

Strukturbildungsprozesse von Eisenbasislegierungen beim heißisostatischen Pressen

Dissertation

zur

Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieurin

der

Fakultät für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von

M. Sc. Anna Klara Rottstegge
aus Coesfeld

Bochum 2017

Dissertation eingereicht am: 12.06.2017

Tag der mündlichen Prüfung: 24.07.2017

Erster Referent: Prof. Dr.-Ing. Werner Theisen

Zweiter Referent: Prof. Dr.-Ing. Christoph Broeckmann

ISBN: 978-3-943063-24-0

© 2017

Eigenverlag des Lehrstuhls Werkstofftechnik
der Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150
44801 Bochum

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichnung und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften. Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z. B. DIN, VDI, VDE) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für die Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.

Das vorliegende Buch wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autor, Herausgeber und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl Werkstofftechnik (Institut für Werkstoffe) der Fakultät Maschinenbau an der Ruhr-Universität Bochum.

Ich bedanke mich bei Prof. Dr.-Ing. Werner Theisen für die Möglichkeit an seinem Lehrstuhl zu arbeiten und zu promovieren sowie für die fachliche Unterstützung bei der Ausarbeitung der Dissertation und die Übernahme des Erstreferats. Zudem danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Christoph Broeckmann für die Übernahme des Koreferats und den fachlichen Austausch.

Auch bei Dr.-Ing. Stephan Huth und Prof. Dr.-Ing. Sebastian Weber möchte ich mich für die stetige Bereitschaft zu fachlichen Diskussionen und die Einbringung neuer Themen und Fragestellungen bedanken, die diese Arbeit erst zu dem gemacht haben was sie heute ist. Herr Dr.-Ing. Fabian Pöhl danke ich für die Unterstützung und konstruktive Kritik während der Ausarbeitung des Manuskriptes und die anschließende Durchsicht. Für die unermüdliche, technisch versierte und auch mal kreative Hilfe bei der Aufstellung, Wartung und Instandhaltung der von mir betreuten Versuchsanlagen danke ich ganz besonders Herr Christian Gramann und Herr Achim Lahn, ohne deren Unterstützung die Ergebnisse in dieser Arbeit nicht zustande gekommen wären. Auch bei meiner ehemaligen Kollegin Frau Prof. Dr.-Ing Laís Mujica Roncery sei an dieser Stelle herzlich für die Zusammenarbeit an der HIP-Anlage gedankt.

Mein besonderer Dank gilt auch meinen studentischen Hilfskräften, Herr Frederic van gen Hassend, Herr Julian Krell, Herr Daniel Jäckel, Herr Beytullah Öztürk und Herr Simon Schäffer für ihren Einsatz, ihre Zuverlässigkeit sowie das große Durchhaltevermögen bei zum Teil auch sehr kniffligen und arbeitsaufwendigen Aufgabenstellungen. Ebenfalls danke ich den technischen Angestellten des Lehrstuhls Werkstofftechnik und des Instituts für Werkstoffe für die Hilfe bei Durchführung und Auswertung von Experimenten sowie der Unterstützung der Studierenden, die bei mir eine wissenschaftliche Arbeit geschrieben haben. Im Einzelnen danke ich Frau Cornelia Hasenfratz, Frau Co-

rinna Rademacher, Frau Claudia Brügge, Frau Cornelia Strieso, Herr Udo Föckeler, Herr Dipl.-Ing. (FH) Klaus Bambauer, Herrn Peter Borowiak, Herr Mike Bendert, Herr Christopher Maus, Herr Norbert Lindner und Herr Dietmar Rose.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei allen Master-, Bachelor- und Semesterarbeitern, die jeder für sich größere oder kleinere Beiträge zum Gelingen der während meiner Forschungszeit durchgeführten Experimente und erstellten Veröffentlichungen geleistet haben: Frau Elvan Kulak, Frau Fatemeh Abbasi, Herr Nils Wulbieter, Herr Sven Wauschkuhn, Herr Jonas Bielefeld, Herr Maximilian Eschenauer, Herr Musafa Cevik, Herr Emre Kavlak, Herr Mirco Pinarello, Herr Emre Mumcu, Herr Sinan Sürgit, Herr Daniel Sickelmann, Herr Erinc Mürsel, Herr Marcel Sander und Herr Kevin Janoviak.

Im Rahmen meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin durfte ich das Projekt „In-situ-Karbidbildung in Werkzeugstählen durch Festkörperreaktionen unter hohem Druck“ (Förderkennzeichen: HU 1882/1-1) bearbeiten. Ich bedanke mich für die finanzielle Förderung des Projektes bei der deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG).

Schon im Bachelor wurde meine Begeisterung für Werkstoffe, speziell die Pulvermetallurgie, geweckt. Das verdanke ich vor allem Herr Prof. em. Dr.-Ing. Hans Berns, Herr Prof. PhD Eduard Hryha und der Betreuerin, die zur besten Bürokollegin wurde, Dr.-Ing. Kathrin Lefor. Des Weiteren bedanke ich mich bei allen Kollegen und Kolleginnen des Lehrstuhls Werkstofftechnik für nun insgesamt neun Jahre voller anregender Diskussionen, gegenseitiger Unterstützung und gemeinsamen Feiern.

Abschließend möchte ich mich noch ausdrücklich bei meiner Familie und ganz besonders bei meinem Mann Paul für den Rückhalt und die bedingungslose Unterstützung bedanken.

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	V
1 Einleitung	1
1.1 Wissenschaftliche und technologische Einordnung	1
2 Grundlagen	7
2.1 Einfluss des Druckes auf die Phasenstabilität von Eisenbasiswerkstoffen	7
2.2 Methoden der Schnellkühlung in der HIP	19
2.3 Wärmeleitung und Wärmeübertragung während der Gasabschreckung .	21
2.4 Wärmeübergangskoeffizienten und $t_{8/5}$ -Zeiten beim URQ	25
2.5 Anwendungsfelder für das heißisostatische Pressen	28
2.5.1 Stahl und Gusseisen	29
2.5.2 Metallmatrix Verbundwerkstoffe	33
2.5.3 Leichtmetalle	34
2.5.4 Nickelbasislegierungen	35
2.6 Diffusionslegieren	37
2.7 Stickstoff als Legierungselement	41
2.8 Spezifischer Widerstand als Indikator für Phasenumwandlungen	42
2.9 Folgerungen, Ziel und Weg	44
3 Experimentelle Methoden	47
3.1 Versuchsreihen	48

3.1.1	Phasengleichgewicht unter Druck bei hoher Temperatur	48
3.1.2	Austenitzerfall unter Druck	50
3.1.3	Neubildung von Hartphasen unter Druck	52
3.1.4	Praxisnahe Untersuchungen	55
3.2	Verwendete Werkstoffe und Probenherstellung	57
3.3	Wärmebehandlung	64
3.3.1	Heißisostatisches Pressen	64
3.3.2	Umluftofen und Dilatometer	64
3.4	Widerstandsmessung	65
3.5	Magnetinduktive Messung der Ferritanteile	66
3.6	Karbidextraktion	66
3.7	Thermodynamische Berechnungen	67
3.8	Röntgendiffraktometrie	68
3.9	Bildgebende Verfahren	69
3.9.1	Lichtmikroskopie	69
3.9.2	Rasterelektronenmikroskopie	69
3.9.3	Quantitative Bildanalyse	70
3.10	Mechanische Eigenschaften	71
3.10.1	Härtemessung	71
3.10.2	Kerbschlagbiegeversuche	71
3.10.3	Zugversuche	71
4	Ergebnisse	73
4.1	Phasengleichgewicht unter Druck bei hoher Temperatur	74
4.1.1	Phasengleichgewicht von Ferrit und Austenit am Beispiel Warm- arbeitsstahl	74
4.1.2	Phasenanteile im Duplexstahl	75
4.1.3	Karbide im Phasengleichgewicht	76
4.2	Austenitzerfall unter Druck	77

4.2.1	Isotherme Perlitbildung am Beispiel des X40CrMoV5-1	77
4.2.2	Kontinuierliche Umwandlung am Beispiel von 100V1 und CP2M	79
4.3	Neubildung von Hartphasen unter Druck	81
4.3.1	In situ Karbidbildung	81
4.3.2	In situ Nitridbildung	83
4.4	Praxisnahe Untersuchungen	86
4.4.1	Härten in der HIP	86
4.4.2	Anlassverhalten nach Härten in der HIP	87
4.4.3	Kombination von Wärmebehandlung und Verdichtung	88
5	Diskussion	91
5.1	Abschreckgeschwindigkeit und Härten in der HIP-Anlage	92
5.2	Strukturbildungsprozesse in der heißisostatischen Presse	95
5.2.1	Druckeinfluss auf Gleichgewichtstemperaturen	95
5.2.2	Druckeinfluss auf Phasenumwandlungen	99
5.2.3	In situ Karbidbildung unter Druck	109
5.3	Schlussfolgerungen für die Anwendung	118
5.3.1	Anwendung der in situ Karbidbildung	118
5.3.2	Anwendung des Diffusionslegierens mit Siliziumnitrid	119
5.3.3	Härten in der HIP-Anlage und das Härte-Anlassverhalten	124
5.3.4	Verdichten und Austenitisieren mit einer Haltetemperatur	128
6	Zusammenfassung	131
7	Ausblick	133
A	Tabellen	135
B	Bildanhang	149
	Literaturverzeichnis	213

Nomenklatur

Symbole

A	Grundfläche	$[\text{mm}^2]$
A_{C1b}	Beginn des Dreiphasenraums $\alpha + \gamma + \text{Karbonid}$	$[\text{°C}]$
A_{C1e}	Ende des Dreiphasenraums $\alpha + \gamma + \text{Karbonid}$	$[\text{°C}]$
c_p	spezifische Wärmekapazität	$[\text{J}/\text{kgK}]$
D	Diffusionskoeffizient	$[\text{m}^2/\text{s}]$
D_0	Diffusionskonstante	$[\text{m}^2/\text{s}]$
d	Gitterabstand	$[\text{nm}]$
E	Energie	$[\text{J}]$
E	Elastizitätsmodul	$[\text{GPa}]$
ΔG	freie Reaktionsenthalpie	$[\text{J}]$
ΔG^0	Standard-Bildungsenthalpie	$[\text{J}]$
ΔG^*	kritische Keimbildungsarbeit	$[\text{J}]$
ΔG^{st}	durch hydrostatischen Druck auf ein System ausgeübte Energie	$[\text{J}]$
H	Enthalpie	$[\text{J}]$
ΔH	Reaktionsenthalpie	$[\text{J}]$

I	elektrische Stromstärke	[A]
L_{ch}	charakteristische Länge	[mm]
M	molare Masse	[kg/mol]
M_{S}	Martensitstarttemperatur	[°C]
M_{F}	Martensitfinishtemperatur	[°C]
n	Stoffmenge	[mol]
p	Druck	[Pa]
Q	Wärme	[J]
Q	Aktivierungsenergie	[J/mol]
q	Enthalpieänderung pro Masseneinheit	[J/g]
$\dot{q}$	Wärmestromdichte	[W/m ²]
R	elektrischer Widerstand	[Ω]
R	ideale Gaskonstante	[J/mol · K]
R_{m}	Zugfestigkeit	[MPa]
$R_{\text{p0,2}}$	Streckgrenze	[MPa]
R_{Z}	mittlere Rauhtiefe	[μm]
r	Radius	[m]
T	Temperatur	[°C]
T_{S}	Schmelztemperatur	[°C]
T_0	Gleichgewichtstemperatur	[°C]
t	Zeit	[s]
U	elektrische Spannung	[V]
U	innere Energie	[J]
V	Volumen	[mm ³]
V_{m}	molares Volumen	[mm ³ /mol]
ΔV	Aktivierungsvolumen	[nm ³]
W	(Kerbschlag-)Arbeit	[J]
w	Geschwindigkeit	[m/s]

x	Ortskoordinate	[mm]
α	Wärmeübergangskoeffizient	[W/m ² K]
α_l	Ausdehnungskoeffizient	[K ⁻¹]
γ	Oberflächenenergie	[J/m ²]
ε	Dehnung	[%]
λ	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient	[W/Km]
μ	dynamische Viskosität	[Pa · s]
ν	kinematische Viskosität	[m ² /s]
ρ	Dichte	[g/cm ³]
ρ	spezifischer Widerstand	[Ω · mm ² /m]
Θ	Beugungswinkel	[°]
Ω	Atomares Volumen	[nm ³]

Phasen

α	Ferrit
δ	Delta-Ferrit
ε	hdp-Eisen
γ	Austenit
σ	Sigma-Phase
χ	Chi-Phase
MX	Monokarbid/-nitrid

Abkürzungen

At.-%	Atom-%
ADI	Austempered Ductile Iron
	Bainitische Sphärogusslegierung
DIN	Deutsches Institut für Normung

DTA	Differential Thermal Analysis Differenzial-Thermoanalyse
EBSD	Electron backscatter diffraction Rückstreuelektronenbeugung
EDX	Electron-dispersive X-Ray diffraction
HIP	Heißisostatisches Pressen
HSS	High Speed Steel Schnellarbeitsstahl
HV	Härte nach Vickers
ISE	Indentation Size Effect
KAS	Kaltarbeitsstahl
kfz	Kubisch-flächenzentriert
krz	Kubisch-raumzentriert
LiMi	Lichtmikroskop(ie)
LWT	Lehrstuhl für Werkstofftechnik
Ma.-%	Masse-%
MMC	Metal-Matrix Composites Metall-Matrix Verbundwerkstoffe
PM	Pulvermetallurgie/pulvermetallurgisch
PREN	Pitting Resistance Equivalent Number Wirksamkeit gegen Lochkorrosion
RA	Restaustenit
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RT	Raumtemperatur
RUB	Ruhr-Universität Bochum
$t_{8/5}$	Abkühldauer zwischen 800 und 500 °C
$t_{10/7}$	Abkühldauer zwischen 1000 und 700 °C
URC	Uniform Rapid Cooling

