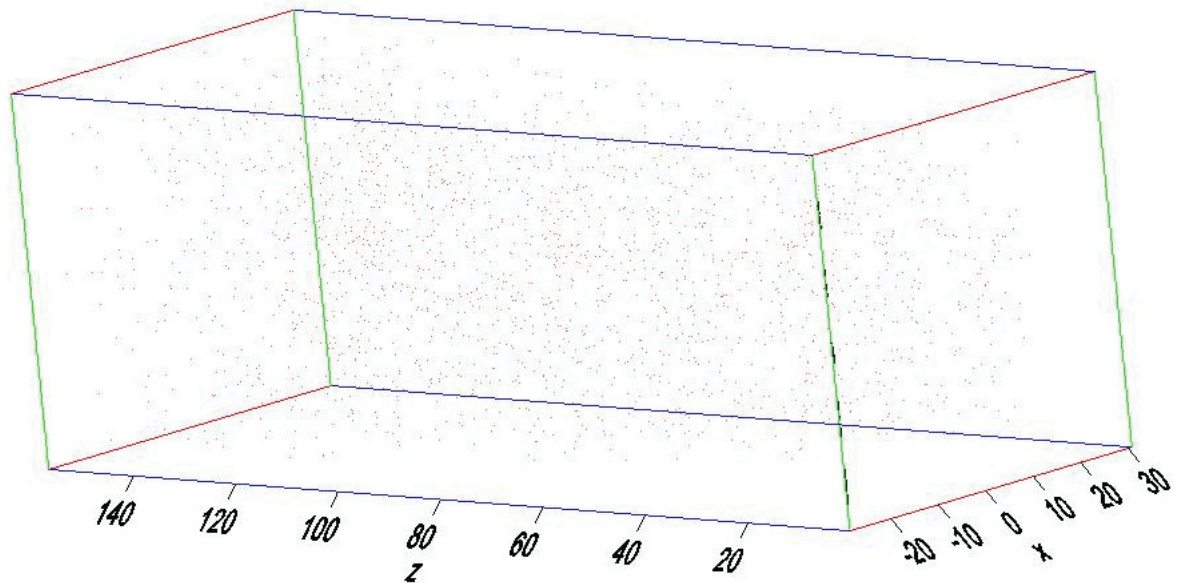


Abb. 4.60: Verteilung des Elementes Titan im Material IT12

Die Atomsondenmessung des Materials IT12 ergab, dass der nasschemisch ermittelte Cr – Gehalt deutlich höher war (um ca. 4 Mass%) als der mit der 3DAP ermittelte Anteil. Grund dafür war mit hoher Wahrscheinlichkeit die Peaküberlappung der ^{54}Fe und ^{54}Cr – Isotope. Da der betreffende Peak dem Element Fe zugeordnet wurde, war der gemessene Cr – Gehalt erniedrigt. Bei Al und O war der nasschemisch ermittelte Anteil ebenfalls höher wie der mit der 3DAP ermittelte. Der Gehalt an Ti war weit geringer als im Material IT11. Y wurde nur in elementarer Form und nicht als Y_2O_3 feldverdampft. Ansonsten lagen die Gehalte der Legierungselemente in der gleichen Größenordnung wie in der nasschemischen Analyse.

Die Unterschiede in den Gehalten der Elemente Al, O und (in geringem Maße) Ti zwischen nasschemischer Analyse und Atomsonde sind auf das Vorhandensein dieser Elemente in den komplexen Oxiden zurückzuführen. Diese wurden bei der nasschemischen Analyse nicht nachgewiesen bzw. berücksichtigt.

Für den berechneten Gehalt der Sauerstoffverbindungen (in Mass%) gelten wieder die gleichen Annahmen wie für das Material IT11 (Molmasse 300g/mol). Es ergab sich ein Gehalt von ca. 1 Mass%.

In Abb. 4.61 ist das Massenspektrum des Materials Crofer22APU zu sehen. Es fällt auf, dass die Peaks dieses Materials und die daraus ermittelte chemische Zusammensetzung zu einem hohen Grad mit der nasschemisch bestimmten Zusammensetzung übereinstimmen (Tab. 4.7). Einzige Auffälligkeit in diesem Spektrum ist der gemessene Vanadium – Peak (dunkelgelb eingefärbt), auf welchen in Kap. 5.3 näher eingegangen wird. Die Verteilung dieses Elementes (homogen) ist in Abb. 4.62 zu sehen. Alle sonstigen Legierungselemente sind ebenfalls homogen im Material verteilt. Aufgrund des Fehlens von Sauerstoff im Material Crofer22APU konnten keine Sauerstoffverbindungen nachgewiesen werden. Zudem fehlen die Peaks des Molybdäns, da dieses Element im Material Crofer22APU nicht vorkommt.

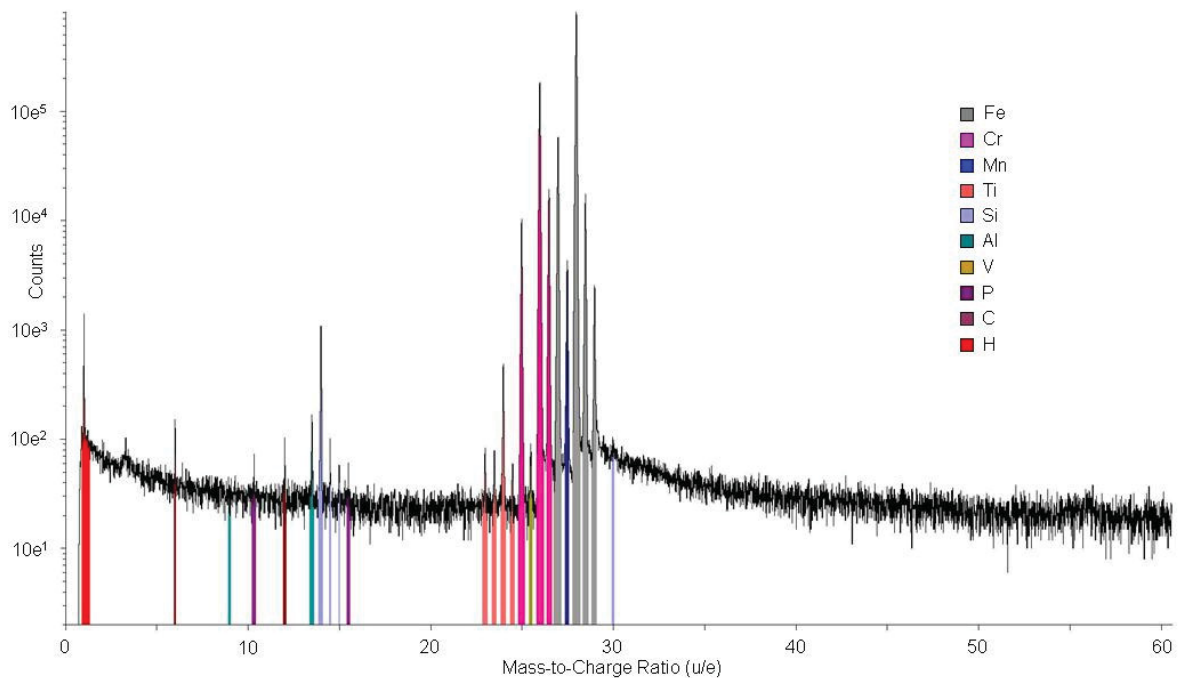


Abb. 4.61: Zusammenhang Anzahl der gemessenen Atome in Abhängigkeit ihres Masse-zu-Ladung – Verhältnisses des Materials Crofer22APU

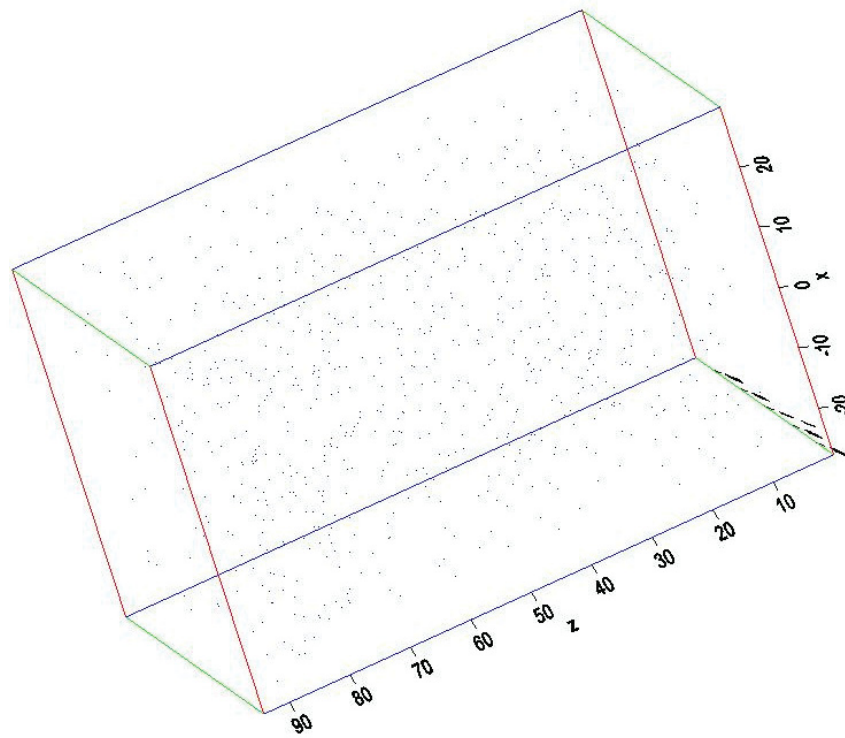


Abb. 4.62: Verteilung des Elementes Vanadium im Material Crofer22APU

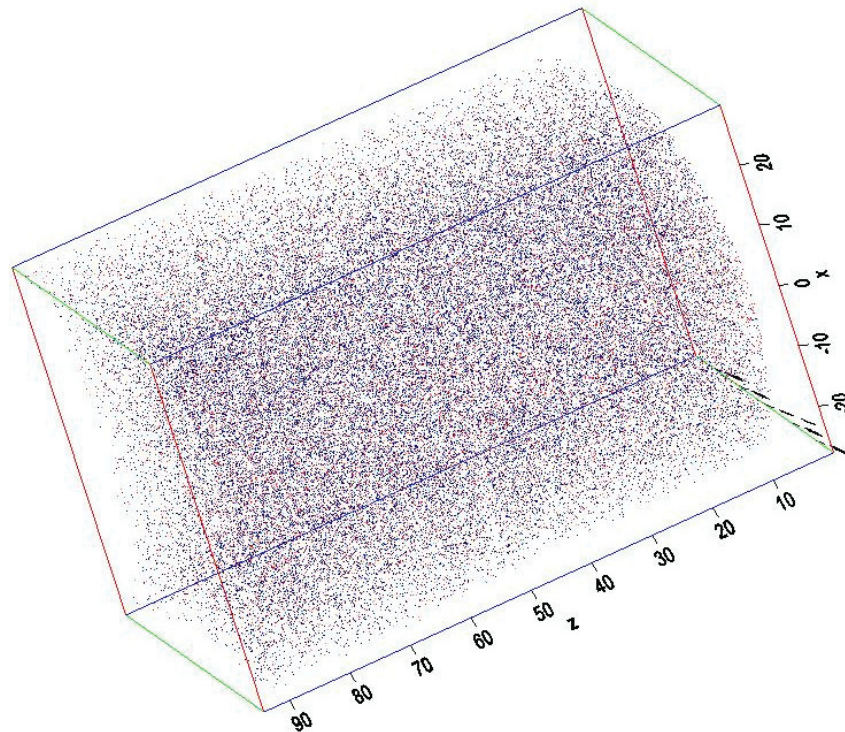


Abb. 4.63: Verteilung von Mn (dunkelblau), Ti (lachsfarben), Si (hellviolett), Al (türkis), V (dunkelgelb), P (dunkelviolet), C (dunkelrot), H (rot) im Material Crofer22APU