URQ	Ultra Rapid Quenching
U ² RQ	Uniform Ultra Rapid Quenching
WAS	Warmarbeitsstahl
WB	Wärmebehandlung/wärmebehandelt
XRD	X-Ray diffraction
ZTU-Diagramm	Zeit-Temperatur-Umwandlungs Diagramm

Kapitel 1

Einleitung

1.1. Wissenschaftliche und technologische Einordnung

Das heißisostatische Pressen (HIP) ist ein Verfahren, bei dem metallische oder keramische Bauteile durch gleichzeitige Beaufschlagung mit Druck und Temperatur ohne Erzeugung einer flüssigen Phase verdichtet oder verbunden werden. In der klassischen Pulvermetallurgie werden gepresste, pulverförmige Rohlinge durch druckloses Sintern zu Festkörpern verbunden. Beim klassischen Sintern verbleibt die Temperatur für einphasige Systeme bei rund $2/3$ der Solidustemperatur, bei mehrphasigen Systemen knapp unterhalb der Solidustemperatur der am niedrigsten schmelzenden Komponente [1]. Über Diffusionsprozesse bilden sich Verbindungen zwischen den Pulverkörnern aus, die mit steigender Haltezeit wachsen, sodass die Porosität zwischen den Pulverkörnern sinkt. Beim drucklosen Sintern verbleibt jedoch eine Restporosität, wenn der Prozess nicht zusätzlich mit flüssiger Phase unterstützt wird. Um ohne Flüssigphasenbildung eine vollständige Verdichtung bis zur theoretischen Dichte zu erreichen, muss zusätzlich mit einer Druckbeaufschlagung gearbeitet werden. Zusätzlich zum Verdichtungsmechanismus der Diffusion finden beim heißisostatischen Pressen die Mechanismen plastisches

Fließen und Kriechen statt [2, 3]. In einer HIP-Anlage wird also die Kombination aus Druck und Temperatur genutzt, um vollständig verdichtete Bauteile aus pulverförmigem Rohmaterial herzustellen. Dazu wird das Pulver in Kapseln gefüllt, welche anschließend evakuiert und gasdicht verschlossen werden, damit kein Restgas im Material verbleibt bzw. in das Material eindringt [4, 5].

Heute technisch verwendete HIP-Anlagen bieten Ofenräume von maximal 2 m im Durchmesser und einer maximalen Höhe von 4 m [6]. In einer HIP-Anlage können bis zu 3000 bar und 2200 °C erreicht werden. Das üblicherweise verwendete Prozessgas ist Argon. Ein typischer Temperatur-Zeitverlauf ist in Abbildung B.1 skizziert.

Das HIP-Verfahren wird genutzt, um Halbzeuge aus Werkzeugstahl herzustellen. Der auf diese Weise hergestellte Stahl weist ein besonders seigerungsarmes Gefüge mit homogener und feiner Karbidverteilung auf. Mit der HIP-Technologie werden auch Pulver auf einem festen Substrat aufgebracht, was Cladding genannt wird. Neben pulverförmigen Ausgangsmaterialien werden auch Schmelzmetallurgisch hergestellte Bauteile mit dem HIP-Verfahren nachverdichtet. Dies wird vor allem durchgeführt, wenn selbst geringste Anteile an Gussporosität die Gebrauchseigenschaften beträchtlich absenken, wie beispielsweise bei Turbinenschaufeln aus Nickelbasis-Superlegierungen. Das Nachverdichten mittels heißisostatischem Pressen bringt bei Gussteilen vor allem eine Steigerung der Dauerfestigkeit und der Kriechbeständigkeit. Ursprünglich wurde das Heißisostatische Pressen erfunden, um zwei Festkörper stoffschlüssig miteinander zu verbinden, ohne eine schmelzflüssige Phase zu erzeugen. Diese Anwendung spielt aber inzwischen kommerziell nur noch eine untergeordnete Rolle.

Das heißisostatische Pressen dient also der Verbesserung von Materialeigenschaften durch Verdichtung und Nutzbarmachung einer feinen Karbidverteilung nach dem Verdüsen eines Stahles. Das Verfahren wird jedoch selten genutzt, um gezielt die Mikrostruktur des Stahls über die Wärmebehandlung während des HIP-Prozesses einzustellen. Daher wurden Strukturbildungsprozesse, die in der heißisostatischen Presse geschehen, wissenschaftlich bisher selten beachtet.

Eine Ausnahme stellt die nachträgliche Bildung von Hartphasen während des HIP-

Prozesses dar, die seit den frühen 1990er-Jahren unter anderem am LWT erforscht wurde. Durch die hohe Beweglichkeit der interstitiellen Atome Kohlenstoff und Stickstoff können während des heißisostatischen Pressens Karbide und Nitride gebildet werden. Die Stickstofflöslichkeit in der drucklosen Stahlschmelze ist sehr gering und liegt legierungsabhängig zumeist unter 0,1 Ma.-% [7]. Über das Aufsticken von vorlegiertem Stahlpulver in Ammoniak kann der Stickstoffgehalt eines Chrom-Stahles auf bis zu 5,3 Ma.-% erhöht werden [8]. Während des heißisostatischen Pressens findet dann über Diffusionsvorgänge die gleichmäßige Verteilung des Stickstoffs und die Bildung von Nitriden statt. Ähnlich funktioniert der Prozess ebenfalls mit Kohlenstoff. Ein konventionelles Stahlpulver, welches mit FeTi-Partikeln sowie Graphit gemischt wird, bildet während des heißisostatischen Pressens, also in situ, Titankarbide aus [9].

Auch in anderen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass ein Stahlpulver durch Beimischung von Graphit nachträglich in der HIP-Anlage aufgekohlt werden kann [10]. HUTH und SEIFERT führten die Idee weiter, indem Stähle entwickelt und erprobt wurden, welche nur über das Verfahren der in situ Karbidbildung hergestellt werden können [11, 12].

Das besondere an diesem Verfahren ist, dass ein Stahl produziert werden kann, der zugleich einen hohen Korrosions- und hohen Verschleißwiderstand besitzt. Dies wird durch die Nutzung des Elementes Niob als Karbidbildner erreicht. Niobkarbide sind thermodynamisch stabiler als Chromkarbide und bilden sich somit bevorzugt. Dadurch verbleibt das gesamte Chrom in der Matrix und die Passivschicht für den Korrosionsschutz kann effizient gebildet werden. Die mit Niob gebildeten Monokarbide sind darüber hinaus besonders hart, was den Verschleißwiderstand fördert. Schmelzmetallurgisch oder über die konventionelle pulvermetallurgische Route sind diese Stähle nicht produzierbar.

Obwohl wichtige Strukturbildungsprozesse dabei schon während des heißisostatischen Pressens geschehen, müssen die Stähle der vorangehend beschriebenen Konzepte im Anschluss an die HIP-Behandlung noch einer weiteren Wärmebehandlung unterzogen werden. Dies ist notwendig, da die Abkühlung in konventionellen HIP-Anlagen sehr langsam abläuft und zum martensitischen Härten nicht ausreicht. Auch ein Abschre-

cken zur Vermeidung von Ausscheidungen nach dem Lösungsglühen, was bei hochlegierten nichtrostenden ferritischen, austenitischen oder ferritisch-austenitischen Güten die Schlussbehandlung von Halbzeugen darstellt, ist bisher in der HIP-Anlage nicht möglich.

Schwedische und japanische Hersteller entwickeln aktuell ein neuartiges Konzept zur Schnellkühlung innerhalb der HIP-Anlage [13, 14]. Die Abkühlung soll bis zu 3000 °C/min erreichen können [13]. Damit erscheint es möglich, in umwandlungsträgen Stählen durch Abkühlung in der HIP-Anlage die diffusionsabhängige Bildung von Ferrit und Perlit zu unterdrücken und ein martensitisches oder bainitisches Gefüge zu erhalten. Dies ist vereinzelt in Labor-HIP-Anlagen bei MASHL und LARKER bereits gelungen [15, 16].

Wirtschaftlich und im Hinblick auf die Ressourceneffizienz ist die Nutzung der Schnellabschreckung in der HIP-Anlage sehr vorteilhaft. Die Auslastung einer HIP-Anlage kann deutlich erhöht werden, wenn durch die schnelle Abschreckung die Kühlzeit eingespart wird und mehr HIP-Behandlungen pro Zeiteinheit in einer Anlage durchgeführt werden können. Ist es dank der schnellen Abschreckung in der HIP-Anlage möglich eine Wärmebehandlung direkt in den HIP-Prozess zu integrieren, so kann der nachfolgende Wärmebehandlungsschritt komplett entfallen und sowohl Energie als auch Produktionszeit eingespart werden. Diese Möglichkeit soll in dieser Arbeit aus werkstoffwissenschaftlicher und technischer Sicht betrachtet werden. Neben der Abschreckgeschwindigkeit, die ausreichen muss, um das benötigte oder gewünschte Gefüge zu erhalten, wird auch untersucht, ob der Druck, der während des heißisostatischen Pressens aufgebracht wird, Auswirkungen auf das Stahlgefüge nach der integrierten Wärmebehandlung hat.

Ein Druckeinfluss auf das thermodynamische Gleichgewicht und die Umwandlungskinetik im Stahl wurde vor allem in den 1950er bis 1970er Jahren erforscht. In diesen Arbeiten lag der Druck im Bereich von einem bis mehreren GPa und wurde nicht über komprimiertes Gas, sondern zumeist mechanisch aufgebracht [17–19]. Es wurde gezeigt, dass sehr hohe Drücke die kfz-Phase, also den Austenit, stabilisieren [18]. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass hoher Druck während des Abschreckvorgangs die

perlitische und bainitische Umwandlung verzögert und somit die Einhärtbarkeit von Stählen erhöht. Da diese Ergebnisse an sehr viel höheren Drücken erzielt wurden und die Vergleichbarkeit des Spannungszustands nur unzureichend gegeben ist, besteht Forschungsbedarf im Druckbereich, der für die Anwendung in einer HIP-Anlage relevant ist.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1. Einfluss des Druckes auf die Phasenstabilität von Eisenbasiswerkstoffen

Neben der Temperatur hat auch der Druck einen Einfluss auf das Phasengleichgewicht der uns umgebenden Stoffe. In großer Höhe, beispielsweise auf dem Mount Everest, siedet Wasser schon bei 70 °C, da der Luftdruck nur noch rund 0,3 bar beträgt. Im Dampfkochtopf, bei einem Druck von 1,8 bar, erst bei 130 °C. Der thermodynamische Einfluss des Druckes spielt ebenfalls für Festkörper, und damit auch für Eisenbasislegierungen, eine Rolle. Jedoch fällt dieser Einfluss im Bereich technisch üblicher Prozesse, beispielsweise einer Abschreckung mit 20 bar, praktisch nicht ins Gewicht und ist deshalb für die meisten gängigen Werkstoffanwendungen nicht relevant. Bei atmosphärischem Druck wird die Existenz des α , γ und δ -Eisen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration von Kohlenstoff im Fe-C-Diagramm beschrieben. Wird jedoch der Druck als thermodynamische Größe im Bereich von mehreren GPa variiert, so zeigt sich, dass eine hexagonal dichtest gepackte ϵ -Phase des Eisens auftritt [17, 20]. Die Phasen des reinen Eisens in Abhängigkeit von Temperatur und Druck sind

in Bild B.2 aufgetragen. Die Steigung der Gleichgewichtslinie zweier Phasen kann über die Clausius-Clapeyronsche Gleichung beschrieben werden [21]:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right) = \frac{\Delta H}{\Delta V \cdot T} \quad (2.1)$$

Dabei sind ΔH = Enthalpieänderung bei Phasenänderung, ΔV = Volumenänderung bei einer Phasenänderung und p und T stehen für den Druck bzw. die Temperatur auf der Gleichgewichtslinie. Anhand dieser Gleichung wird deutlich, dass Phasenumwandlungen mit steigendem Druck in Richtung eines geringeren spezifischen Volumen stattfinden. Ein geringeres spezifisches Volumen ist jedoch nicht in jedem Fall gleichzusetzen mit einer dichteren Packung der Atome im Gitter.

Das thermodynamische Phasengleichgewicht im System Eisen-Kohlenstoff unter Druck bis 7 GPa (entspricht 7000 MPa) wurde 1960 von RADCLIFFE und aufbauend darauf 1963 von HILLIARD beschrieben [18]. Bild B.3 zeigt das in diesen Arbeiten erstellte Eisen-Kohlenstoff-Diagramm, welches über der Temperatur und dem Druck aufgetragen ist. Es ist zu erkennen, dass mit steigendem Druck die Umwandlungstemperatur zwischen α - und γ -Eisen zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Mit steigendem Druck wird also die γ -Phase, die das geringere spezifische Volumen besitzt, stabilisiert. Zusätzlich sinkt die A_1 -Temperatur mit steigendem Druck. Der Zerfall von γ -Fe zu 100 % Perlit wird von 727 °C bei atmosphärischem Druck auf 580 °C bei 6,5 GPa abgesenkt. Ebenso nimmt der Kohlenstoffgehalt bei eutektoider Zusammensetzung ab. Somit ist die Löslichkeit für Kohlenstoff im Ferrit umso niedriger, je höher der Druck ist. Bei einem Druck von 6,5 GPa liegt die eutektoider Zusammensetzung nur noch bei 0,17 Ma.-% Kohlenstoff.