Nach Auswertung der 3DAP – Messung mit Hilfe der Software IVAS 3.0.6 ergab sich folgender Legierungselementgehalt des untersuchten Volumens (Tab. 4.7). Als Vergleich ist die nasschemisch ermittelte Legierungszusammensetzung angeführt. Es fällt auf, dass der nasschemisch ermittelte Cr – Gehalt (analog zu IT11 und IT12) deutlich höher war als der mit der 3DAP ermittelte Anteil. Grund war wiederum die Peaküberlappung eines Fe- bzw. Cr – Isotops (siehe S. 74 bzw. S 80). Ansonsten lagen die Gehalte der Legierungselemente in der gleichen Größenordnung wie in der nasschemischen Analyse.

Tab. 4.7: Ermittelte chemische Zusammensetzung des Wettbewerbsmaterials Crofer22APU mit Hilfe der 3DAP

Element	At% 3DAP	Mass% 3DAP	Mass% nasschemisch
Fe	79,2619	80,5344	77,1379
Cr	19,5669	18,8791	22,35
Mn	0,4205	0,4203	0,4120
Ti	0,0867	0,0756	0,056
Si	0,1066	0,0545	0,0213
Al	0,0217	0,0107	0,0029
V	0,0108	0,0100	-
P	0,0175	0,0099	-
O	-	-	0,0095
C	0,0176	0,0038	0,0074
N	-	-	0,0057
H	0,0999	0,0018	0,0003

Vergleicht man die Massenspektren der untersuchten Werkstoffe miteinander, so lassen sich folgende Unterschiede feststellen:

- Kein Sauerstoff im Wettbewerbsmaterial Crofer22APU nachweisbar
- Der gemessene Sauerstoffgehalt in den Materialien IT11 und IT12 ist um einen Faktor 5 – 10 geringer als der in der chemischen Analyse angegebene, was auf das Vorhandensein von komplexen Oxiden in den Materialien hinweist.

- Der Gehalt der Legierungselemente Mn, Al, Si weicht um einen Faktor 2 – 3 von der chemischen Analyse ab, was aber ohne weitere Messungen nicht als signifikant betrachtet werden kann.
- Cr – Gehalt bei allen untersuchten Werkstoffen geringer als in der chemischen Analyse
- In den Materialien IT11 und IT12 wurden geringe Gehalte an Kupfer gefunden.
- Eindeutig zuordenbare Peaks beim Wettbewerbsmaterial und keine Unklarheiten bis auf einen Peak bei 25,5 m/e. Dieser wurde dem Element Vanadium zugeordnet, allerdings kommt Vanadium in der mitgelieferten chemischen Analyse des Materials Crofer22APU nicht vor. Es wurde aber keine andere mögliche Entsprechung gefunden.
- Einige Peaks im mittleren (29 – 32 m/e) sowie im rechten Bereich (52 – 59 Einheiten) der Spektren lassen sich keinen Elementen zuordnen und wurden aufgrund ihrer Verteilung (Abb. 4.37 und 4.44) und den Ergebnissen interner Plansee – Untersuchungen als komplexe Oxide identifiziert [21].
- Material IT11 weist in der analysierten 3DAP – Probe (sehr kleines Volumen) einen deutlich höheren Gehalt an den erwähnten komplexen Oxiden auf.

Die gefundenen Sauerstoffverbindungen werden in Kap. 5.3 näher diskutiert.

4.4.7 X-ray – Diffraction (XRD)

Durch die XRD – Messungen konnte die Entstehung der Sigma – Phase anhand der Erhöhung der Intensität unterschiedlicher Peaks nachgewiesen werden. Die Abb. 4.64 – 4.75 zeigen jeweils Diffraktogramme der Materialien IT11, IT12 bzw. IT14 nach 10 h, 100 h, 168 h und 1000 h Glühdauer bei 800 °C. Die der Sigma – Phase zugeordneten Peaks sind mit blauen Strichen in den Diffraktogrammen eingezeichnet, während die dem Fe-Cr-Mo – Mischkristall zugehörigen Peaks mit rot markiert sind. Zusätzlich sind alle Peaks mit den zugehörigen Gitterebenen indiziert. Aus diesen Diffraktogrammen wurden die Gitterkonstanten des Fe-Cr-Mo – Mischkristalls ermittelt (Kap. 5.5).

Die Abb. 4.64 – 4.67 zeigen die Diffraktogramme des Werkstoffes IT11. Betrachtet man Abb. 4.64 (10h Glühdauer bei 800 °C), so fällt auf, dass nach 10h noch kein Peak, abgesehen von den 3 Peaks der Matrix, in den Diffraktogrammen zu erkennen war. Erst nach 100h trat der erste deutliche Sigma – Phasen – Peak auf (Abb. 4.65). Dieser wurde mit (410) bzw. (112) indiziert. Die Äquivalenz dieser Gitterebenen in der

Sigma – Phase wird in Kap. 5.2 erklärt. Nach 168h Glühzeit (Abb. 4.66) waren weitere 4 Sigma – Phasen – Peaks identifizierbar. Es waren dies die Peaks der Gitterebenen (002), (420 / (212), (411) sowie (311). Nach 1000h Glühdauer bei 800 °C (Abb. 4.67) waren 3 Sigma – Phasen – Peaks am stärksten ausgeprägt und zwar die Peaks der Ebenen (410) / (112), (330) sowie (411). Der Peak der Ebene (330) war nach 168h noch nicht identifizierbar, vergrößerte sich nach längerer Glühdauer allerdings sehr stark. Die Peaks der Ebenen (002) und (331) waren hingegen nach 1000h verschwunden, während die Intensität des (420) / (212) – Peaks verglichen mit der 168h – Messung sich nicht mehr verändert hatte. Zusätzlich erschienen nach 1000h 4 weitere Peaks geringerer Intensität zwischen 75° und 80°, die ebenfalls der Sigma – Phase zuzuordnen waren.

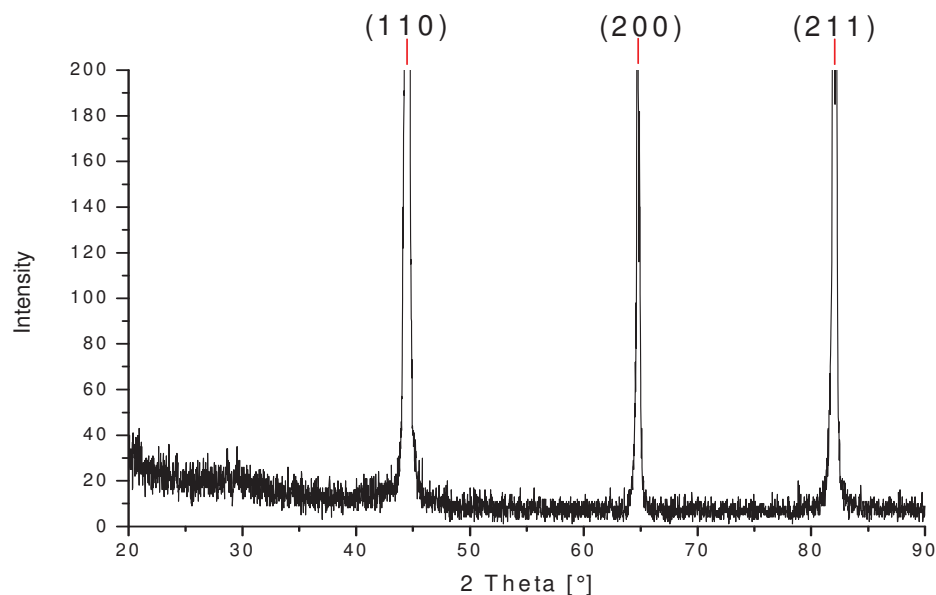


Abb. 4.64: XRD – Messung Material IT11 – Glühdauer 10h

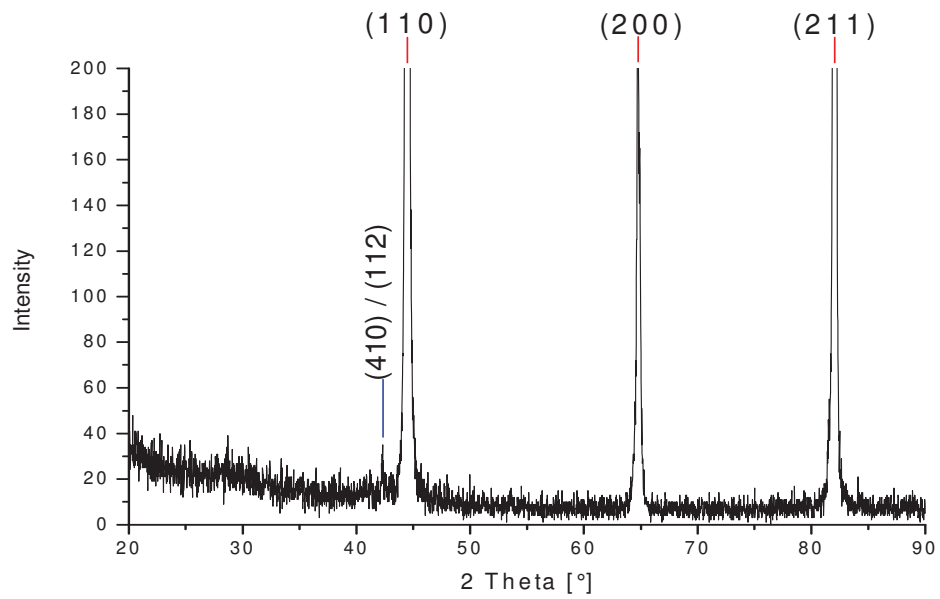


Abb. 4.65: XRD – Messung Material IT11 – Glühdauer 100h

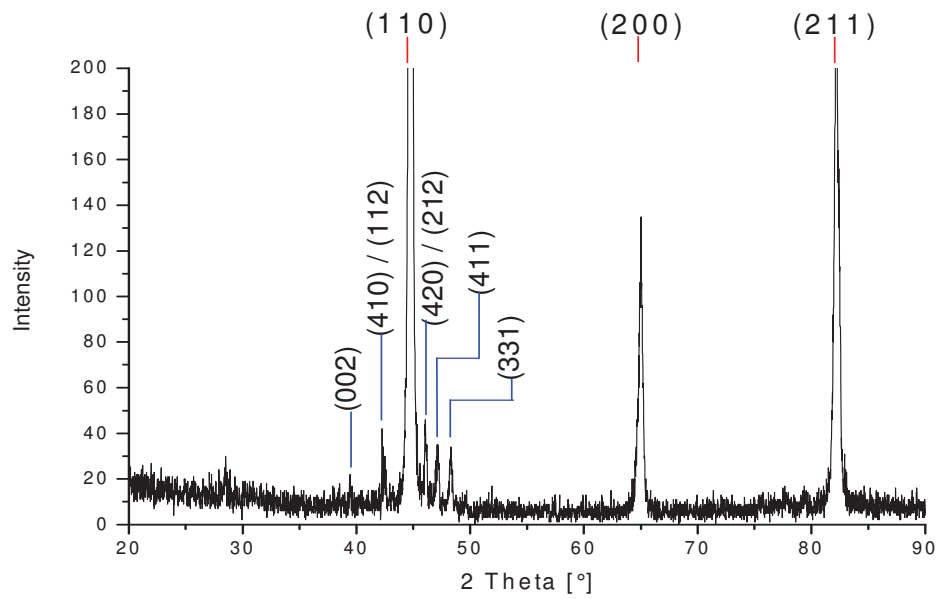


Abb. 4.66: XRD – Messung Material IT11 – Glühdauer 168h

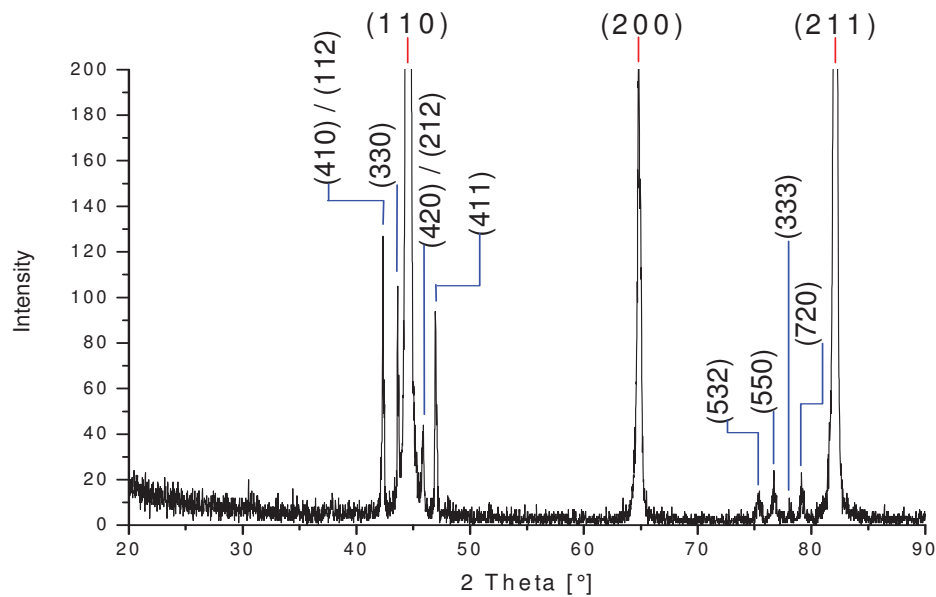


Abb. 4.67: XRD – Messung Material IT11 – Glühdauer 1000h

Die Abb. 4.68 – 4.71 zeigen die Diffraktogramme des Werkstoffes IT12. Betrachtet man Abb. 4.68 (10h Glühdauer bei 800 °C), so fällt auf, dass nach 10h (analog zum Material IT11) noch kein Peak, abgesehen von den 3 Peaks der Matrix, in den Diffraktogrammen zu erkennen war. Erst nach 100h traten die ersten deutlichen Sigma – Phasen – Peaks auf (Abb. 4.69). Diese stimmten mit den Peaks der 168h – Messung des Materials IT11 bis auf die beiden schwachen (002)- bzw. (222) – Peaks überein. Nach 168h Glühzeit (Abb. 4.70) waren 3 zusätzliche Peaks aufgetreten und zwar der (330) – Peak mit hoher Intensität und die Peaks der (550)- bzw. (503) – Ebenen. Der (222) – Peak hingegen war nicht mehr identifizierbar. Die Intensitäten der bereits nach 100h aufgetretenen Peaks veränderten sich unterschiedlich. Während der (410) / (112) und der (420) / (212) – Peak keine Veränderungen zeigten, wies der (411) – Peak nach 168h die größte Intensität aller Sigma – Phasen – Peaks auf. Nach 1000h Glühdauer bei 800 °C (Abb. 4.71) waren 3 Sigma – Phasen – Peaks beim Material IT12 am stärksten ausgeprägt und zwar die Peaks der Ebenen (410) / (112), (330) sowie (331). Die Peaks der Ebenen (330) und (420) / (212) waren nach nach 1000h im Gegensatz zum Material IT11 nicht mehr identifizierbar. Zusätzlich erschienen nach 1000h die Peaks der Ebenen (430) / (312) sowie (720), die ebenfalls der Sigma – Phase zugeordnet werden konnten.