1963 wurde von RADCLIFFE auch das Zusammenspiel zwischen Chrom als Ferritstabilisator und sehr hohem Druck als Austenitstabilisator untersucht. Chrom als Legierungselement wirkt ferritstabilisierend und schnürt das γ -Gebiet im Zustandsschaubild ein. Bei atmosphärischem Druck, ist die austenitische Phase nur bis rund 13 At.-% Chrom stabil. RADCLIFFE konnte zeigen, dass bei einem Druck von 4,2 GPa der Austenit auch bei mehr als 20 At.-% Chrom noch eine stabile Phase darstellt [22].

Im Jahr 1953 untersuchten PATEL und COHEN am MIT Boston den Einfluss äußerer Spannungen auf die Umwandlungskinetik von Austenit zu Martensit [23]. Zu dieser Zeit waren die Untersuchungen von RADCLIFFE und HILLIARD noch nicht veröffentlicht. PATEL und COHEN zeigten, dass isostatischer Druck die Martensitstarttemperatur (M_S) absenkt, während im uniaxialen Zug- und Druckversuch M_S erhöht wird. Dabei steigt M_S im uniaxialen Zugversuch stärker als im uniaxialen Druckversuch. Sowohl im Druck- als auch im Zugversuch liegen an der Probe Normal- und Schubspannungen an. Demzufolge sind reultierende Schub- und Zugspannungen immer umwandlungsfördernd, während Druckspannungen die Umwandlung hemmen. Da im einachsigen Druckversuch ebenfalls Schubspannungen im Bauteil auftreten, überwiegt der umwandlungsfördernde Term den umwandlungshemmenden. Unter isostatischem Druck gibt es nur umwandlungshemmende Anteile [23]. PATEL und COHEN rechnen die durch Spannungen zusätzlich aufzubringende oder frei werdende Energie aus und addieren diese zu der für die martensitische Umwandlung aufzubringende Energie. KAKESHITA und SHIMIZU stellen dies als mechanische Arbeit $W = \Delta G^s$ dar, die vom hydrostatischen Druck auf das System aufgebracht wird:

Die für die martensitische Umwandlung notwendige Energie wurde zuvor von ZEHNER beschrieben und berechnet [24, 25]. Die martensitische Reaktion beginnt nach ZEHNER immer bei Erreichen eines festen Wertes an freier Energie ΔG durch Unterkühlung unter die Gleichgewichtslinie. Der Term ΔG^s unterstützt die Umwandlung oder wirkt der Umwandlung entgegen [26]:

$$\Delta G^{a \rightarrow m}(M_S) = \Delta G^{a \rightarrow m}(M'_S) - \Delta G^s. \quad (2.2)$$

Dabei ist $\Delta G^{a \rightarrow m}(M_S)$ und $\Delta G^{a \rightarrow m}(M'_S)$ als Differenz der Gibbs' Energie zwischen Austenit und Martensit bei M_S und atmosphärischem Druck bzw. bei M'_S und hohem Druck definiert. Ist ΔG^s negativ bedeutet dies, dass sich die M_S -Temperatur nach unten verschiebt. Mit dieser Formel berechneten PATEL und COHEN für eine Fe-30%-Ni Legierung

eine Verschiebung von -5,7 K pro 103,4 MPa (=15000 psi) hydrostatischem Druck. Zum Vergleich zeigten Messungen mit einem Wert von -8,5 K pro 103,4 MPa an hydrostatischem Druck eine etwas höhere Verschiebung [23].

Anschaulich wird dies in Bild B. 4 dargestellt. Das bekannte $G(T)$ Diagramm wird ergänzt durch die unter Druck angehobenen Linien der freien Energie. Die Zunahme an freier Energie durch Druck $\varepsilon^n \cdot P$ ist im Austenit geringer als im Martensit, weil das atomare Volumen des Martensits größer ist als das atomare Volumen des Austenits. Würden beide gleich stark angehoben werden, bliebe M_S konstant. Diese Theorie steht im Einklang mit den Erkenntnissen von RADCLIFFE und HILLIARD, dass nämlich das gesamte Phasendiagramm durch den Druck verschoben wird, weil sich die freie Enthalpie der Phasen unter Druck ändert [27].

Die 1962 und 1963 veröffentlichten Untersuchungen von RADCLIFFE und SCHATZ bestätigen die Erkenntnis, dass hoher isostatischer Druck M_S absenkt [28, 29]. Diese Untersuchungen fanden an hochreinen Fe-C Legierungen im Bereich von 0,3 bis 1,23 Ma.-% Kohlenstoff statt. Die Martensitstarttemperatur wurde bei diesen Stählen unter einem Druck von 4,2 GPa um 150 bis 200 K abgesenkt. Dies entspricht also einer Absenkung von rund 5 K pro 100 MPa Druck. Dabei wurde beobachtet, dass bei Stählen mit relativ hohem C-Gehalt der Anteil an Restaustenit größer ist als unter atmosphärischem Druck.

Eine Gruppe um KAKESHITA beschäftigt sich seit den späten 1980ern äußerst intensiv mit der martensitischen Umwandlung an Stählen und Nichteisenmetallen [30, 31]. Sie erkannten früh, dass die diffusionslose Umwandlung durch äußere Einflüsse wie ein magnetisches Feld, aber auch Zugspannungen und isostatischen Druck, beeinflusst wird. KAKESHITA et al. haben den Ansatz von PATEL und COHEN aufgegriffen und Studien zur Beeinflussung von M_S durch hydrostatischen Druck durchgeführt [26, 27]. Bei der Berechnung nach PATEL und COHEN stießen sie auf deutliche Abweichungen zu neuen Messwerten, insbesondere bei hohen Drücken, woraufhin sie die mathematische Beschreibung überarbeiteten. Die Änderung des atomaren Volumens wurde bei PATEL

und COHEN nur als Funktion der Temperatur betrachtet. KAKESHITA et al. schlagen einen Zusammenhang vor, bei dem die Volumenänderung als Funktion von Temperatur und Druck eingeht:

$$(\Delta G^m - \Delta G^a) \text{ bei } M'_S - (\Delta G^m - \Delta G^a) \text{ bei } M_S = \int_0^P V^a(T, P') - V^m(T, P') dP'. \quad (2.3)$$

Durch den Abgleich mit Experimenten konnte gezeigt werden, dass mit diesem Zusammenhang die Verschiebung der M_S -Temperatur unter Druck noch genauer berechnet werden kann als mit der Methode von PATEL und COHEN. Für Legierungen, die über einen Invar-Effekt (sehr geringe Wärmeausdehnungen) verfügen, wurde die Formel von KAKESHITA et al. weiter angepasst, worauf an dieser Stelle aber nicht weiter eingegangen werden soll. In Bild B.5 ist dargestellt, dass die Martensitstarttemperatur für drei Fe-Ni Legierungen mit steigendem Druck absinkt, bei guter Übereinstimmung von Berechnung und Experiment. M_S sinkt mit steigendem Nickelgehalt pro aufgegebenen Druckeinheit stärker. Ein Effekt der Morphologieänderung des Martensites unter Druck konnte von KAKESHITA et al. im Rahmen zahlreicher Untersuchungen nicht festgestellt werden.

Die Verschiebung von M_S kann also eindeutig auf die unterschiedliche Zunahme der Gibbs'schen freien Enthalpie der austenitischen und der martensitischen Phase unter Druck zurückgeführt werden. Darüber hinaus kann die Verschiebung bei Kenntnis der spezifischen Volumina unter Temperatur und Druck sehr genau berechnet werden. Im Druckbereich unter 200 MPa liegt die Verschiebung von M_S in der Größenordnung von 10 K pro 100 MPa. Für ein Härten in der HIP-Anlage sind bezüglich der M_S -Temperatur also keine sehr großen Auswirkungen zu erwarten. Die meisten Experimente zur Verschiebung von M_S unter Druck wurden im Bereich oberhalb eines GPa durchgeführt. Bei der martensitischen Umwandlung handelt es sich um eine diffusionslose Umwandlung. Im Gegensatz dazu ist die Diffusion ein notwendiger Mechanismus bei der Umwandlung zu Perlit. Diese Tatsache und die damit verbundene Zeitabhängigkeit der Umwandlung führt dazu, dass diese Prozesse getrennt von der martensitischen Umwandlung betrach-

tet werden. Mit dem Druckeinfluss auf den Austenitzerfall zu Perlit oder Bainit haben sich einige Forschungsvorhaben beschäftigt, jedoch weniger umfassend, ohne mathematische Beschreibungen und bei Drücken weit oberhalb des in der HIP-Anlage möglichen Druckes durchgeführt.

Während der Erstellung der Phasendiagramme fand HILLIARD, dass Proben, die unter hohem Druck in das $\gamma + \alpha$ -Feld abgekühlt wurden, erst nach sehr langen Wartezeiten Ferrit ausgeschieden haben [18]. In der Diskussion dieser Veröffentlichung wurde vermutet, dass der Druck die Keimbildung des Ferrits unterdrückt. Mehrere Studien, die in den 1960er bis 1970er Jahren durchgeführt wurden, haben sich dieser Fragestellung angenommen [19, 28, 32–36]. Die erste Studie, die auch andere Gefügeumwandlungen als die martensitische Umwandlung unter sehr hohem Druck behandelte, wurde von JELLINGHAUS und FRIEDEWOLD am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf durchgeführt [19]. In der Zeit gab es keine Möglichkeit hohe Temperatur und Druck zeitgleich aufzubringen, sodass Proben mit M_s unterhalb von Raumtemperatur ausgewählt wurden. Die Proben wurden drucklos austenitisiert und bei Raumtemperatur in ein Druckgefäß überführt, in dem der Druck bei mittleren Temperaturen unter 350 °C über Petroleum oder Silikonöl auf die Probe übertragen wird. Über die Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes und der Magnetisierung wurden Rückschlüsse auf den Phasenzustand und das Umwandlungsverhalten getroffen. Diese Studie zeigt, dass die isotherme Umwandlung von Austenit zu Bainit durch mehrere GPa Druck bei einem Stahl mit 1,2 Ma.-% C und 3,8 Ma.-% Mn deutlich beeinflusst wird. Zum einen beginnt die Umwandlung umso später, je mehr Druck aufgegeben wird, zum anderen werden die höchsten Umwandlungsraten später erreicht. Die Autoren der Studie erklären die Verzögerung der Umwandlung damit, dass die bainitische Umwandlung eigentlich eine Volumenzunahme von 0,3 % verursacht. Der äußere Druck wirkt der Volumenzunahme entgegen und hemmt somit die Umwandlung. Im Umkehrschluss fanden die Autoren, dass eine Karbidausscheidung, die im Manganhartstahl eine Volumenabnahme von 0,05 % zu Folge hat, durch hohen äußeren Druck beschleunigt wird. Unklar bleibt laut den Autoren, ob ein Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffes durch den

Druck gegeben ist und diese ebenfalls eine Rolle für die Umwandlungsgeschwindigkeit spielt.

SCHMIDTMANN und MAY führten 1970 eine systematische Studie durch, in welcher die Umwandlungskinetik der Stähle 50CrV4 und Ck45 in sechs Druckstufen zwischen 624 MPa und 3,4 GPa mit atmosphärischem Druck verglichen wurde [34]. Sie fanden heraus, dass die perlitische und bainitische Umwandlung unter hohem Druck nicht nur zu späteren Zeiten sondern auch zu niedrigeren Temperaturen verschoben werden. Der Vergleich der sechs Druckbereiche zeigt, dass die Umwandlungen umso stärker verschoben werden, je mehr Druck aufgegeben wird. Beispielhaft ist dies in Bild B.6 dargestellt. Darüber hinaus hat die Verzögerung der Umwandlungen für niedrige und hohe Abschreckraten den selben Betrag. Die Autoren dieser Studie beschreiben, dass die Kohlenstoffdiffusion unter atmosphärischem Druck für die Umwandlung unlegierter und niedriglegierter Stähle geschwindigkeitsbestimmend ist. Da den Autoren kein Druckeinfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffes bekannt ist, schließen sie aus, dass die druckbedingte Änderung der Umwandlungskinetik auf den Einfluss des Druckes auf die Kohlenstoffdiffusion zurückzuführen ist. Sie schlussfolgern, dass die Umwandlungen verschoben werden, weil sich die kritische Keimgröße und das spezifische Volumen bei der Umwandlung unter Druck ändern. Die zeitliche Verschiebung der Umwandlung wird mit der Änderung des spezifischen Volumens in Verbindung gebracht, die Höhe der Perlitbildungstemperatur liegt niedriger aufgrund erhöhter Keimbildungsarbeit.