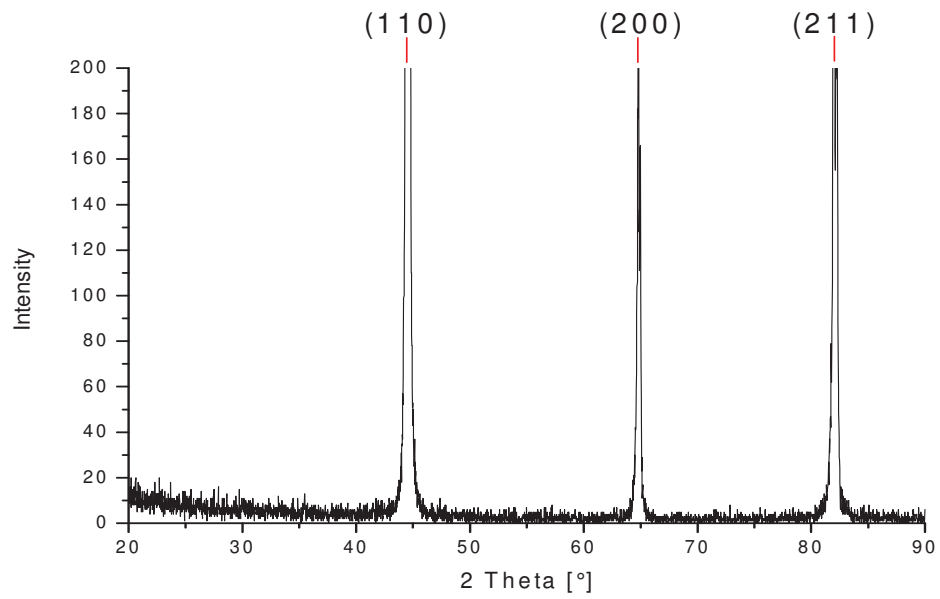


Abb. 4.68: XRD – Messung Material IT12 – Glühdauer 10h

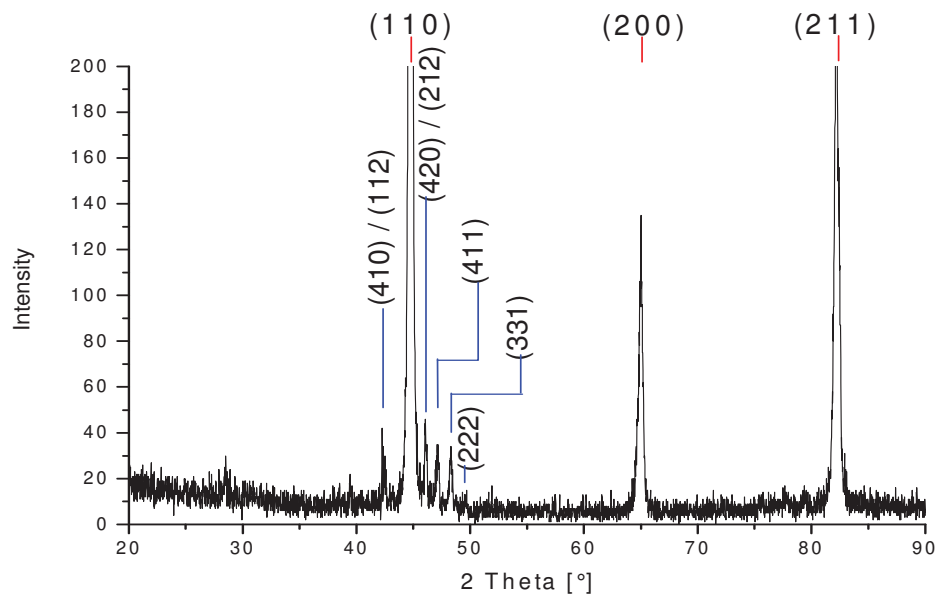


Abb. 4.69: XRD – Messung Material IT12 – Glühdauer 100h

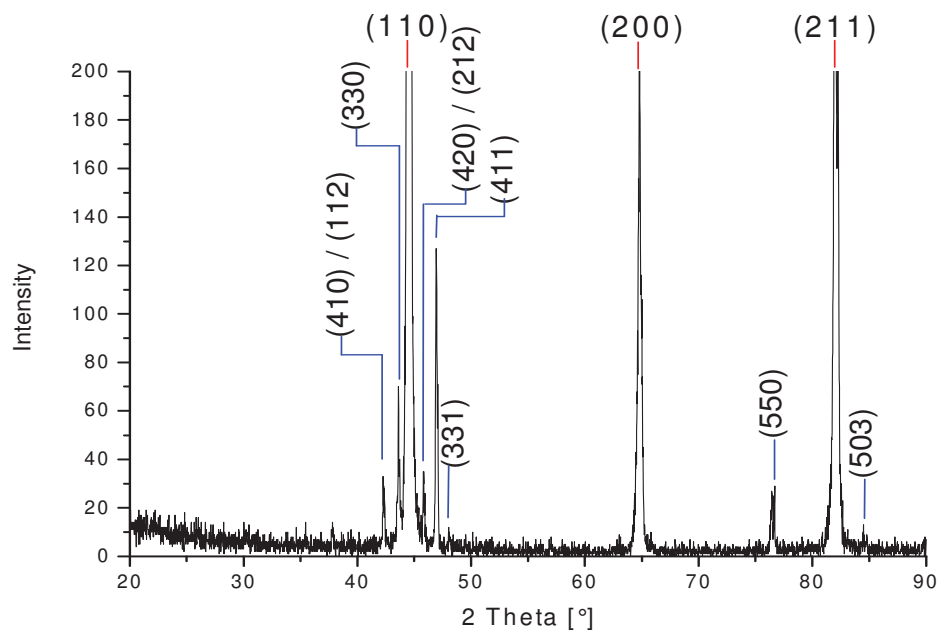


Abb. 4.70: XRD – Messung Material IT12 – Glühdauer 168h

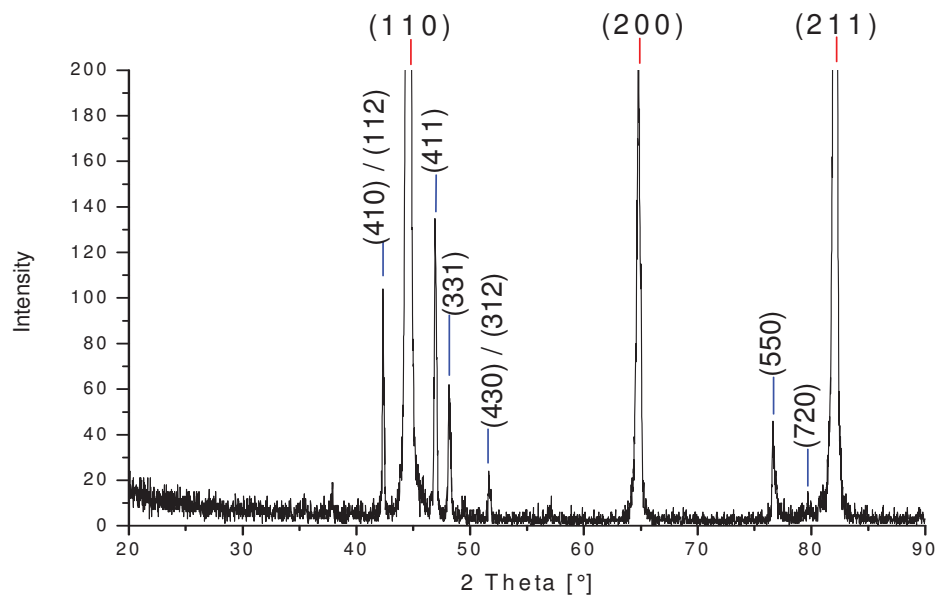


Abb. 4.71: XRD – Messung Material IT12 – Glühdauer 1000h

Die Abb. 4.72 – 4.75 zeigen die Diffraktogramme des Werkstoffes IT14. Betrachtet man Abb. 4.72 (10h Glühdauer bei 800 °C), so fällt auf, dass nach 10h (analog zum Material IT11 und IT12) noch kein Peak, abgesehen von den 3 Peaks der Matrix, in den Diffraktogramme zu erkennen war. Erst nach 100h traten die ersten deutlichen 4 Sigma – Phasen – Peaks auf (Abb. 4.73). Diese stimmten mit den Peaks der 168h – Messung des Materials IT11 und den Peaks der 100h – Messung des Materials

IT12 überein. Auch nach 168h bzw. 1000h Glühdauer bei 800 °C (Abb. 4.75) traten ausschließlich diese 4 Peaks auf, ihre Intensität stieg allerdings geringfügig bis zum Ende der Glühbehandlung. Der geringe Unterschied zwischen dem 168h- und dem 1000h – Spektrum unterstreicht die geringe Wachstumsrate der Sigma – Phase des Materials IT14 bei längeren Glühzeiten. Dies wird in Kap. 5.1 erläutert.

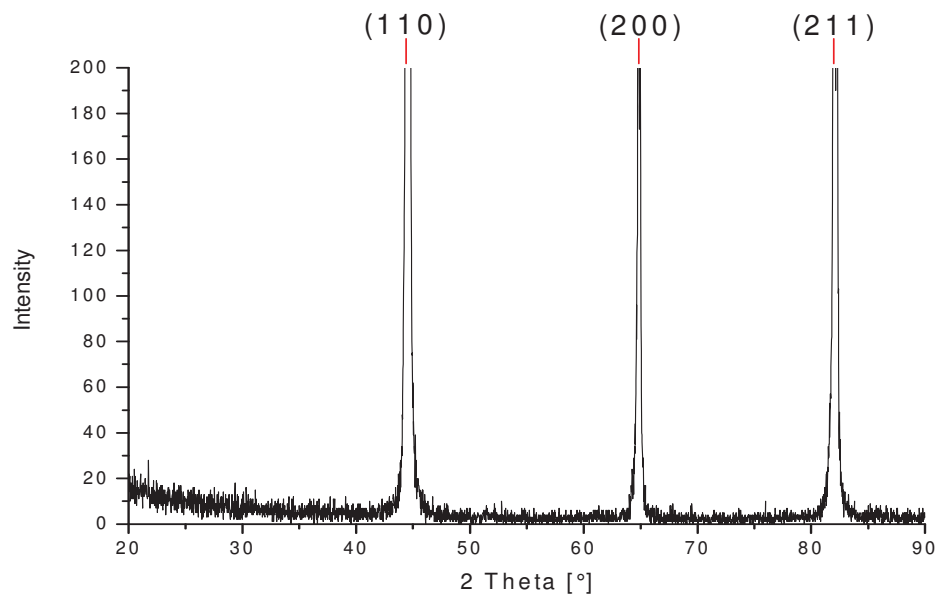


Abb. 4.72: XRD – Messung Material IT14 – Glühdauer 10h

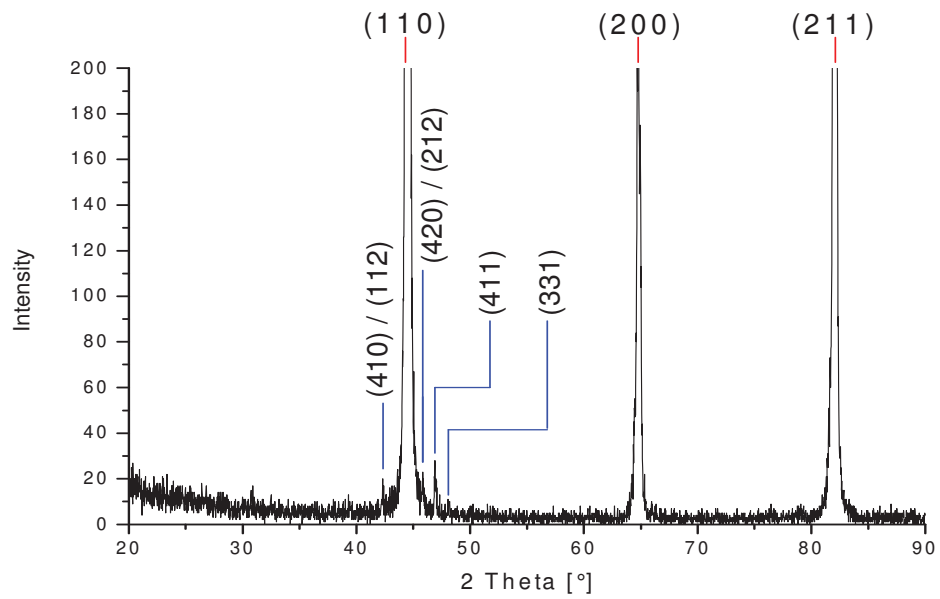


Abb. 4.73: XRD – Messung Material IT14 – Glühdauer 100h

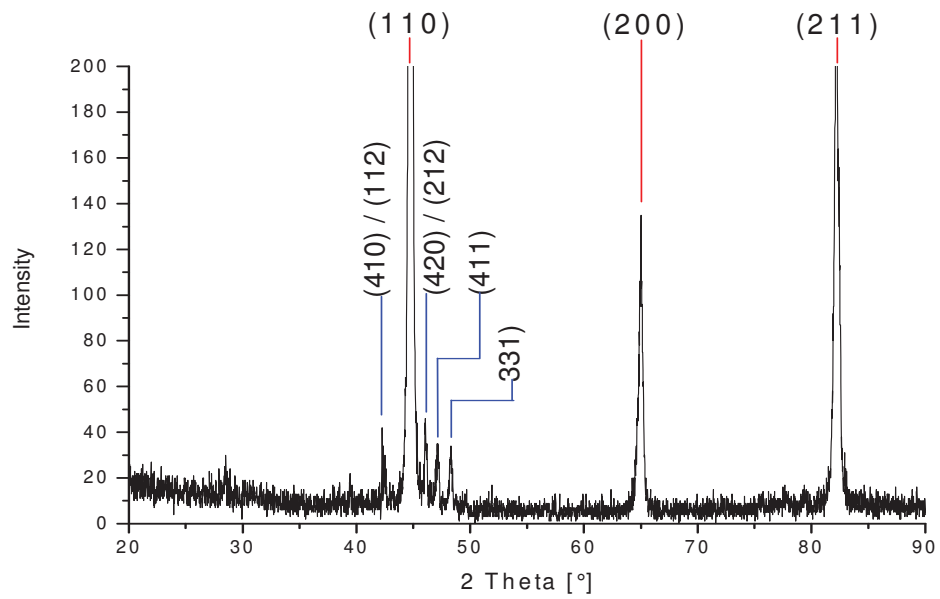


Abb. 4.74: XRD – Messung Material IT14 – Glühdauer 168h

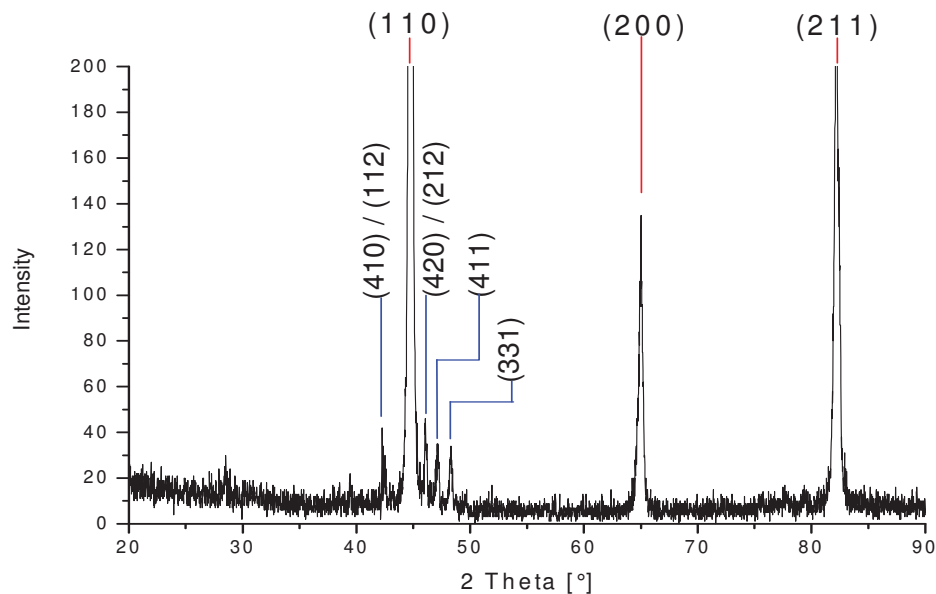


Abb. 4.75: XRD – Messung Material IT14 – Glühdauer 1000h

Wie den Abb. 4.64 – 4.75 entnommen werden kann, wurden einige dieser Peaks in den jeweiligen Messungen doppelt, d.h mit 2 Gitterebenen indiziert. Dies resultiert aus der Geometrie der Sigma – Phase (tetragonale Einheitszelle). Durch nachfolgendes Beispiel soll die Äquivalenz (gleicher Gitterabstand) dieser Gitterebenen anhand der (410)- bzw. der (112) – Gitterebenen gezeigt werden:

Zugrunde gelegt wird die Bragg'sche Bedingung,

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda, \quad (13)$$

wobei d den Netzebenenabstand, θ den Beugungswinkel, n die Ordnung und λ die Wellenlänge des verwendeten Röntgenstrahls beschreibt. In unserem Fall wird die Ordnung als 1 angenommen und die Wellenlänge der CuK_α – Strahlung beträgt 1,54 nm.

Der Netzebenenabstand wurde durch Umformen von Gleichung (13) anhand der Probe IT11_1000h ermittelt und für 4 verschiedene Peaks bestimmt.

In Tab. 4.8 sind diese Peaks und die aus ihnen berechneten Netzebenenabstände aufgelistet:

Tab. 4.8: Gitterebenen und Netzebenenabstand der Sigma – Phase

Indizierung	2θ [°]	θ [°]	Netzebenenabstand [Å]
(410) / (112)	42,324	21,162	2,134
(330)	43,609	21,8045	2,074
(420) / (212)	45,914	22,953	1,974
(411)	46,958	23,479	1,933

Da die Einheitszelle, wie erwähnt, tetragonale Form aufweist, gilt folgende Formel:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 \cdot l^2}} \quad (14)$$

Hier bezeichnet d wiederum den Netzebenenabstand, a und c die Gitterkonstanten der Einheitszelle und h , k sowie l die Miller'schen Indizes der Gitterebenen.

Die Berechnung der Gitterkonstanten wird nun anhand der Ebenen (420) und (212) gezeigt, die beide einen Netzebenenabstand von 1,974 Å aufweisen. Wenn die Berechnung korrekt durchgeführt wird, so muss als Ergebnis für alle sonstigen doppelt indizierten Peaks durch Einsetzen der berechneten Gitterkonstanten derselbe Wert für den Netzebenenabstand d herauskommen. Dies dient der Kontrolle.

Setzt man in Gl. 14 die Ebene (420) ein, so lässt sich die Gitterkonstante a mit 8,83 Å berechnen. Wird nun Gl. 14 durch Umformen auf die Form

$$c = \sqrt{\frac{a^2 \cdot d^2 \cdot l^2}{a^2 - d^2 \cdot h^2 - d^2 \cdot k^2}} \quad (15)$$

gebracht, so ergibt sich für die auf Basis der Ebene (212) berechnete Gitterkonstante c der Wert 4,558 Å.

Zur Kontrolle der berechneten Gitterkonstanten wird das Ergebnis mittels Gl. 14 mit den Ebenen (410) bzw. (112) überprüft, die laut Tab. 4.8 beide einen Netzebenenabstand von 2,134 Å aufweisen sollen.

$$d_{(410)} = \frac{8,83}{\sqrt{4^2 + 1^2 + 0^2}} = 2,142 \text{ Å}$$

$$d_{(112)} = \frac{8,83}{\sqrt{1^2 + 1^2 + \left(\frac{8,83}{4,558}\right)^2 \cdot 2^2}} = 2,141 \text{ Å}$$

Es ist deutlich zu sehen, dass bis auf eine geringe Abweichung die Netzebenenabstände ident und die beiden Gitterebenen somit äquivalent sind.

Zusätzlich wurde die Gitterkonstante des Eisen – Chrom – Mischkristalls aus den XRD – Messungen bestimmt. Für kubische Kristalle gilt:

$$a = d \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (14)$$

Wie den Abb. 4.64 – 4.75 entnommen werden kann, ist die Fe-Cr – Matrix durch folgende 3 Peaks in den Diffraktogrammen, die in Tab. 4.9 (Material IT11) angeführt sind, eindeutig definiert:

Tab. 4.9: Gitterebenen und Netzebenenabstand des Fe-Cr – Mischkristalls, Material IT11

Indizierung	2θ [°]	θ [°]	Netzebenenabstand [Å]
(110)	44,495	22,2475	2,03455
(200)	64,621	32,3105	1,44114
(211)	81,879	40,9395	1,17556

Daraus lässt sich nun der Gitterparameter berechnen:

$$a_{(110)} = 2,03455 \cdot \sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2} = 2,03455 \cdot \sqrt{2} = 2,87729 \text{ Å}$$

$$a_{(200)} = 1,44114 \cdot \sqrt{2^2 + 0^2 + 0^2} = 1,44114 \cdot \sqrt{4} = 2,88228 \text{ Å}$$

$$a_{(211)} = 1,17556 \cdot \sqrt{2^2 + 1^2 + 1^2} = 1,17556 \cdot \sqrt{6} = 2,87952 \text{ Å}$$

Gemittelt ergibt sich somit für das Material IT11 eine Gitterkonstante von 2,87970 Å.

Die aus den (200) – Ebenen berechnete Gitterkonstante ist etwas höher als die der (110)- bzw. (211) – Ebenen. Dies ist auf die Position gelöster Atome in der Elementarzelle zurückzuführen. Es kann somit gefolgert werden, dass sich das Element Mo bevorzugt in den (200) – Gitterebenen einlagert und aufgrund seines hohen Atomdurchmessers das Gitter aufweitet.

5. Diskussion

In diesem Kapitel wird auf die Unterschiede der untersuchten Materialien hinsichtlich ihren Eigenschaften nach isothermer Glühung bei 800 °C eingegangen. Weiters wird ihr Verhalten während kontinuierlicher Aufheizung beleuchtet sowie der mikrostrukturelle Aufbau der untersuchten Werkstoffe diskutiert. Zusätzlich werden die Einflüsse der Legierungselemente und des Herstellprozesses besprochen.

5.1 Unterschiede nach isothermer Glühung im Ofen bei 800 °C

5.1.1 Unterschiede der gebildeten Sigma – Phase in Morphologie und Menge

Das folgende Kapitel befasst sich mit den materialspezifischen Unterschieden der Plansee – Materialien bezüglich Menge der gebildeten Sigma – Phase sowie ihrer Morphologie.

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen lieferten drei deutlich unterscheidbare Gefügebestandteile. Zum einen wiesen alle Plansee – Materialien hell sowie dunkel erscheinende Matrixbereiche (Fe-Cr – Mischkristall) auf und zusätzlich wurden, abhängig von der Glühdauer, entsprechende Mengen an Sigma – Phase gefunden. Die jeweiligen Mengenanteile an Sigma – Phase wurden bildanalytisch ausgewertet und in einem Diagramm in Abhängigkeit der Glühdauer grafisch dargestellt. Dabei zeigte sich, dass das Material IT11 nach einer Glühdauer von 1000h bei 800 °C die geringste Neigung zur Sigma – Phasen – Bildung aufwies, gefolgt vom Material IT14 und dem Material IT12. Weiters fiel auf, dass bis zu Glühzeiten von ca. 120h das Material IT14 mehr Sigma – Phase gebildet hatte als das Material IT12 und das Material IT11. Erst bei längeren Glühzeiten bildete das Material IT12 den höchsten Mengenanteil an Sigma – Phase aus.