Sieben Jahre später veröffentlichen SCHMIDTMANN und GRAVE eine Studie, in der Umwandlungen in Stählen mit 0,45 Ma.-% Kohlenstoff und 0 bis 5 Ma.-% Chrom bei einem Druck von 2,5 GPa untersucht wurden. Sie schlussfolgern, dass bei unlegierten Stählen die Kohlenstoffdiffusion bei hohen Temperaturen und Drücken geschwindigkeitsbestimmend ist, während bei niedrigeren Temperaturen auch Gitterumwandlungsprozesse mitbestimmend sind [36]. Bei hohen Chromgehalten und hohen Temperaturen ist die Diffusionsfähigkeit der Chromatome geschwindigkeitsbestimmend. Die Morphologie der Gefüge, die in dieser Studie unter hohem Druck bei gleicher Temperaturführung entstanden sind, unterscheiden sich dabei deutlich von den Gefügen ohne Druckaufbringung.

Später wurde jedoch gezeigt, dass das Gefüge anders aussieht, weil die eutektoide Reaktion bei niedrigeren Kohlenstoffgehalten stattfindet. Wird dieser Effekt in die Betrachtung einbezogen, kann nicht von einer grundlegenden Änderung der Gefügemorphologie gesprochen werden [37].

NILAN fand ebenfalls die charakteristische Verschiebung der Umwandlungslinien im ZTU-Schaubild zu längeren Zeiten und niedrigeren Temperaturen [35]. Die Studien kommen übereinstimmend zu dem Schluss, dass ein Stahl unter hohem isostatischen Druck eine höhere Einhärbarkeit besitzt als unter atmosphärischem Druck. FUJITA erkannte, dass die Einflüsse des Druckes auf die perlitische und bainitische Umwandlung den Einflüssen einiger Legierungselemente auf die Verschiebung der Umwandlungslinien im ZTU-Diagramm gleichen [33].

Um diesen Zusammenhang zu verstehen, wird hier der Einfluss der Legierungselemente auf das ZTU-Verhalten rekapituliert. ZENER beschrieb 1945, dass die C-Form der Umwandlungslinie von Austenit zu Perlit im isothermen ZTU-Versuch ihren Ursprung im Zusammenspiel zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffes und der Keimbildungsrate des Perlits hat [24]. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Diffusionsgeschwindigkeit, die Triebkraft für die Keimbildung verringert sich jedoch. Die Triebkraft zur Umwandlung steigt nämlich mit sinkender Temperatur wegen des steigenden Abstands zur kritischen Umwandlungstemperatur (T_0). Das Optimum aus Triebkraft zur Keimbildung und Diffusionsgeschwindigkeit liegt an der Spitze der C-förmigen Umwandlungslinie. Diese Auffassung ist inzwischen zur allgemeinen Lehrmeinung geworden [38].

Darüber hinaus stellte ZENER eine These auf, warum die meisten Legierungselemente die C-förmigen Umwandlungslinien verschieben. Er teilte die Legierungselemente in starke Karbidbildner wie Chrom, Molybdän und Wolfram und in austenitstabilisierende Elemente wie Nickel und Mangan ein. Die starken Karbidbildner verzögern demnach die Perlitbildung durch das Besetzen präferierter Keimbildungsorte des Zementits. Ein Einbau der Legierungselemente in die Karbidphase (Fe_3C) würde eine Diffusion dieser Elemente voraussetzen, was die Umwandlung noch weitaus mehr verzögern würde. Es

bilden sich aber erste Keime der Karbide mit Legierungselementen, welche jedoch nicht die orthorombische Struktur des Fe_3C besitzen. Diese ersten Karbidkeime blockieren damit die günstigsten Keimbildungsorte auf den Korngrenzen und erschweren damit dem Fe_3C - und somit dem Perlit - das Wachstum.

Die austenitstabilisierenden Elemente verringern die Umwandlungstemperatur (T_0), sodass die C-förmigen Linien des Perlits und des Bainits zu tieferen Temperaturen verschoben werden. ZENER schlussfolgert, dass mit einer Verschiebung zu tieferen Temperaturen eine Verschiebung zu längeren Zeiten einhergeht. Die Effektivität Bainit zu längeren Umwandlungszeiten zu verschieben lässt sich korrelieren mit der austenitstabilisierenden Wirkung der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Mangan, Nickel und Kupfer [24]. Ein Einfluss der Legierungselemente auf die Ausscheidungskinetik über die Verschiebung von A_{c1} und A_{c3} ist auch von anderen nachgewiesen worden: KINSMAN und AARONSON zeigten, dass die ferritstabilisierenden Elemente Kobalt, Aluminium und Silizium die Ausscheidung von voreutektoidem Ferrit beschleunigen. Die Umwandlungslinie im ZTU-Diagramm wird zu früheren Zeiten und höheren Temperaturen verschoben [39].

Aufbauend darauf herrschte in der Wissenschaft lange die Meinung vor, dass analog zu den austenitstabilisierenden Legierungselementen die perlitische und bainitische Umwandlung allein durch die austenitstabilisierende Wirkung des Drucks verzögert werden. Neben NILAN beschrieb auch FUJITA, dass die Verschiebung der Umwandlungslinien durch Druck analog zur Wirkung der austenitstabilisierenden Legierungselemente sei [33, 35]. SUNDQUIST kommt in seiner Analyse über den Effekt von Legierungselementen und Druck auf die Perlitbildung zu der Einschätzung, dass die Verschiebung durch Legierungselemente und Druck rein auf die Veränderung des thermodynamischen Gleichgewichtes zurückzuführen sei [32]. SCHMIDTMANN, MAY, GRAVE und weitere stellen fest, dass der Druck ebenfalls über die Beeinflussung der Kohlenstoffdiffusion und der Keimbildung die Umwandlung von Austenit zu Perlit verzögert. Darüber hinaus beschreibt NILAN, dass die Multiplikation von Härtebarkeitsfaktoren wie Legierungselemente und Druck möglich sei [35].

Zwischen der Mitte der 1970er und der jüngsten Vergangenheit wurde die Forschung zum Druckeinfluss auf die Verschiebung von perlitischer und bainitischer Umwandlung nur sporadisch weiterverfolgt. Der Einfluss von Legierungselementen auf die Umwandlung von Austenit zu Perlit und zu untereutektoidem Ferrit als Vorstufe der perlitischen Umwandlung wird jedoch bis heute intensiv erforscht [40–45]. Der aktuelle Stand der Wissenschaft ist, dass die Diffusion der Substitutionselemente sehr wohl einen Einfluss auf die Umwandlungsgeschwindigkeit von Austenit zu Perlit besitzt. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Substitutionselemente bei typischen Umwandlungstemperaturen ist um $10^4 - 10^6$ niedriger als die Diffusionsgeschwindigkeit der interstitiellen Legierungselemente. Thermodynamisch gesehen müssten die Substitutionselemente jedoch diffundieren, damit ein Gleichgewicht erreicht werden kann. 2011 haben PANDIT und BHADESHIA das Perlitwachstum untersucht, indem sie ein Rechenmodell aufgestellt haben, dass Diffusion sowohl im Bulk als auch in der Grenzfläche der Umwandlungsfront unter Berücksichtigung der thermodynamischen Triebkräfte und der spezifischen Diffusionskoeffizienten berücksichtigt. Sie konnten zeigen, dass eine Diffusion der Substitutionselemente - sowohl der starken Karbidbildner als auch der austenistabilisierenden Elemente - stattfinden muss, damit ein lokales Gleichgewicht erreicht werden kann. Es wird deutlich, dass die Diffusion der Substitutionselemente innerhalb der Umwandlungsfront den entscheidenden Faktor für die Umwandlungsgeschwindigkeit darstellt [46, 47].

Da die Diffusion des Kohlenstoffes im binären System und die Diffusion der Substitutionselemente im ternären System die Umwandlungsrate kontrollieren, ist es wichtig den Druckeinfluss auf die Diffusivität der Legierungselemente zu betrachten. Unabhängig von den Druckeinflüssen auf die Gefügeumwandlung gibt es Studien zum Einfluss von Druck auf Diffusionsvorgänge [48]. Der Druck übt über das Aktivierungsvolumen ΔV Einfluss auf die Diffusivität aus. Das Aktivierungsvolumen stellt physikalisch gesehen die Vergrößerung des Volumens eines Systems dar, die geschieht während ein Atom einen Platzwechsel über einen Sattelpunkt vollzieht. Thermodynamisch ist das

Aktivierungsvolumen wie folgt definiert:

$$\Delta V = \left(\frac{d\Delta G}{dp} \right)_T . \quad (2.4)$$

Dabei ist ΔG das thermodynamische Aktivierungspotenzial. Die Aktivierungsenthalpie ΔH und die Aktivierungsenergie ΔE sind mit dem Aktivierungsvolumen über folgenden Term verbunden:

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V . \quad (2.5)$$

Das Produkt $p\Delta V$ ist für Festkörper im Bereich des atmosphärischen Druckes vernachlässigbar. Bei steigendem Druck gewinnt dieser Term jedoch rasch an Einfluss. Experimentell und theoretisch wurde gezeigt, dass das Aktivierungsvolumen für Selbstdiffusion und die Diffusion als Substitutionselement etwas geringer ist als das atomare Volumen Ω [48]. Für die Selbstdiffusion von Gold ist beispielsweise $\Delta V = 0,76 \Omega$. Funktioniert die Diffusion über einen Leerstellenmechanismus, so ist der Einfluss des Druckes auf das Aktivierungsvolumen und somit auf die Diffusionsgeschwindigkeit vergleichsweise groß. Bei der Diffusion interstitieller Elemente, beispielsweise C, N und O in α -Fe muss keine Leerstelle gebildet werden und der Volumenzuwachs während der Überschreitung eines Sattelpunktes ist sehr gering. Daher ist der Einfluss des Druckes auf die Diffusion interstitieller Elemente äußerst niedrig. Das Aktivierungsvolumen von C in α -Fe wird bei BOSMAN et. al zu -0,08 bis -0,02 Ω angegeben [49], das Aktivierungsvolumen von N in α -Fe zu rund 0,04 Ω [50]. Dabei muss jedoch angemerkt werden, dass die Untersuchungen bei Temperaturen um 250 K stattgefunden haben. COX und HOMAN fanden in einer Studie über den Druckeinfluss auf das Aktivierungsvolumen bei erhöhter Temperatur (bis etwa 1000 K) heraus, dass der Druckeinfluss auf die Kohlenstoffdiffusion in α -Fe ab 550 °C deutlich größer ist als bei Raumtemperatur [51].

BLANK und ESTRIN haben sich in einer 2014 erschienenen Monographie neben vielen anderen Aspekten den Themen Perlit- und Banitumwandlung unter Druck gewidmet [37]. Sie zeigen auf, dass viele der frühen Studien, beispielsweise von SCHMIDTMANN, HILLIARD oder RADCLIFFE nur quasi-hydrostatischen Druck nutzen und daher Diskrepanzen in den quantitativen Ergebnissen auftauchen. BLANK und ESTRIN selbst führten

Studien mit einer neuartigen Technik durch, bei der Silikonöl als Druckübertrager genutzt und bis auf 800 °C aufgeheizt werden kann. Es wurden Ni- oder CrNi-Stähle untersucht und Drücke zwischen 1 und 2 GPa aufgebracht.

Für die Umwandlung zeigten sie, dass der Druck unter sonst gleichen Bedingungen thermodynamisch die Ausscheidung von Zementit fördert, während die Ferritausscheidung thermodynamisch destabilisiert wird. Für die gekoppelte Ausscheidung von Ferrit und Zementit, also Perlit, führt der Druck zu einer Verschiebung der perlitischen Umwandlung zu längeren Zeiten, niedrigeren Temperaturen und einem insgesamt schmaleren Umwandlungsbereich. Die perlitische Umwandlung unter Druck dauert insgesamt länger und insbesondere der obere Temperaturbereich ist stärker von der Verschiebung betroffen. Der Perlit, der im unteren Temperaturregime erzeugt wurde, ist unter Druck deutlich feinstreifiger als bei gleicher Temperaturführung ohne Druck; im oberen Temperaturregime wird er unter Druck jedoch grobstreifiger als ohne Druck. Sie zeigten auch, dass die Cr-Ni-Stähle deutlich stärker auf den Druckeinfluss reagieren, also die Umwandlung deutlicher verzögert wird, als reine Ni-Stähle. BLANK und ESTRIN schlussfolgern, dass der elementare Grund für die Verzögerung der Umwandlung unter Druck im Bereich 1-2 GPa in der Verlangsamung der Diffusivität des Kohlenstoffes im Austenit ist. Auch die bainitische Umwandlung wurde untersucht. Einerseits wurde keine Änderung der Morphologie des Bainits festgestellt, andererseits wurde gezeigt, dass die bainitische Umwandlung noch stärker als die perlitische Umwandlung verzögert wird. Es kann zusammengefasst werden, dass die Umwandlungsrate von γ -Fe zu Perlit und Bainit immer von der Geschwindigkeit der Keimbildung und des Keimwachstums abhängt. Beide Prozesse sind wiederum abhängig von der thermodynamischen Triebkraft und der Diffusionsgeschwindigkeit sowohl der interstitiellen als auch der substituierten Atome. Sehr hoher isostatischer Druck beeinflusst sowohl die thermodynamische Triebkraft als auch die Diffusionsgeschwindigkeit substituerter und interstitieller Atome.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass zahlreiche Studien unter Drücken im Bereich von einem bis zu mehreren GPa und an zumeist niedrig legierten Stählen vorliegen.

Der Einfluss des mittleren Druckes, wie er in einer HIP-Anlage herrscht, ist bisher kaum betrachtet worden. Da das martensitische Härten in der HIP-Anlage im Fokus dieser Arbeit liegt wird im Folgenden der Druckeinfluss auf die Abschreckwirkung eines hochkomprimierten Gases betrachtet.