Aufgrund qualitativer Mikrohärtmessungen wurde die Vermutung angestellt, dass die dunklen Matrixbereiche aufgrund ihrer höheren Härte deutlich feinkörniger sein müssten als die helleren Bereiche der Fe-Cr – Matrix. Durch die höhere Korngrenzendichte stauen sich Versetzungen bei plastischer Verformung vermehrt an den Korngrenzen auf und erhöhen so die Festigkeit des Materiales [17]. Das Vorhandensein feinkörniger Matrixbereiche wurde durch EBSD – Messungen (Kap. 5.1.3) bestätigt. Entsprechend Erkenntnissen aus der Literatur [8] fördert ein feines Korn wegen der höheren Korngrenzendichte die Sigma – Phasen – Bildung. Somit müsste das Material IT14 eine deutlich höhere Tendenz zur Sigma – Phasen – Bildung aufweisen als die Materialien IT11 und IT12. Im Fall von IT11 trifft diese

Annahme im Gegensatz zum Material IT12 auch zu. Grund dafür könnte sein, dass über die große Zahl der Korngrenzen die Diffusion der benötigten Elemente (Cr und Mo) beschleunigt ablaufen könnte. Eine mögliche Erklärung, warum IT12 trotz geringerem feinkörnigen Gefügeanteil am stärksten zur Sigma – Phasen – Bildung neigt, ist, dass der feinkörnige Gefügeanteil zwar die Diffusion der sigmaphasenbildenden Elemente beschleunigt, allerdings zum Sigma – Phasen – Wachstum auch genügend Keime mit guter Wachstumsfähigkeit vorhanden sein müssen. Diesen Keime bilden sich laut Sauthoff et.al [18] an Gitterfehlern wie Poren, Karbiden oder Großwinkelkorngrenzen, da hier das Gitter lockerer aufgebaut ist. Dies würde erklären, warum IT14 zwar bis zu einer Glühzeit von 100h die höchste Sigma – Phasen – Wachstumsrate aufweist, diese dann aber stark abfällt (zuwenig Wachstumsplätze, sprich Großwinkelkorngrenzen und Poren). Im Gegensatz dazu ist die Wachstumsrate des Materials IT12 auch nach längeren Glühzeiten noch entsprechend hoch und dies korreliert mit der Tatsache, dass IT12, wie mittels Rasterelektronenmikroskop festgestellt wurde, mit Abstand den höchsten Porenanteil der untersuchten Werkstoffe aufweist. Laut Fa. Plansee SE wurden unterschiedliche Pulverfraktionen für die Herstellung der Materialien IT11 / IT14 bzw. IT12 verwendet und somit dürfte der erhöhte Porenanteil auf den Herstellprozess zurückzuführen sein (siehe Kap. 5.5). Da das Material IT12 trotz geringstem Anteil an feinkörniger Matrix nach 1000h Glühdauer bei weitem den größten Anteil an Sigma – Phase ausgebildet hat, kann gefolgert werden, dass Poren speziell nach längerer Glühdauer (> 120h) einen größeren Einfluss auf die Sigma – Phasen – Ausscheidung verglichen mit dem Anteil an feinkörniger Fe-Cr – Matrix besitzen.

Die bildanalytische Bestimmung des Mengenanteils der Sigma – Phase auf Basis der elektrolytisch geätzten Schlitze zeigte bei allen Plansee – Materialien qualitativ gleiche Ergebnisse wie die bildanalytische Auswertung der REM – Aufnahmen. Jedoch ergaben die elektrolytisch geätzten Schlitze für jede Material / Glühdauer – Kombination höhere Werte für den Mengenanteil, was auf das Ausbrechen der Sigma – Phase aus der Schliffoberfläche bzw. den schlechteren Kontrast der Sigma – Phase im Lichtmikroskop verglichen mit dem Kontrast im REM zurückzuführen ist. Quantitativ korrekte Ergebnisse lieferten die REM – Untersuchungen.

In Tab.5.1. sind die gefundenen Erkenntnisse aus den lichtmikroskopischen und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen in Bezug auf die Sigma – Phasen – Bildung zusammengefasst:

Tab. 5.1: Zusammenfassung Ergebnisse LIM1 und REM

	IT11	IT12	IT14
Anteil feinkörniger Matrixbereiche	••	•	•••
Tendenz zur Sigma – Phasen – Bildung	unter 120h: •	••	•••
	über 120h: ••	•••	•
Porenanteil	•	•••	•

Die gefundenen Erkenntnisse bezüglich des Starts der Sigma – Phasen – Umwandlung während isothermer Glühung im Ofen bei 800 °C sollten im Dilatometer bestätigt werden. Aus diesem Grund wurden mehrere isotherme Glühungen im Dilatometer durchgeführt (bis ca. 70h). Doch diese Messkurven lieferten keine Hinweise auf erfolgte Sigma – Phasen – Bildung, obwohl im Rasterelektronenmikroskop bereits nach 10h Glühdauer Sigma – Phase nachgewiesen werden konnte. Vermutlich war der gebildete Sigma – Phasen – Anteil (1 – 2 Vol%) zu gering, um als deutlicher Peak in den Messkurven aufzuscheinen.

Ob die Ausscheidung der Sigma – Phase, wie aufgrund der 10h – Glühversuche vermutet, tatsächlich zu einer Kontraktion des Materiales und somit zu einer Entstehung von Thermospannungen im Interkonnektor führt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mit Sicherheit geklärt werden. Dazu wären weiterführende Versuche mit längeren Haltezeiten als 10h bei 800 °C notwendig. Empfohlene Haltezeiten liegen zwischen 100h und 168h.

5.1.2 Unterschiede in der Gitterorientierung der Sigma – Phase

Im folgenden Kapitel wird näher auf die bevorzugten Orientierungen der gebildeten Sigma – Phase eingegangen.

Durch XRD – Untersuchungen wurde festgestellt, dass sich bei allen Plansee – Materialien zu Beginn der Sigma – Phasen – Ausscheidung die gleichen Orientierungen der Sigma – Phasen – Einheitszelle ausbilden. Es sind dies die Orientierungen (410) / (112), (330), (420) / (212) sowie (411). Weiters zeigten sich beim Material IT11 und IT12 nach längeren Glühzeiten (bei IT11 nach 1000h, bei IT12 bereits nach 168h) einige zusätzliche Peaks höherer Indizierung, wie beispielsweise (550), (503) und (720). Die gefundenen Peaks stimmen sehr gut mit Ergebnissen aus

der Literatur überein [19]. Die Intensitäten der Peaks sind am höchsten, wenn sie niedrig indiziert sind. Dies ist jedoch auf die Beugungsbedingungen zurückzuführen.

5.1.3 Unterschiede in der Gefügeausbildung

In diesem Abschnitt wird auf Unterschiede in der Gefügeausbildung der Plansee – Materialien (exemplarisch gezeigt am Material IT11) gegenüber dem Wettbewerbsmaterial Crofer22APU eingegangen.

Um die aufgrund der lichtmikroskopischen Untersuchungen getroffenen Annahmen bezüglich des Vorhandenseins fein- und grobkörniger Matrixbereiche in den Plansee – Materialien zu bestätigen, wurden EBSD – Messungen an geglähten Proben (Glühdauer 10h) im Bereich einer Sigma – Phasen – Ausscheidung durchgeführt. Zur Optimierung der EBSD – Messungen wurden als Kristalldaten in der Auswertesoftware des Rasterelektronenmikroskops die in Kap. 4.6 ermittelten Gitterparameter verwendet.

Wie erwartet, wurden in den EBSD – Aufnahmen Sigma – Phasen – Bereiche sowie sehr feinkörnige und im Gegensatz dazu grobkörnige Matrixbereiche identifiziert. Um Aussagen über das Ausmaß des Orientierungsunterschiedes zwischen kubischer Matrix und tetragonaler Sigma – Phase tätigen zu können, wurde zusätzlich eine 5° – Kornorientierungskorrektur angewandt und deren Einfluss auf die EBSD – Messungen festgehalten. Es zeigte sich, dass die gefundene Sigma – Phase im Bereich der feinkörnigen Matrix einen geringeren Orientierungsunterschied zur Fe-Cr – Matrix aufwies als die Sigma – Phasen – Bereiche in der Nähe von größeren Körnern. Dies stimmt mit der in Kap. 5.1.1 geäußerten Vermutung überein, dass innerhalb der feinkörnigen Matrix zwar die Diffusion der sigmaphasenbildenden Legierungselemente Cr, Mo sowie Ti aufgrund der hohen Anzahl an Korngrenzen beschleunigt abläuft und somit die Umwandlung der kubischen Fe-Cr – Matrix in die tetragonale Sigma – Phase erleichtert wird, allerdings gleichzeitig das Wachstum der gebildeten Sigma – Phasen – Ausscheidungen durch das Fehlen größerer Gitterfehler (Korngrenzen, Poren) erschwert wird.

Um Hinweise auf die Ursachen des Auftretens dieser feinkörnigen Matrixbereiche zu erhalten, wurden Untersuchungen auf der 3DAP durchgeführt. Die dabei erzielten Ergebnisse werden in Kap. 5.3 diskutiert.

Zieht man nun einen Vergleich bezüglich der Kornstruktur sowie -orientierung zwischen den Plansee – Materialien und dem Wettbewerbsmaterial Crofer22APU, so sind deutliche Unterschiede feststellbar. Während beim Material IT11 die besprochenen grob- bzw. feinkörnigen Matrixbereiche (mit regelloser Orientierung)

sowie eine Sigma – Phasen – Ausscheidung zu sehen sind, zeigt das Material Crofer22APU eine sehr homogene Kornstruktur mit statistisch regelloser Textur.

5.2 Unterschiede nach kontinuierlicher Aufheizung auf 1200 °C

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Dilatometer- sowie der DSC – Messungen diskutiert und deren Aussagekraft bezogen auf den Beginn der Sigma – Phasen – Ausscheidung bewertet. Weiters werden die untersuchten Materialien miteinander verglichen.

Die DSC – Kurven aller Plansee – Materialien zeigten einen Peak bei ca. 550 °C, welcher eindeutig der magnetischen Umwandlung des Eisens zugeordnet werden konnte sowie einen sehr schwach ausgeprägten und aus diesem Grund schwer zu deutenden Peak im Temperaturbereich von 1150 – 1170 °C. Dieser Peak könnte der Sigma – Phasen – Umwandlung zuzuordnen sein. Auch die durchgeführten Dilatometermessungen zeigten dieses Verhalten, wobei in diesem Fall die Peaks im fraglichen Temperaturbereich von 1150 – 1170 °C noch schwächer ausgeprägt waren. Nachdem im Rasterelektronenmikroskop Fotos (Phasenkontrast) der Dilatometerproben aufgenommen wurden, stellte sich heraus, dass die Peaks im Temperaturbereich zwischen 1150 – 1170 °C entweder auf Messartefakte zurückzuführen waren oder, falls die Peaks tatsächlich den Start der Sigma – Phasen – Umwandlung beschrieben, die Sigma – Phase zu diesem Zeitpunkt in zu geringem Mengenanteil bzw. in zu geringer Größe auftrat, als dass sie im Rasterelektronenmikroskop mit vernünftiger Vergrößerung (500x – 1000x) identifiziert werden konnte. Da die Diffusionskoeffizienten der Legierungselemente bei Temperaturen um 1200 °C bereits sehr groß sind und die Sigma – Phase laut Phasendiagramm über 800 °C thermodynamisch instabil ist, könnte sich die gebildete Sigma – Phase bei weiterer Aufheizung schnell wieder auflösen.