2.2. Methoden der Schnellkühlung in der HIP

Der Prozess des heißisostatischen Pressens endet, wenn eine vollständige Verdichtung auf hoher Temperatur erreicht wurde. Es folgt eine Abkühlung, welche im konventionellen Prozess nicht mehr zur Wertschöpfung beiträgt. Es ist also nicht nur aus werkstofftechnischer sondern auch aus wirtschaftlicher Sicht erstrebenswert, die Abkühlung zu beschleunigen, um die Wertschöpfung in der Anlage möglichst effizient zu nutzen. Ohne aktive Kühlung kann die Abkühlrate in großen Anlagen unter einem Kelvin pro Minute liegen, was zu Zyklendauern von mehr als dreißig Stunden führt. Daher unternehmen Hersteller dieser Anlagen schon seit mehreren Dekaden Anstrengungen, um Möglichkeiten zur schnelleren Abkühlung in der HIP-Anlage zu schaffen. Eine leicht umzusetzende Möglichkeit, die Kühlung zu unterstützen ist, mehrere Heizzonen einzuführen, um die natürliche Konvektion zu fördern. Dadurch verkürzt sich die Abkühlzeit jedoch nur geringfügig [5].

Eine weitere Möglichkeit besteht im Einbau eines Gebläses oder Ventilators in den Ofen, um dadurch eine erzwungene Konvektion zu erreichen. Die natürliche Konvektion führt dazu, dass heißeres Gas aufsteigt und kälteres Gas am Boden des Behälters verbleibt. Ein Ventilator am Boden sorgt für erhöhten Gasaustausch und beschleunigte Kühlung. Daraus resultiert eine Abkühlrate von mehreren Kelvin pro Minute, was jedoch immer noch zu langsamer Abkühlung und langen Zykluszeiten führt.

Ein anderer Weg die Prozesszeit zu verkürzen stellt das Entladen der HIP-Anlage im heißen Zustand dar [52]. Spezielle Öfen aus FeCrAl-Basis Heizleiterlegierung sind wie Molybdän bis 1400 °C verwendbar, haben aber eine deutlich höhere Oxidationsbeständigkeit und können somit bei hohen Temperaturen Luft ausgesetzt werden. Die Pro-

zesszeit des HIP-Zyklus verkürzt sich dadurch erheblich. Beim Ablassen des Gases vor dem Öffnen kühlt die Ladung der HIP-Anlage bereits. Dabei kann die Abkühlgeschwindigkeit jedoch nicht kontrolliert werden.

Ein wichtiger Durchbruch wurde erreicht, indem eine Umwälzpumpe und eine äußere Wärmesenke zur Unterstützung der Kühlung in der HIP-Anlage eingesetzt wurden. Die Nutzung dieser Hilfsmittel ermöglicht erstmals Abkühlraten von 40-100 K/min [53]. Dieses Prinzip wird unter dem Namen Ultra Rapid Cooling (URC) vermarktet. Damit wird vor allem erreicht, dass die Prozesszeit verkürzt werden kann, es ist aber auch für erste Werkstoffe technisch möglich einen oft noch nachfolgenden Teil der Wärmebehandlung in die HIP-Anlage zu integrieren [6]. Über die (mögliche) Anwendung des URC wird im Kapitel 2.5 ausführlicher berichtet.

Im Jahr 2014 wurde die neu entwickelte Methode des vom Hersteller benannten Ultra Rapid Quenching (URQ) veröffentlicht [14]. Die Abschreckung soll laut Hersteller Abschreckraten von 1000 K/min im Gas ermöglichen. Die Neuheit an dieser Methode ist die Integration der Wärmesenke in den Druckkessel. Das Gas legt so einen minimalen Weg zwischen Wärmesenke und abzukühlendem Probenmaterial zurück. Damit läge diese Methode bei einer vergleichbaren Abschreckwirkung wie eine sehr starke Druckgaskühlung im Vakuumofen oder ein Ölbad. Für die Abschreckung mittels URQ wird dabei ein Wärmeübergangskoeffizient von bis zu 1000 W/m²K vorausgesagt [54].

Auch eine Nachfolgemethode, das U²RQ wurde bereits vorgestellt, eine Realisierung dieser Methode ist aber bisher nicht bekannt [13].

Um genauer zu verstehen, warum die URQ-Abschreckung so schnell ist, und worin der Unterschied zur konventionellen Gasabschreckung liegt, muss der Hintergrund der Wärmeübertragung in gasförmigen Medien betrachtet werden. Dies wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

2.3. Wärmeleitung und Wärmeübertragung während der Gasabschreckung

Beim Härten muss die im Stahl vorhandene Wärmemenge rasch durch Wärmeleitung im Körper und durch Wärmeübertragung aus dem Körper heraus transportiert werden. Um die Wärmebehandlung innerhalb der HIP-Anlage mit hochkomprimiertem Gas als wenig erforschtes Abschreckmedium zu beschreiben, werden an dieser Stelle die Grundlagen der Wärmeübertragung behandelt.

Die Formulierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik von Rudolf CLAUSIUS aus dem Jahr 1850 besagt, dass bei einem Temperaturgradienten ein Wärmestrom von einem höheren zu einem niedrigeren Niveau fließt. Dabei ist der auf die Fläche bezogene Wärmestrom direkt proportional zum Temperaturgradienten. Dies wird im Fourierschen Wärmeleitsatz [55] mathematisch beschrieben:

$$\dot{q} = -\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \quad . \quad (2.6)$$

Dabei ist $\dot{q}$ = Wärmestromdichte in W/m^2 , λ = Wärmeleitfähigkeitskoeffizient in $\text{W}/(\text{mK})$, T = Temperatur in K und x = Ortskoordinate. Der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient λ beschreibt, wie schnell die Wärme innerhalb eines Stoffes transportiert wird. Sie hängt von der Art des Stoffes und der Temperatur ab. Gase besitzen eine Wärmeleitfähigkeit von unter $0.1 \text{ W}/(\text{mK})$, Flüssigkeiten liegen zwischen 0.1 und $1 \text{ W}/(\text{mK})$. Die höchsten Wärmeleitfähigkeiten von mehreren $100 \text{ W}/(\text{mK})$ erreichen Metalle wie Silber, Kupfer und Gold. Stähle liegen im Bereich unter $100 \text{ W}/(\text{mK})$, wobei niedrig legierte Stähle typischerweise eine höhere Wärmeleitfähigkeit besitzen als hochlegierte Stähle, da insbesondere durch substituierte Atome der Transport behindert wird [56]. Auf den Wärmetransport im Stahl soll hier aber nicht weiter eingegangen werden.

Die im Bauteil transportierte Wärmemenge muss anschließend über ein äußeres Medium (Fluid) abtransportiert werden. Zur Beschreibung des Wärmeübergangs zwischen Bauteil und Fluid eignet sich folgende Formel[57]:

$$\dot{q} = \alpha \cdot (T_F - T_B) \quad (2.7)$$

mit $\dot{q}$ = Wärmestromdichte; α = Wärmeübergangskoeffizient; T_F = Temperatur des Fluids; T_B = Temperatur des Bauteils.

Der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Bauteil und Fluid hängt sowohl von der Geometrie des Bauteils als auch von Art und Strömungsgeschwindigkeit des Fluides ab. Findet die Wärmeübertragung in zwei relativ zueinander ruhenden Körpern oder Medien statt, wird die Wärmeleitung genannt. Das Mitführen von Wärmeenergie durch ein strömendes Fluid wird als Konvektion bezeichnet. Wird die Strömung durch Dichteunterschiede im Fluid verursacht, wird von freier bzw. natürlicher Konvektion gesprochen. Wird die Strömung durch Pumpen, Gebläse oder ähnliches beeinflusst, spricht man von erzwungener Konvektion. Der Wärmeübergangskoeffizient liegt für erzwungene Konvektion um Zehnerpotenzen höher als für freie Konvektion. Grundsätzlich ist der Wärmeübergang in flüssigen Medien deutlich höher als in gasförmigen Medien, da die Wärmeleitfähigkeit in der Flüssigkeit deutlich höher ist. Neben der Konvektion ist auch Wärmestrahlung ein Mechanismus für den Wärmeübergang. Über die sogenannte schwarze Strahlung kann jedoch vergleichsweise wenig Wärme pro Zeiteinheit abgegeben werden.

Zur Beschreibung des konvektiven Wärmeübergangs zwischen einer festen Oberfläche und einem strömenden Fluid dient die dimensionslose Nusseltzahl (Wilhelm Nusselt, 1882-1957). Sie gibt das Verhältnis des durch Konvektion bedingten Wärmeübergangs zum Wärmeübergang bei reiner Wärmeleitung an:

$$\text{Nu} = \frac{\alpha \cdot L_{ch}}{\lambda_F} \quad . \quad (2.8)$$

Dabei sind α = Wärmeübergangskoeffizient, L_{ch} = charakteristische Länge und λ_F die Wärmeleitfähigkeit des Fluids. Die Nusseltzahl lässt sich ebenfalls über die Stoffwerte des Fluids beschreiben, die in die Reynolds- und Prandtlzahl eingehen. Das Verhältnis von kinematischer Viskosität zur Temperaturleitfähigkeit ist definiert als Prandtl-Zahl (Pr), das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitseigenschaften ist mit der Reynolds-Zahl (Re) gegeben. Den Zusammenhang zwischen Nusselt-, Prandtl- und Reynoldszahl

gibt Formel 2.9

$$\text{Nu} = m \cdot \text{Re}^a \cdot \text{Pr}^b \quad (2.9)$$

mit

$$\text{Re} = \frac{w_F \cdot L_{ch}}{\nu} \quad (2.10)$$

wobei w_F die Fludigeschwindigkeit, L_{ch} die charakteristische Länge und ν die kinematische Viskosität beschreibt, die über

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (2.11)$$

mit μ = dynamische Viskosität und ρ = Dichte des Stoffes berechnet werden kann.

Die Prandtl-Zahl ist definiert als:

$$\text{Pr} = \frac{\nu}{a} = \frac{\nu \cdot \rho \cdot c_p}{\lambda} \quad (2.12)$$

Dabei ist a die Temperaturleitfähigkeit und c_p die spezifische Wärmekapazität. Der Koeffizient m sowie die Exponenten a und b hängen vom Strömungszustand ab. Die Werte für laminar und turbulent überströmte Körper bei erzwungener Konvektion sind in Tabelle A.1 angegeben. Für die Berechnung der Nusseltzahl unter der Bedingung freier Konvektion wird anstelle der Prandtlzahl die Grashofzahl eingesetzt, bei durchströmten Rohren käme ein weiterer Geometrieterm hinzu. Auf beide Fälle wird in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen, da es sich bei der Abschreckung in der HIP-Anlage vorwiegend um erzwungene Konvektion und überströmte Vollkörper handelt.

Um die Abschreckung in der HIP-Anlage mit einer bekannten, technisch bereits häufig genutzten Abschreckmethode zu vergleichen ist die Gasabschreckung im Vakuumofen der naheliegendste Vergleichspartner. Daher werden die Unterschiede im Einfluss auf den Wärmeübergangskoeffizienten an dieser Stelle mathematisch verdeutlicht [56–58]. Unter der Annahme, dass es sich bei der Abschreckung jeweils um turbulent überströmte Körper handelt, gilt [59]:

$$\text{Nu} = 0,037 \cdot \text{Re}^{0,8} \cdot \text{Pr}^{0,42} \quad (2.13)$$

Mit Formel 2.8 ergibt sich:

$$\frac{\alpha_{Gas} \cdot L_{ch}}{\lambda_{Gas}} = 0,037 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,42} \quad (2.14)$$

Werden die Reynolds- und Prandtlzahl aus den Gleichungen 2.10 und 2.12 eingesetzt ergibt dies:

$$\frac{\alpha_{Gas} \cdot L_{ch}}{\lambda_{Gas}} = 0,037 \cdot \left(\frac{w \cdot L_{ch}}{\nu} \right)^{0,8} \cdot \left(\frac{\nu \cdot \rho \cdot c_p}{\lambda} \right)^{0,42} \quad (2.15)$$

was vereinfacht werden kann zu:

$$\alpha = 0,0037 \cdot L_{ch}^{-0,2} \cdot w^{0,8} \cdot \nu^{-0,38} \cdot \rho^{0,42} \cdot c_p^{0,42} \cdot \lambda^{0,58} \quad (2.16)$$

Nun kann das Verhältnis der Wärmeübergangskoeffizienten von HIP und Vakuumofen gebildet werden. Dabei handelt es sich um die Stoffwerte des abkühlenden Fluides, 1 kennzeichnet das Gas in der HIP-Anlage, 2 kennzeichnet Gas im Vakuumofen. Unter der Annahme, dass es sich um ein Bauteil der selben Länge handelt, kann der Koeffizient L_{ch} gekürzt werden und die Gleichung ergibt sich zu:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \left(\frac{w_1}{w_2} \right)^{0,8} \cdot \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right)^{0,38} \cdot \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \right)^{0,42} \cdot \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^{0,58} \cdot \left(\frac{c_{p1}}{c_{p2}} \right)^{0,42} \quad (2.17)$$

Die Geschwindigkeit des Gases beim Abschrecken in der HIP-Anlage wird laut Hersteller mit 0,1 m/s angegeben, während bei der konventionellen Gasabschreckung 15 m/s erreicht werden. Die Stoffdaten Dichte ρ , Viskosität ν , spezifische Wärmekapazität c_p und Wärmeleitfähigkeit λ von Argon können bis 100 MPa der Literatur entnommen werden und sind in den Abbildungen B.7-B.10 aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Viskosität bei niedrigen Drücken gering ist und mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Druck zunimmt. Die Wärmeleitfähigkeit verhält sich ebenso. Die Daten zu Viskosität und die Wärmeleitfähigkeit können [60] entnommen werden. Die Dichte steigt mit steigendem Druck und sinkender Temperatur an. Oberhalb von 100 MPa und bei 295 K hat Argon die Dichte von rund 1 g/cm³, was der Dichte von Wasser bei atmosphärischem Druck und Raumtemperatur entspricht. Die Daten entstammen Quelle [61]. Ebenfalls aus dieser Quelle entstammen die Daten zur spezifischen Wärmekapazität c_p . Dieser Wert sinkt mit steigender Temperatur.

Die Literaturwerte können nun in Gleichung 2.17 eingesetzt werden. Dazu wird das Argon im Vakuumofen mit atmosphärischem Druck also ca. 0,1 MPa und einer Temperatur von 30 °C angenommen. Das Argon in der HIP-Anlage wird unter Berücksichtigung der Datengrundlage vereinfachend mit 40 °C und 100 MPa angenommen.

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \left(\frac{0,1}{15}\right)^{0,8} \cdot \left(\frac{235,4}{710,2}\right)^{0,38} \cdot \left(\frac{0,97}{0,002}\right)^{0,42} \cdot \left(\frac{68,93}{18,9}\right)^{0,58} \cdot \left(\frac{30,4}{20,83}\right)^{0,42} \quad (2.18)$$

Dies vereinfacht sich zu:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 0,018 \cdot 0,657 \cdot 14,664 \cdot 3,004 \cdot 15,020 \quad (2.19)$$

und schließlich ergibt sich das rechnerische Verhältnis der Wärmeübergangskoeffizienten von HIP-Abschreckung (URQ) zu konventioneller Gasabschreckung:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 7,90 \quad (2.20)$$

Unter den getroffenen Annahmen ist somit der Wärmeübergang beim HIP-Quenching fast 8 Mal höher als bei konventioneller Gasabschreckung, wobei die deutlich höhere Wärmekapazität c_p und Dichte ρ des hochkomprimierten Argon den größten Einfluss auf den höheren Wärmeübergang nehmen. Die erhöhte Wärmeleitfähigkeit λ für komprimiertes Gas wirkt sich leicht positiv zugunsten des HIP-Quenching aus. Die Gasgeschwindigkeit und die Viskosität mindern den Unterschied im Wärmeübergang, sie wirken sich positiv auf den Wärmeübergang bei der konventionellen Gasabschreckung aus. Diese Rechnung wurde unter der Annahme durchgeführt, dass es sich um eine erzwungene, turbulente Strömung handelt. Auch die Annahme der Gastemperatur ist eine Vereinfachung. Um die die Abschreckwirkung des URQ noch genauer zu beschreiben, wurde sie im Rahmen zweier Masterarbeiten am Lehrstuhl Werkstofftechnik experimentell und simulativ erforscht.

2.4. Wärmeübergangskoeffizienten und $t_{8/5}$ -Zeiten beim URQ

Der Temperaturverlauf bei der Abkühlung eines Bauteils erfolgt nicht linear. Daher ist die Angabe einer Abkühlrate immer Temperaturabhängig. In der Praxis hat sich die

Angabe der $t_{8/5}$ -Zeit zur einfachen Beschreibung der Abschreckung als zweckmäßig erwiesen. Die $t_{8/5}$ -Zeit stellt die Abkühldauer von 800 bis 500 °C dar, sie ist umso kürzer je schroffer die Abkühlung ist. Die Zeit zwischen 800 und 500 °C als Standardangabe wurde gewählt, weil bei niedriglegierten Stählen die Abkühlung zwischen 800 und 500 °C erfolgsentscheidend für die martensitischen Härtung ist [38]. Da diese Zeiten häufig lang sein können wurde der Abschreckparameter $\lambda = t_{8/5}/100$ eingeführt. In Anlehnung an die $t_{8/5}$ -Zeit wurde von BERNIS auch die $t_{10/7}$ -Zeit eingeführt, welche die Abkühlzeit zwischen 1000 und 700 °C darstellt und aufgrund von Ausscheidungsvorgängen zwischen 1000 und 700 °C für hochlegierte Stähle wichtiger für die Gefügeeinstellung beim Härten ist als die $t_{8/5}$ -Zeit [62]. In diesem Abschnitt wird sowohl auf den eher abstrakten Wert des Wärmeübergangskoeffizienten als auch auf die anschaulichere $t_{8/5}$ - bzw. $t_{10/7}$ -Zeit eingegangen.

Aufgrund der Tatsache, dass das Verfahren des URQ in der HIP-Anlage vergleichsweise neu ist, gibt es noch relativ wenige Veröffentlichungen zu Abkühlraten und Wärmeübergangskoeffizienten auf diesem Gebiet. Studien, die am LWT dazu durchgeführt wurden, liefen im Rahmen der Masterarbeiten von WULBIETER und GÖKDAL [63, 64]. Unter anderem wurde dies in [65] veröffentlicht. Die Arbeit von WULBIETER hat im ersten Teil die Messung der Abschreckraten in der HIP-Anlage zum Ziel, welche über die $t_{10/7}$ und $t_{8/5}$ -Zeiten charakterisiert wurden. Dabei zeigte sich, dass die Abschreckwirkung mit steigendem Druck zunimmt, die Zunahme jedoch ab einem Druck von 100 MPa geringer wird und der Unterschied zwischen 150 MPa und 170 MPa relativ gering ist. Abbildung B.11 zeigt die $t_{10/7}$ und $t_{8/5}$ -Zeiten, wie sie im Kern eines austenitischen Probekörpers mit dem Durchmesser 30 mm und im umgebenden Gas ermittelt wurden. Neben dem Druck zu Beginn der Abschreckung kann auch der Düsendurchmesser, durch den das Abschreckgas eintritt, variiert werden. Durch Variation von Abschreckdüse und Druck kann die $t_{8/5}$ -Zeit zwischen 45 s und 162 s eingestellt werden. Eine $t_{8/5}$ -Zeit von 45 s reicht zum Härten der meisten niedrig- und höherlegierten Stähle aus.

Um genauere Aussagen über die Härbarkeit einzelner Stähle treffen zu können, muss allerdings der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Werkstoff und Abschreckmedium

genauer bekannt sein. Die Abschätzung über die physikalischen Kennwerte des Gases sind im Vergleich zu anderen Abschreckmethoden mit den Formeln aus 2.3 möglich, jedoch ist eine genaue Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten nur unter Kenntnis des Strömungszustandes möglich, welcher über eine CFD-Simulation betrachtet werden kann.

AKERBERG analysierte den Strömungszustand in einer HIP-Anlage während des Abschreckens mithilfe einer CFD-Simulation [66]. Die Simulation wurde nur für das Ofeninnere, ohne abzukühlenden Körper, durchgeführt. Das Ergebnis ist, dass die Wärmemenge sehr gleichmäßig abgeführt wird und, dass die Abschreckrate im Temperaturbereich zwischen 1300 und 800 °C bei 900 °C/min liegt. In der Diskussion merkt AKERBERG jedoch an, dass die Abschreckrate durch Probenmaterial im Ofen verändert wird. Eigene Messungen an austenitischen Probekörpern zeigen, dass im Kern einer 30 mm dicken Probe ein Maximum von 600 °C/min erreicht werden kann [67]. Die Abschreckraten sind in Bild B.12 abgebildet.

Eine andere Möglichkeit die Wärmeübergangskoeffizienten zu bestimmen besteht darin, nicht das Fluid sondern den abgeschreckten Körper zu betrachten. Dazu wird die entsprechende Probe an verschiedenen Stellen mit Bohrungen versehen, in denen Thermoelemente platziert werden. Aus den Temperaturverläufen an den Messstellen wird der wirksame Wärmeübergang mithilfe von FEM-Berechnungen iterativ ermittelt. Die Iterationen werden erst an einen Temperaturverlauf angepasst und die Übereinstimmung mit den weiteren gemessenen Temperaturverläufen wird als Validierung der Methode genutzt. Diese Methode wird inverse Temperaturfeldmethode genannt und wurde erfolgreich zum Beispiel auch von HÖFTER verwendet [68–70]. Diese inverse Temperaturfeldmethode hat GÖKDAL in seiner Masterarbeit auf die Abschreckung in der HIP-Anlage angewendet. Dazu wurden Temperaturleitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität, thermischer Ausdehnungskoeffizient und Dichte des abgeschreckten Festkörpers temperaturabhängig jedoch bei atmosphärischem Druck gemessen und in die FEM-Simulation eingegeben. Die Abschreckung in der HIP-Anlage wurde anhand eines Probekörpers umgeben von Argon und Stickstoff bei Drücken zwischen 25 und 170 MPa gemessen.

Die Wärmeübergangskoeffizienten, wie sie von GÖKDAL ermittelt wurden, sind in Bild B.13 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Wärmeübergangskoeffizienten je nach Startdruck und Gasart zwischen 150 und 600 W/m²K liegen [64]. Zum Vergleich sind die von TOTTEN angegebenen durchschnittlichen Wärmeübergangskoeffizienten für viele übliche Abschreckmedien in Tabelle A.2 wiedergegeben[71]. Zum einen wird deutlich, dass eine Abschreckung in der HIP-Anlage unter 170 bar Stickstoff schneller ist als eine konventionelle Abschreckung im Vakuumofen mit 6 oder 10 bar Stickstoff und ungefähr so schnell ist wie die Abschreckung unter 10 bar Helium. Der Unterschied ist jedoch nicht so deutlich wie in Kapitel 2.3 über die Eigenschaften des Gases berechnet. Wie für die konventionelle Gasabschreckung wird auch für die Abschreckung in der HIP-Anlage erwartet, dass der Wärmeübergang von Argon über Stickstoff zu Helium zunimmt. Dass Stickstoff und Helium eine höhere Wärmeleitfähigkeit besitzen als Argon, wird in mehreren Veröffentlichungen gezeigt [58, 72, 73].

2.5. Anwendungsfelder für das heißisostatische Pressen

Jede Grundlagenforschung sollte die späteren Möglichkeiten der technischen Umsetzung im Blick haben. Daher wird in diesem Kapitel erarbeitet, welche Anwendungsfelder es in der kommerziellen HIP-Technologie gibt. Dabei wird der Fokus auf Stähle gelegt, aber andere metallische Werkstoffe ebenfalls angesprochen. Anschließend werden die Ergebnisse der Forschungsvorhaben zum heißisostatischen Pressen dieser speziellen Materialien und Anwendungsfelder zusammengefasst. Da die URQ Technik noch vergleichsweise neu ist, haben erst wenige Studien zum Thema Druckauswirkungen bei der Wärmebehandlung von Stählen in der HIP-Anlage stattgefunden. Arbeiten mit der Vorgängermethode URC, beschrieben in Kapitel 2.2, oder ohne Schnellkühlung werden ebenfalls aufgeführt, wenn sie relevant sind.

Der Markt für HIP-Dienstleistungen setzt sich zusammen aus dem Nachverdichten poröser Bauteile, der Pulvermetallurgie und zu einem geringeren Teil aus dem Verbinden zweier Festkörper durch Diffusionsschweißen. Unter das Nachverdichten gegossener

Bauteile fallen Bauteile aus ausferritischem Gusseisen, Leichtmetallen und Nickelbasis-superlegierungen. Der Sektor der Pulvermetallurgie ist aufgeteilt in den reinen Pulvermetallurgie und den der Claddings, auch HIP-Beschichten genannt. Die Stahlgüten, die vorwiegend mit PM+HIP hergestellt werden, sind Werkzeugstahl, austenitischer Stahl und Duplexstahl. Heutzutage kommt auch zunehmend die Nachverdichtung generativ gefertigter Bauteile sowie von keramischen Bauteile wie Hüftgelenksgugeln und transparenten Keramiken als Märkte für die HIP-Technologie hinzu.

Nachfolgend werden die kommerziellen Anwendungsgebiete der HIP-Technologie sowie vielversprechende Forschungsgebiete, die nah an der Anwendung liegen, vorgestellt. Dabei wird immer darauf eingegangen, inwieweit die Integration der Wärmebehandlung in den HIP-Prozess möglich ist, und welche Forschungsarbeiten sich bereits damit beschäftigt haben.