5.3 Unterschiede im nanostrukturellen Aufbau des Gefüges

Dieser Abschnitt behandelt die Unterschiede der Plansee – Materialien verglichen mit dem Wettbewerbsmaterials Crofer22APU in Bezug auf ihren nanostrukturellen Aufbau. Die Messergebnisse wurden mit Hilfe einer 3DAP ermittelt.

Es wird angenommen, dass es sich bei den diskutierten Sauerstoffverbindungen um komplexe Komplexe Oxide (Information aus firmeninternen Untersuchungen von Plansee SE) mit 5 – 10 nm Größe handelt (Granate sind Metall – Sauerstoff –

Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen). Zusätzlich wurde noch eine Verbindung mit 6 Sauerstoffatomen in die Überlegungen miteinbezogen ($Y_2Al_2O_6$). Weiters wäre es möglich, dass der gelöste Sauerstoff mit den Elementen Fe und Cr Oxide gebildet haben könnte. Übereinstimmung der berechneten Peaks dieser chemischen Verbindungen mit den gemessenen Peaks der Massenspektren wurde für jeden Peak separat überprüft.

Tab. 5.5 zeigt die Gegenüberstellung des Masse-zu-Ladungs – Verhältnisses der überprüften chemischen Verbindungen mit den gemessenen Peaks des Massenspektrums des Materials IT11:

Tab. 5.2: Auswertung des Massenspektrums exemplarisch am Beispiel des Materials IT11

Peak gemessen [u/e]	Peak berechnet [u/e]	Übereinstimmung
21,50	21,45	Fe ₃ O ₄ (11+)
25,47	25,45 25,44 25,42	Y ₂ Ti ₂ O ₇ (15+) YAlTi ₂ O ₇ (13+) Y ₂ O ₃ (9+)
29,47	29,43	YAlTi ₂ O ₇ (11+)
29,64	29,63 29,61 29,67 29,71 29,60	Y (3+) YAlTi ₂ O ₇ (11+) Y ₂ Ti ₂ O ₇ (13+) YAlTi ₂ O ₇ (11+) Cr ₂ O ₃ (5+)
30,95		Keine Übereinstimmung gefunden
31,48	31,47	Cu (2+)
31,97	31,80 31,97 31,98 32,00 32,14	Y ₂ Ti ₂ O ₇ (12+) Y ₂ Ti ₂ O ₇ (12+) YAlTi ₂ O ₇ (10+) Fe ₂ O ₃ (5+) Y ₂ Ti ₂ O ₇ (12+)
32,47	32,37 32,46 32,40 32,47 32,48	YAlTi ₂ O ₇ (10+) Cu (2+) Fe ₂ O ₃ (5+) Y ₂ Ti ₂ O ₇ (12+) Al ₂ Ti ₂ O ₇ (8+)
32,97	32,88 32,98 32,98	Y ₂ Al ₂ O ₆ (10+) Y ₂ Al ₂ O ₆ (10+) Al ₂ Ti ₂ O ₇ (8+)
33,98		Keine Übereinstimmung gefunden
34,48		Keine Übereinstimmung gefunden
52,00	51,97 – 52,17 52,00 52,00	Al ₂ Ti ₂ O ₇ (5+) (Isotope) Cr ₂ O ₃ (3+) Fe ₂ O ₃ (3+)
52,47	52,37	Al ₂ Ti ₂ O ₇ (5+)

53,00	53,00	Cr ₂ O ₃ (3+) Fe ₂ O ₃ (3+)
53,36	53,33	Fe ₂ O ₃ (3+)
54,00	53,97 53,63 – 53,96 54,00 53,94	YAlTi ₂ O ₇ (6+) YAlTi ₂ O ₇ (6+) (Isotope) Fe ₂ O ₃ (3+) Fe (1+)
54,50	54,62	Y ₂ Al ₂ O ₆ (6+)
55,00	55,10 54,53 – 55,24	Y ₂ Ti ₂ O ₇ (7+) Y ₂ Ti ₂ O ₇ (7+) (Isotope)
55,50		Keine Übereinstimmung gefunden
56,00	55,93	Fe (1+)
56,46	56,45	Y ₂ O ₃ (4+)
57,00	56,93	Fe (1+)
57,98	58,00 57,93	Fe ₃ O ₄ (4+) Fe (1+)

Die Auswertung gestaltete sich als sehr kompliziert, da bei chemischen Verbindungen (speziell bei komplexer Stöchiometrie) nicht nur die Isotopenhäufigkeiten der beteiligten Atomsorten sondern auch alle möglichen auftretenden Kombinationen der Isotope innerhalb der Verbindung untereinander berücksichtigt werden mussten. Aus diesem Grund sind bei einigen der untersuchten Sauerstoffverbindungen die errechneten Peaks als Bereiche angegeben.

Wie man sieht, lieferten die yttriumhaltigen Verbindungen die besten Übereinstimmungen mit den gemessenen Peaks. Dies stimmte mit der Verteilung des Elementes Yttrium im untersuchten Probenvolumen überein. Yttrium kam stark angereicht an den Stellen erhöhter Sauerstoffkonzentration vor. Dies war vor allem deshalb der Fall, da Yttrium nur als chemische Verbindung Y₂O₃ dem Ausgangspulver zugegeben wurde. Ein großer Teil dieses Yttriumoxids dürfte sich allerdings in Verbindung mit Al und Ti zu den erwähnten komplexen Oxiden umgewandelt haben. Als wahrscheinlich auftretende Sauerstoffverbindungen wurden YAlTi₂O₇, Y₂Ti₂O₇ sowie Y₂Al₂O₆ identifiziert. Zusätzlich war das Auftreten von Al₂Ti₂O₇ sowie Fe₂O₃, Cr₂O₃ und natürlich von Y₂O₃ in seiner ursprünglichen Zusammensetzung anzunehmen. Bis auf einige Ausnahmen wiesen alle untersuchten Verbindungen

einen Gehalt an Ti auf, was erklärt, warum der Gehalt der komplexen Oxide im Material IT12 nur ca. 50% des Gehalts im Material IT11 ausmachte. Da im Material IT12 Ti in weit geringeren Mengen als in IT11 vorkommt, bildeten sich weniger titanreiche Verbindungen.

Weiters liegt die Vermutung nahe, dass diese fein verteilten, sehr kleinen Oxidpartikel einen deutlichen Einfluss auf den Anteil der in Kap. 5.1 diskutierten feinkörnigen Matrixbereiche haben, indem sie die Korngrenzen festhalten und somit am Wandern hindern. Es ist anzunehmen, dass auch die thermische Beständigkeit dieser sauerstoffreichen Verbindungen vergleichbar mit der des Yttriumoxids ist und sie Verbindungen somit bis zu Temperaturen weit über der Glüh Temperatur von 800 °C beständig bleiben. Um diese Theorie zu bestätigen, müsste das Material IT14 ebenfalls mit der 3DAP untersucht werden. Dabei sollte ein noch höherer Anteil an den diskutierten Sauerstoffverbindungen gemessen werden können, da IT14 den größten Anteil an feinkörniger Matrix aufweist. Wäre dies der Fall, so müssten noch andere, bisher nicht identifizierte Sauerstoffverbindungen in den Materialien auftreten, da der Ti – Gehalt des Materials IT14 identisch mit dem des Materials IT11 ist.

5.4 Einfluss der Legierungselemente

Da der Cr – Gehalt (laut nasschemischer Analyse) der untersuchten Plansee – Werkstoffe annähernd gleich ist, können die in Kap. 5.1 beschriebenen Unterschiede der Materialien IT11, IT12 und IT14 in Bezug auf ihre Neigung zur Sigma – Phasen – Bildung nicht auf dieses Legierungselement zurückzuführen sein. Der Cr – Gehalt des Wettbewerbsmaterials Crofer22APU ist allerdings deutlich niedriger (ca. 22 Mass% anstatt 25 – 26 Mass%) und aus diesem Grund bildet sich im Material Crofer22APU keine Sigma – Phase innerhalb des gewählten Messzeitraumes (1000h) aus.

Da alle Plansee – Werkstoffe den gleichen Mo – Gehalt aufweisen, kann das in Kap. 5.1 diskutierte unterschiedliche Verhalten der Materialien nach isothermer Glühung bei 800 °C nicht auf das Legierungselement Mo zurückgeführt werden. Durch Herabsetzen des Mo – Gehaltes von ca. 2 Mass% auf etwa 1,3 Mass% wäre die Sigma – Phase nur mehr bis etwa 750 °C stabil und es würde bei der typischen Arbeitstemperatur der Brennstoffzelle (800 °C) zu keiner Sigma – Phasen – Ausscheidung mehr kommen (vgl. Abb. 3.6).

Der Mn – Gehalt des Materials IT11 ist deutlich geringer als der der Materialien IT12, IT14 sowie Crofer22APU. Da Mn die Sigma – Phasen – Bildung leicht beschleunigt

[7,16], hat dieses Legierungselement einen gewissen Einfluss auf das Ausscheidungsverhalten der Sigma – Phase in den untersuchten Materialien.

Entsprechend Erkenntnissen aus der Literatur beschleunigt Ti die Sigma – Phasen – Bildung unterhalb eines Gehaltes von 1,5 At% [9]. Darüber wird die Sigma – Phasen – Ausscheidung gehemmt. Den größten beschleunigenden Effekt hat Ti bei einem Gehalt von 0,3 At%, was in etwa dem Gehalt an Ti in den Materialien IT11 und IT14 entspricht [9]. Dieses Legierungselement beeinflusst somit mit hoher Sicherheit die Ausscheidungskinetik der Sigma – Phase in den untersuchten Werkstoffen.

Um den leicht unterschiedlichen Gehalt an Kohlenstoff in den Plansee – Werkstoffen sowie im Wettbewerbsmaterial Crofer22APU zu bewerten, kann Gl. 12 [7] verwendet werden. Wendet man diese Formel auf die in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe an, so stellt man fest, dass der vorliegende Kohlenstoff in allen Materialien in zu geringer Menge vorhanden ist, um einen relevanten Einfluss auf die Sigma – Phasen – Bildung auszuüben. Dies zeigt Tab. 5.6:

	Cr – Gehalt laut nasschemischer Analyse [Mass%]	Effektiver Cr – Gehalt entsprechend Gl. 12 [Mass%]
IT11	25,35	25,30
IT12	26,05	25,98
IT14	25,55	25,49
Crofer22APU	22,35	22,29

Da der Einfluss des Stickstoffs vergleichbar mit dem Einfluss des Kohlenstoffs ist, wird auch dieses Element keinen nennenswerten Einfluss auf das Verhalten der untersuchten Materialien während einer isothermen Glühung ausüben.