2.5.1. Stahl und Gusseisen

Duplex-Stahl

Ein großes Anwendungsfeld für das heißisostatische Pressen sind Großbauteile für die Lebensmittel- und Offshoreindustrie. Große Abmessungen und komplizierte Geometrien, zum Beispiel für Ventilgehäuse, Sammelrohre, Pumpengehäuse und Separatoren, sind über den konventionellen Weg des Gießens und Umformens oder Zerspanens schwer herstellbar. In diesen Anwendungsbereichen ist außerdem eine extrem hohe Korrosionsbeständigkeit gepaart mit guter Festigkeit gefordert. An dieser Stelle sind PM-Duplexstähle, die endkonturnah über den HIP-Prozess gefertigt werden, werkstofftechnisch und wirtschaftlich im Vorteil gegenüber konventionell gefertigten Duplexstählen [74]. Duplexstähle sind Stähle, die so legiert sind, dass ihr Gefüge zu gleichen Teilen Austenit und Ferrit besteht. Dies erfordert gemäß Schöffler-Diagramm Ni-Gehalte über 3 Ma.-% und Chrom-Gehalt über 20 Ma.-% [75]. Durch niedrige Gehalte an (C+N) bleiben in beiden Phasen mehr als 12 Ma.-% Cr gelöst, sodass diese Stähle beständig gegen wässrigen Korrosionsangriff sind. Die Streckgrenze $R_{p0,2}$

wird wegen der hohen Dichte an Phasengrenzen zwischen Austenit und Ferrit auf 450 bis 550 MPa angehoben. Die Grundgüte eines Duplexstahles ist der X2CrNiN23-4, bei dem die Lochfraßbeständigkeit durch Zugaben von Chrom und Molybdän und Stickstoff verbessert wird [76]. Duplexstähle, die derart hohe Gehalte dieser Elemente enthalten, sodass ihre PREN (**p**itting **r**esistance **e**quivalent **n**umber) größer als 40 ist, werden Superduplexstähle genannt [77]. Zugaben von bis zu 2,5 % Kupfer tragen zur Passivierung bei. Gleichzeitig kann durch Wolfram die Wirkung des Molybdän unterstützt werden. Der Nachteil am Legierungskonzept des Duplexstahles ist die Neigung zur Bildung unerwünschter Ausscheidungen [78]. Hinsichtlich der Versprödungsneigung werden Cr_2N , α' , σ und die χ -Phase als kritisch angesehen. Die intermetallischen Verbindungen σ und χ -Phase haben neben der versprödenden Wirkung auch noch einen negativen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit und müssen daher für den Einsatz unbedingt vermieden werden. Das isotherme ZTU-Diagramm zur Ausscheidung der Sigma-Phase in zwei Duplex-Güten ist in Bild B. 14 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die Ausscheidung der Sigma-Phase zwischen 850 und 900 °C am schnellsten stattfindet [78]. In dieser Studie wurde ebenfalls gezeigt, dass eine Ausscheidung von unter einem Prozent Sigma-Phase bereits extrem schädliche Folgen für die Kerbschlagarbeit und Zugfestigkeit mit sich bringen und austenitische Bereiche durch die Ausscheidung so stark an Chrom und Molybdän verarmen können, dass sie anfällig für korrosiven Angriff werden [78].

Chen et al. haben untersucht, welche Abkühlgeschwindigkeit beim Stahl X2CrNiMoN22-5-3 ausreicht, um die Sigma-Phase in der Wärmebehandlung zu vermeiden [79]. Bild B. 15 zeigt, dass eine Abkühlgeschwindigkeit von 1 K/s mindestens notwendig ist, um die Sigma-Phase komplett zu vermeiden. SIEURIN und SANDSTRÖM haben ein mathematisches Modell entwickelt, in dem die Keimbildung und das Wachstum der Sigma-Phase berücksichtigt werden, um den Volumenanteil an Sigma-Phase im X2CrNiMoN22-5-3 in Abhängigkeit von der Abkühlrate vorherzusagen [80]. Gemäß dieses Modells kann der Gehalt an Sigma-Phase (f_σ) mit Gleichung 2.21 abgeschätzt werden:

$$f_{\sigma} = 0,33 \cdot c^{-1,05} . \quad (2.21)$$

Dabei beschreibt c die Abkühlrate in K/s. Der mit diesem Modell berechnete Anteil der Sigma-Phase über der Abkühlrate ist in Bild B. 16 dargestellt. Auch hier zeigt sich, dass bei einer Abkühlgeschwindigkeit oberhalb von 1 K/s ein sehr geringer Anteil an Sigma-Phase realisiert werden kann, ohne dass sie vollständig unterdrückt werden kann. Bei pulvermetallurgischer Herstellung kann die σ -Phase nach der Verdichtung während der langsamen Abkühlung in der konventionellen HIP-Anlage oft nicht vermieden werden. Daher muss das heißisostatisch gepresste Bauteil eine anschließende Lösungsglühlung mit rascher Abkühlung erfahren, um vorhandene Ausscheidungen aufzulösen und diesen Lösungsglühzustand durch schnelles Abschrecken ohne Bildung neuer Ausscheidungen einzufrieren. MASHL und HALL waren ab 2001 die ersten, die versucht haben Superduplexstahl in der HIP-Anlage auf Gebrauchseigenschaften zu wärmebehandeln. In diesen Untersuchungen wurde die URC Technik, also das Kühlen mit 40-100 K/min (0,67-1,67 K/s) angewandt [15, 81]. Diese Angabe beziehen sich auf das Prozessgas, das mit dieser Geschwindigkeit abkühlt. Damit gelang es allerdings nicht, so schnell abzukühlen, dass die σ -Phase im Bauteilkern vermieden werden konnte.

Werkzeugstahl

Von den Werkzeugstählen wird vor allem Schnellarbeitsstahl und Kaltarbeitsstahl über die PM+HIP Route hergestellt. Die Herstellung von Schnellarbeitsstahl als Halbzeug über die PM-Route erfolgt typischerweise nicht endkonturnah sondern in großen Kapseln [82]. Die Firmen Crucible Industries LLC (USA) und ASEA-Stora (Schweden) haben in den 1970er Jahren das Verfahren der PM-HIP Herstellung von Schnellarbeitsstahl eingeführt, welches noch heute sehr erfolgreich auch von anderen Firmen vermarktet und vertrieben wird. Pulvermetallurgisch hergestellter Schnellarbeitsstahl zeigt deutliche Vorteile in der Härte, Verschleißbeständigkeit und damit in der Schneidhaltigkeit gegenüber gegossenen Güten [82]. Die verbesserte Leistungsfähigkeit der PM-HIP

Variante wird mit feineren und gleichmäßiger verteilten Karbiden sowie einer deutlich geringeren Korngröße, die über die Hall-Patch-Beziehung sowohl die Härte als auch die Zähigkeit steigert, begründet [83]. Die sehr geringen Mikro- und Makroseigerungen sind ebenfalls ein Grund für die Überlegenheit der Produktionsroute. Untersuchungen zur direkten Verdichtung und Wärmebehandlung dieser Stahlgüten sind bisher nicht bekannt. Es muss jedoch angemerkt werden, dass direkt gehärteter Werkzeugstahl sehr endkonturnah verdichtet werden müsste, da das gehärtete Bauteil eine Herausforderung für die mechanische Nachbearbeitung darstellt.

Im Gegensatz zum großen kommerziellen Erfolg der PM-HIP Route für Schnellarbeitsstähle sind Warmarbeitsstähle über die PM-HIP Route bisher nicht erfolgreich herstellbar [84].

Ausferritisches Gusseisen

Das Potenzial die heißisostatische Presse für die Wärmebehandlung von Eisenbasislegierungen zu nutzen stellten Larker und Rubin beim ausferritischen Gusseisen, auch austempered ductile iron (ADI) genannt, heraus [16, 85]. Grundsätzlich handelt es sich bei dieser Werkstoffgruppe um Gusseisen, das nach dem Austenitisieren in der Bainitstufe umgewandelt wird, wobei ein austenitisch-ferritisches (ausferritisches) Matrixgefüge entsteht. Dabei wird zum Eisen nur 3,2-3,8 Ma.-% Kohlenstoff und 2-2,5 Ma.-% Silizium zulegiert, um die Karbidbildung zu unterdrücken und die sphärolitische Graphitausscheidung zu fördern. Diese Werkstoffgruppe vereint höchste Festigkeit mit guter Duktilität. Die Zugfestigkeit liegt typischerweise über 1000 MPa bei mindestens 5 % Bruchdehnung. Durch Zugaben von Nickel und Mangan wird die Bruchzähigkeit weiter gesteigert [86]. Konventionell werden für die Abschreckung und das isotherme Halten in der Bainitstufe Salzbadern verwendet. LARKER und RUBIN zeigen, dass die Eigenschaften des ADI durch heißisostatisches Pressen noch weiter verbessert werden können. ADI-Proben erreichen nach der HIP-Behandlung höhere Zugfestigkeiten bei gleichzeitig höherer Bruchdehnung als bei gleichem Temperaturprofil im Salzbad ausgelagerte ADI-Proben. Bei den heißisostatisch gepressten Proben wurde darüber hinaus

auch eine geringere Standardabweichung in den mechanischen Kennwerten festgestellt [16, 85]. Die Autoren zeigen, dass eine Abschreckung, die konventionell nur in flüssigen Medien durchgeführt werden kann, ebenfalls in der heißisostatischen Presse möglich ist und dabei noch Vorteile hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften mit sich bringt. Die verbesserten Eigenschaften werden vor allem auf die durch den Druck geschlossene Porosität und geringere Eigenspannungen nach der Abschreckung zurückgeführt.

HIP-Cladding

Eine weitere häufige Anwendung des HIP-Verfahren besteht darin Schichten aufzubringen, was auch mit HIP-Cladding bezeichnet wird. Somit bietet das heißisostatische Pressen die Möglichkeit die überlegenen Eigenschaften eines pulvermetallurgisch hergestellten Stahls auszuschöpfen und die Legierungskosten gleichzeitig zu senken, indem kein Vollmaterial aus teurer Hochleistungslegierung produziert werden muss [87, 88]. Mit diesem Verfahren werden vor allem Extruderschnecken und -gehäuse sowie beschichtete Walzen für die Mineralzerkleinerung gefertigt [89]. Die stoffschlüssige Anbindung erzeugt eine sehr hohe Festigkeit der Grenzfläche. Geschwächt werden kann die Grenzfläche bzw. können die Materialeigenschaften in der Grenzfläche durch Diffusionsreaktionen, die aufgrund unterschiedlicher Aktivitäten im Material hervorgerufen werden können [90]. Diffusible Elemente, allen voran Kohlenstoff, bewegen sich entlang des Aktivitätsgefälles und verteilen sich umso weiter, je mehr Zeit das Material auf hoher Temperatur ist. An dieser Stelle kann das Schnellabschrecken in der HIP-Anlage Vorteile im Vergleich zur langsamen konventionellen Abkühlung bieten. Diese Diffusion kann aber auch positiv wirken, da durch den Zusammensetzungsgradienten an der Grenzfläche der abrupte Eigenschaftssprung entschärft wird.

2.5.2. Metallmatrix Verbundwerkstoffe

Ein Metallmatrix Verbundwerkstoff (MMC) ist die Verbindung einer metallischen Matrixphase mit bis zu 50 Vol.-% zugegebenen keramischen Hartstoffen, weshalb sich MMC für verschleißbeanspruchte Bauteile eignen. Ein Beispiel stellt die Kombination von

Titankarbid in einer Eisenbasismatrix, das sogenannte Ferro-Titanit[®], dar. Über die pulvermetallurgische Route können durch Mischung von Hartstoff- und Matrixpulver Werkstoffe realisiert werden, welche auf schmelzmetallurgischem Wege nicht herstellbar sind [91, 92]. Über die PM-Route lassen sich die Eigenschaften des Materials gezielt dem Anforderungsprofil des Verschleißfalls anpassen. Titankarbidverstärkte Fe-Basis MMCs werden über die Route des heißisostatischen Pressens produziert und stellen damit einen weiteren kommerziellen Anwendungsbereich für HIP-Prozesse dar. Im Anschluss an den HIP-Vorgang muss Ferro-Titanit[®] wärmebehandelt werden. Eine Abschreckung mit Stickstoff als Druckgas reicht aus, um die gewünschten Eigenschaften zu erzielen. Eine Kombination aus HIP und Wärmebehandlung wurde nach jetzigem Kenntnisstand noch nicht erprobt.

2.5.3. Leichtmetalle

Für Anwendungen im Automobilbau und in der Luftfahrtindustrie werden aufgrund des guten Verhältnisses von Festigkeit zu Gewicht häufig Gussteile aus Leichtmetall eingesetzt. Dabei verbleiben häufig Gussporositäten, die laut WANG die Ermüdungslebensdauer mindestens um eine Größeneinheit verringern [93, 94]. Grundsätzlich ist bekannt, dass das Nachverdichten von Aluminiumguss die Ermüdungslebensdauer verlängert [95]. Dabei hat das HIP-Verfahren knapp unterhalb der Solidustemperatur den größten positiven Einfluss. Durch die Reduktion von Porosität wird ebenfalls die Verschleißbeständigkeit verbessert [96].

Die Integration der Wärmebehandlung von Aluminium-Gussteilen in die ohnehin erfolgende Nachverdichtung in der HIP-Anlage wurde 2003 von DIEM, MASHL und SISSON publiziert [97]. Dabei wurde das URC (40-100 K/min) als Abkühlmethode verwendet, noch nicht das URQ. Es zeigte sich, dass das Gefüge und die mechanischen Eigenschaften nach der kombinierten Wärmebehandlung vergleichbar sind mit dem Material, welches in zwei getrennten Schritten verdichtet und wärmebehandelt wurde. Die Ermüdungslebensdauer der kombiniert behandelten Proben war vergleichbar und in einigen Fällen sogar länger als die der konventionell behandelten Proben. In jüngster Vergan-

genheit wurden die Untersuchungen an Aluminiumguss auch mit der URQ-Methode durchgeführt. Von HAFENSTEIN et al. wurde gezeigt, dass die Schritte Verdichten, Homogenisierungsglühung und Auslagern metallographisch betrachtet in einem Prozessschritt durchgeführt werden konnten [98]. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die mechanischen Eigenschaften Streckgrenze, Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Härte nur sehr geringfügig unterhalb der konventionell in Wasser abgeschreckten Proben liegen [99]. Die Einsparungen bezüglich Prozesszeit und -kosten könnten den minimalen Verlust bei den mechanischen Eigenschaften aufwiegen. An dieser Stelle werden die Eigenschaften jedoch nicht merklich durch HIP mit URQ beeinflusst.