Fasst man die Einflüsse der Legierungselemente zusammen, so wird die Sigma – Phasen – Ausscheidung im Material IT14 entsprechend Erkenntnissen aus der Literatur aufgrund der vergleichsweise hohen Gehalte an Ti und Mn am deutlichsten beschleunigt, gefolgt vom Material IT11 (viel Ti) und dem Material IT12 (viel Mn). Da diese Legierungselemente ihre größte Wirkung zu Beginn des Ausscheidungsvorganges entfalten, bestätigt dies die hohe Neigung des Materials IT14 zur Sigma – Phasen – Bildung nach kurzen Glühzeiten. Ob bei den in dieser Arbeit untersuchten Materialien Mn oder Ti einen größeren Einfluss auf die

Ausscheidungskinetik der Sigma – Phase ausübt, kann ohne weitere Untersuchungen bzw. betrachtete Materialvarianten nicht mit Sicherheit gesagt werden.

5.5 Einfluss des Herstellprozesses

Es wurde zur Herstellung des Materials IT12 eine andere Pulverfraktion als bei den Materialien IT11 bzw. IT14 verwendet. Dies dürfte sich beträchtlich auf die Mengenanteile der Sigma – Phase auswirken. Für das Material IT12 wurde im Gegensatz zu den Materialien IT11 und IT14 keine Mindestpartikelgröße vorgeschrieben. Dies könnte ein Grund für den hohen Porenanteil des Materials IT12 sein. Diese Hypothese kann jedoch ohne entsprechende Daten bezüglich Korngrößenverteilungen in den pulverförmigen Ausgangsstoffen nicht bestätigt werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Unterschiede der Plansee – Materialien bezüglich ihrer Neigung zur Sigma – Phasen – Bildung sind in erster Linie auf ihre unterschiedliche Kornstruktur bzw. auf die verwendeten Pulverfraktionen bei der Herstellung zurückzuführen. Um zu überprüfen, inwiefern sich die Materialien IT11, IT12 und IT14 im Rohzustand in ihrer Kornstruktur (Korngröße bzw. Anteil fein- und grobkörniger Bereiche) quantitativ unterscheiden, wären EBSD – Messungen über große Bereiche der Materialien vonnöten. Diese Untersuchungsergebnisse müssten anschließend mit den lichtmikroskopischen Aufnahmen verglichen werden und daraus Erkenntnisse über den Einfluss der unterschiedlichen Korngrößenfraktionen auf die Sigma – Phasen – Bildung abgeleitet werden.

Das Material IT11 bildet den geringsten Anteil an Sigma – Phase aus, gefolgt vom Material IT14 und dem Material IT12 (höherer Pulverfeinanteil bei der Herstellung verwendet). Langzeitglühungen an den Materialien IT14 und IT12 (3000h – 5000h) zur Überprüfung der getroffenen Annahmen bezüglich des Einflusses der Matrixkornstruktur werden empfohlen. Zusätzlich zeigt die entstehende Sigma – Phase beim Material IT12 eine andere Morphologie. Die Reihung der Materialien bezüglich der Sigma – Phasen – Bildung widerspricht früheren Untersuchungen an diesen Materialien, jedoch wurden damals andere Herstellparameter verwendet. Der Startzeitpunkt der Sigma – Phasen – Umwandlung bei einer Glühung bei 800 °C konnte nicht exakt festgestellt werden, muss aber unter 10h liegen und wird auf einen Zeitraum zwischen 6h und 8h geschätzt.

Durch XRD – Messungen kann das Entstehen der Sigma – Phase sehr anschaulich durch die Erhöhung der Intensität einzelner Peaks in den Diffraktogrammen dargestellt und bereits sehr geringe Anteile an Sigma – Phase qualitativ nachgewiesen werden. Außerdem können die Gitterparameter mit hoher Genauigkeit berechnet werden und diese Daten für die Optimierung der EBSD – Messungen verwendet werden, wie dies in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurde. Die Gitterparameter sind minimal größer als Literaturwerte für eine technisch reine FeCr – Sigma – Phase bzw. einen technisch reinen FeCr – Mischkristall, was durch das Vorhandensein von Molybdän erklärt wird, welches einen größeren Atomradius als die Elemente Fe und Cr besitzt und so das Gitter etwas verzerrt.

Die 3DAP liefert sehr gute Ergebnisse über den nanostrukturellen Aufbau der untersuchten Werkstoffe im Rohzustand. Es sind deutlich 5 – 10 nm große yttrium-, titan-, aluminium- und sauerstoffhaltige Ausscheidungen (vermutlich Granat-

verbindungen) in den Plansee – Materialien festzustellen, die sich mit hoher Wahrscheinlichkeit aus dem zugegebenen Yttriumoxid bilden. Für genauere Aussagen müssten allerdings weitere Messungen (auch an geglühten Proben) durchgeführt werden. Das Wettbewerbsmaterial Crofer22APU zeigt einen sehr homogenen nanostrukturellen Aufbau ohne identifizierbare Ausscheidungen. In diesem Fall müsste nur das Vorhandensein von Vanadium überprüft werden, obwohl dieses aufgrund des sehr geringen Gehaltes keinen nennenswerten Einfluss auf die Eigenschaften des Werkstoffes zeigen dürfte. Vanadium dürfte eine Verunreinigung aufgrund des Herstellprozesses sein.

Der Anteil an Sigma – Phase nach einer Glühdauer von 3000h (IT11) beträgt etwa 11% und ist somit mit Sicherheit nicht kritisch für die Bauteilfestigkeit, da die aus den untersuchten Materialien hergestellten Interkonnektoren keine bewegten Bauteile sind. Andere Werkstoffvarianten wie beispielsweise Keramiken sind weit spröder als die Materialien der Fa. Plansee mit einem Anteil von 11% Sigma – Phase.

Der gemessene Anteil an Sigma – Phase führt mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht zur Verarmung der Matrix an Cr unter ein für die Korrosionsbeständigkeit kritisches Niveau.

Um weitere Aussagen über die Eignung der untersuchten Werkstoffe als Interkonnektoren in SOFC's tätigen zu können, werden Messungen der Wärmeleitfähigkeit empfohlen.

- [1] Handbook of Fuel Cells, Band 1-4, Wiley Verlag, 2003
- [2] Homepage des Forschungszentrums Jülich, www.fz-juelich.de/ief/ief-3/Brennstoffzellen/
- [3] M.K. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington, G.D.W. Smith: Atom Probe Field Ion Microscopy, Annual joint meeting of the Electron Microscopy Society of America and the Microbeam Analysis Society, 1986
- [4] S. Nana, M.B. Cortie: Retardation of Intermetallic Phase Formation in Experimental Superferritic Stainless Steels, Metallurgical and Materials Transaction, 1996, Vol. 27, Issue 9, p 2436-2444
- [5] B.F.O. Costa, S.M. Dubiel: On the Influence of Tin on the Formation of the σ – Phase in the Fe – Cr – System, Physica status solidi. A, 1993, vol.139, n1, pp.83-94.
- [6] F.B. Wanders, S.W. Vorster, H. Pollak: The influence of temperatur on σ – phase formation and the resulting hardening in Fe – Cr – Mo – Alloys, Hyperfine Interactions 120/121 (1999), p. 751-755
- [7] F.J. Shortsleeve, M.E. Nicholson: Transformations in Ferritic Chromium Steels between 595 und 815°C, Trans. Am. Soc. Met, 1951
- [8] B.F.O. Costa, G. LeCaer: Mechanically induced phase transformations of the sigma phase of nanograined and of coarse-grained near-equiatomic FeCr alloys, Journal of Alloys and Compounds, 2006, Volume 424, Issues 1-2, p. 131-140
- [9] A. Blachowski, J. Cieslak, S.M. Dubiel, J. Zukowski: Effect of titanium on the kinetics of the σ – phase formation in a small grain Fe-Cr alloy, Journal of Alloys and Compounds, 2000, No. 308, p. 189-192
- [10] P.M. Vasilyuk, L. I. Butenko: Russ. Metall., 1989, No.1, p. 157-160
- [11] K. Premachandra, M.B. Cortie, R.H. Eric: Mater. Sci. Technol.,1992, No. 8., p. 437-42
- [12] J.-M. Joubert: Crystal chemistry and Calphad modeling of the σ – Phase, Progress in Materials Science, Volume 53, 2008, Issue 3, Pages 528-583

- [13] W. A. Johnson, R. F. Mehl, Reaction Kinetics in processes of nucleation and growth, Transactions of American Institute of Mining and Metallurgical Engineers (Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.), 135, 1939, S. 416–458
- [14] Raynor, Rivlin: Fe-Mo-X-Systems, Int. Metals Review, 1984, Vol. 29, No. 5
- [15] Sluiter, Esfarjani, Kawazoe: Site occupation in the Fe-Cr σ – Phase, Physical Review Letters, 1995, Volume 75, Issue 17, pp.3142-3145
- [16] Premachandra, Cortie, Eric: Effect of stabilising elements on formation of σ – Phase in experimental ferritic stainless steels containing 39% Cr, Materials science and technology, 1992, vol.8, n5, pp.437-442
- [17] Gottstein: Grundlagen der Metallkunde p.243-250
- [18] G. Sauthoff, W. Speller: Kinetics of σ – Phase precipitation in Fe-Cr-Si – Alloys, Zeitschrift Metallkunde Bd. 72 (1981) H.7, p. 457 – 468
- [19] P.G. Ng, E. Clarke, C.A. Khoo, G. Fournalis: Microstructural evolution during aging of novel superferritic stainless steel produced by the HIP process, Materials science and technology, 2006, vol. 22, n7, pp. 852-858
- [20] J. Houserova, M. Friak, M. Sob, J. Vrest'al: Ab initio calculations of lattice stability of σ -phase and phase diagram in the Cr-Fe system, Computational Materials Science 25 (2002), p. 562-569
- [21] G. Kunschert, mündliche Referenz, Plansee SE
- [22] G. Kunschert, Andreas Venskutonis: Investigation of Breakaway Oxidation of Thin Film Interconnect materials Automotive materials SOFC Applications, pre-published