Am Beispiel von Titanlegierungen konnte gezeigt werden, dass HIP-Druck während der Auslagerungsbehandlung das Gleichgewicht zweier gleichzeitig vorliegender Phasen beeinflusst. Bei Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr Legierungen gibt es eine Tieftemperaturphase α und eine Hochtemperaturphase γ , deren Gehalt, Phasengröße und Verteilung die mechanischen Eigenschaften beeinflussen. CAO et al. stellten fest, dass der Druck während des HIP-Anlage die $\beta \rightarrow \alpha$ Phasenumwandlung um 0,08 K/MPa nach unten verschiebt [100]. Somit kann für dieses Material die Phasenumwandlung bei einem Druck von 200 MPa um 16 K verschoben werden. In eine ähnliche Richtung gehen die Untersuchungen von HUANG et al. [101]. In dieser Studie wurden die Titanaluminide Ti46Al8Nb untersucht, welche beispielsweise als Leichtbauwerkstoff für Turbinenschaufeln eingesetzt werden können. Bei diesem zweiphasigen Werkstoff wurde nach einer HIP-Wärmebehandlung ein verschobenes Phasengleichgewicht im Vergleich zu einer drucklosen Wärmebehandlung festgestellt. Der Volumenanteil der α -Phase, welche im Vergleich zur γ -Phase ein höheres atomares Volumen besitzt, wird laut dieser Studie durch den Druck vermindert.

2.5.4. Nickelbasislegierungen

Das heißisostatische Pressen ist schon jetzt ein Schritt in der Fertigung von Turbinenschaufeln aus Nickelbasislegierungen. Das wirtschaftlichste Produktionsverfahren für Turbinenschaufeln auf Nickelbasis ist das Feingießen mit keramischen Formscha-

len. Dieses Verfahren vereint eine sehr große konstruktive Freiheit insbesondere für eingebrachte Kühlkanäle mit engen Toleranzen und guter Oberflächenbeschaffenheit. Für das Gießen von einkristallinen Turbinenschaufeln wird das sogenannte Bridgman-Stockbarger-Verfahren verwendet, bei dem eine Schmelze in einer Keramikform auf einer wassergekühlten Kupferplatte aus einem Strahlungssofen langsam abgesenkt wird. Mittels eines Kornselektors in Helixform wird dafür gesorgt, dass eine gerichtete Erstarrung stattfindet und nur ein einziges Korn wachsen kann, wodurch die Schaufel einkristallin erstarrt. Turbinenschaufeln unterliegen einer hohen Kriechbelastung und ein Einkristall kann aufgrund der fehlenden Korngrenzen der Kriechbelastung besser standhalten. Auch Poren wirken der Kriechbeständigkeit entgegen. Wie bei jedem drucklosen Gussverfahren verbleiben jedoch auch bei dem Bridgman-Stockbarger-Verfahren zumeist in den zuletzt erstarrenden interdendritischen Räumen Gussporen. Das HIP-Verfahren dient dazu, die Gussporosität zu minimieren. Kleine Poren unter $5\text{ }\mu\text{m}$ können ganz geschlossen, größere Poren können geschlossen oder bei einem Gaseinschluss zumindest in ihrer Größe signifikant reduziert werden. CHANG et al. konnten zeigen, dass sich die durch HIP-Behandlung bedingte Schließung von Mikroporen positiv auf die Ermüdungslebensdauer auswirkt [102]. Grundsätzlich muss eine Homogenisierungsglühung auf den Gussprozess folgen. Wird der konventionelle HIP-Prozess an die Homogenisierungsglühung angeschlossen, werden auch die durch den Kirkendalleffekt entstandenen Poren geschlossen. Dieses hoch spezialisierte und extrem optimierte Gefüge kann durch die zeitgleiche Verdichtung und Wärmebehandlung in der HIP-Anlage noch weiter verbessert werden. LOPEZ-GALILEA et al. zeigten, dass eine hohe Abschreckrate, die auf die Auslagerung unter Druck folgt, zu einer weiteren Feinung des γ - γ' -Gefüges führt [103, 104]. In anschließenden Untersuchungen von MUJICA et al. konnte nachgewiesen werden, dass dieses noch feinere Gefüge zu verringerten Kriechraten, höheren Dehnungen bis zum Bruch und einer längeren Lebensdauer unter Kriechbelastung führt. Bei Temperaturen oberhalb von $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte der positive Einfluss der HIP-Behandlung jedoch nicht mehr festgestellt werden [105].

Ein weiterer Einsatz des HIP mit URQ für Turbinenschaufeln ist die sogenannte Reju-

venation. Turbinenschaufeln, die im Einsatz waren und bereits eine niedrige Kriechporosität aufweisen, können wieder verdichtet und erneut eingesetzt werden [106].

2.6. Diffusionslegieren

Unter Diffusionslegieren wird das Auflegieren von Pulver im festen Zustand verstanden. Dabei gibt es sowohl die Möglichkeit reine Pulver zu mischen, welche während des Sinterns durch Interdiffusion eine homogene Verteilung ausbilden, als auch die Möglichkeit interstitielle Elemente durch Diffusion nachträglich einzubringen. Die erste Variante wird in der klassischen Pulvermetallurgie angewandt. Sie hat aber den Nachteil, dass aufgrund geringer Diffusionskoeffizienten der Substitutionselemente sehr lange Sinterzeiten eingehalten werden müssen und birgt die Gefahr der verstärkten Oxidation der Reinelementpulver während der Handhabung vor dem Sintern [107]. Die zweite Möglichkeit, also die Einbringung interstitieller Elemente, wird bisher über die HIP-Verfahrensrouten realisiert. Durch Diffusionslegieren mit leicht beweglichen Metalloiden wie C oder N bietet es die Möglichkeit der Bildung neuer Karbide oder Nitride. Da es eine Entwicklung des LWT darstellt, wird dieses Verfahren an dieser Stelle ausführlich vorgestellt.

Die Pulvermetallurgie bietet grundsätzlich die Möglichkeit Legierungen herzustellen, die auf konventionellem, schmelzmetallurgischem Weg nicht produzierbar sind [92]. So ermöglicht sie auch die nachträgliche Einbringung der interstitiellen Elemente Stickstoff und Kohlenstoff. Dies ist notwendig, da Stickstoff in der Stahlschmelze und im δ -Ferrit eine geringere Löslichkeit als im austenitischen Festkörper hat [7]. Kohlenstoff bildet in Anwesenheit starker Karbidbildner bereits in der Schmelze Karbide, welche durch hohe Diffusionsraten in der Schmelze zu unerwünscht hoher Größe von mehreren 100 μm anwachsen können.

SCHNEIDERS prägte 2005 in seiner Dissertation den Begriff des Diffusionslegierens, welcher in diesem Kontext als nachträgliches Legieren mit interstitiellen Elementen in der Pulvermetallurgie verstanden wird [10]. Daher wird in dieser Arbeit der Begriff Diffu-

sionslegieren für das Verfahren, bei dem vorlegiert verdüstes Pulver zunächst frei von interstitiellen Elementen nachträglich aufgekohlt oder nitriert wird, verwendet. Dies kann entweder vor oder während des Verdichtungsprozesses geschehen. Die Einbringung von Stickstoff in Pulverstahl wurde unter anderem von WANG erprobt [8]. Er zeigte, dass vorlegiertes Stahlpulver mit seinem großen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen in Ammoniak auf bis zu 5,3 Ma.-% Stickstoff nitriert werden kann. Ein anschließendes heißisostatisches Pressen in Kapseln führte zu einem vollständig verdichteten, hoch stickstoffhaltigem Werkstoff. Der zweite Weg, um Stickstoff in den Festkörper einzubringen, war für WANG das Mischen mit Chromnitriden (CrN) mit anschließendem heißisostatischem Pressen [8]. Während des heißisostatischen Pressens wandeln die CrN in Cr_2N um. Der dabei frei werdende Stickstoff diffundiert in die Matrix und steht als interstitielles Element zur Nitridbildung und Härtung zur Verfügung. WANG erprobte das Konzept mit einem Chromstahl sowie einer mit Niob oder Vanadium vorlegierten Variante. Bei diesen Varianten bildeten sich fein verteilte Nitride während des heißisostatischen Pressens.

Neben Stickstoff kann auch Kohlenstoff als interstitielles Element über die PM-Route nachträglich eingebracht werden. Wie im folgenden dargestellt wird, ist das nachträgliche Aufkohlen eines Pulvers insbesondere für nioblegierte Stähle vorteilhaft. Eine Gruppe um JEGLITSCH und FISCHMEISTER hat sich seit den 1980ern an der Montanuniversität Leoben intensiv mit der Entwicklung und Erforschung nioblegierter Schnellarbeitsstähle beschäftigt [108]. Die hohe Affinität von Niob zu Kohlenstoff führt schon ab Gehalten von 2 Ma.-% Nb zur primären Ausscheidung von Niobkarbiden aus der Schmelze. Es entstehen jedoch deutlich größere Karbide als bei anderen Monokarbidbildnern wie Molybdän, Vanadium oder Wolfram [109], die die Zähigkeit des resultierenden Stahlgefüges empfindlich herabsetzen [110]. Um dennoch einen Stahl mit höherem Niobgehalt herzustellen, wurden verschiedenste Verfahrensrouten erprobt. Das Hinzufügen von feinsten Niobkarbiden zu einer Schmelze durch Einblasen mit Stickstoff oder Einrühren konnte nur im Labormaßstab erfolgreich durchgeführt werden. Bei Großschmelzen lösten sich die feinen Karbide auf, um sich als große, blockige Karbide wieder auszuschcheiden

und die späteren mechanischen Eigenschaften des Produktes herabzusetzen [108]. Das Verdüsen einer Schmelze mit Gehalten bis zu 3 Ma.-% stellt prinzipiell eine gangbare Produktionsroute dar, während bei höheren Niobgehalten ein Ausscheiden der Niobkarbide bereits im Tundish selbst bei höchstmöglichen Verdüsungstemperaturen um 1650 °C nicht verhindert werden kann. In seiner 1991 erschienenen Dissertation erarbeitete HACKL einen Weg, eine Schmelze mit 6 Ma.-% Nb ohne Karbidausscheidungen zu verdüsen, indem interstitielle Elemente auf 0,8 Ma.-% reduziert wurden. Die nachträgliche Einbringung interstitieller Elemente geschah über das Nitrieren des Pulvers [111]. Im Gegensatz zur Arbeit von WANG wurde an dieser Stelle das Pulver nicht in Ammoniak sondern in 1 bar Stickstoff nitriert. Es entstanden fein verteilte Karbonitride. Das ebenfalls erprobte Aufkohlen durch eine Verdüsung in Öl war nicht zielführend.

Zeitgleich patentierten DÖNCH et. al. ein Verfahren zur pulvermetallurgischen Herstellung von Nockenwellen unter Karbidbildung während des heißisostatischen Pressens [112]. In diesem Patent wird die nachträgliche Einbringung interstitieller Elemente während des heißisostatischen Pressens über die Zugabe von Graphit zu einem kohlenstoffarm vorlegierten Stahlpulver beschrieben. Das Pulver enthält Karbidbildner der 5. und 6. Nebengruppe des Periodensystems. Mit diesen Elementen bilden sich während des heißisostatischen Pressens fein dispergierte Monokarbide mit Größen unter 3 µm. Welches Element genau zur Karbidbildung genutzt wird, ist in diesem Patent nicht dargestellt. Das heißisostatische Pressen wird zudem durchgeführt, um die Nocken auf der Nockenwelle zu fixieren [112].

Der hohe Produktionsaufwand für die Einbringung von Niob in Schnellarbeitsstahl oder anderen Werkzeugstahl wird mit den Alleinstellungsmerkmalen des Niob begründet. Niob ist selbst bei sehr hohen Temperaturen kaum im Austenit löslich [113]. Dadurch wird die Karbidvergrößerung erschwert, was in einer sehr guten kornfeinenden Wirkung resultiert [108]. ZOU und KIRKALDY zeigten, dass Niobkarbide in einem mikrolegierten Stahl bei Auslagerung bei 1000 °C nicht signifikant wachsen und somit das Austenitkornwachstum effizient behindern können [114]. Ein weiterer Vorteil von Niob in Schnellarbeitsstählen ist die Unterstützung der Sekundärhärte, indem das Niobkarbid

eine sehr hohe Reinheit besitzt und andere Karbidbildner wie Vanadium nur schwer darin löslich sind. Vanadium bleibt nach dem Härten vermehrt in der Matrix gelöst und steht somit in höherem Anteil für die Ausscheidung sekundärer Karbide zur Verfügung [109]. Die hohe Reinheit des Niobkarbides ist auch für korrosionsbeständige Stähle vorteilhaft. Sowohl HEISTERKAMP et al. als auch SAWAMOTO zeigten, dass sich kaum Chrom im NbC löst, während es im VC eine höhere Löslichkeit besitzt [115–117].

Diese Eigenschaft lässt sich nutzen, um einen Stahl mit zeitgleich hoher Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit zu entwickeln. Dies stellte SCHNEIDERS am PM-Stahl X4CrNbMo15-5-1 vor. Durch das Diffusionslegieren mit 1,5 Ma.-% Kohlenstoff bildeten sich fein verteilte Niobkarbide hoher Härte, während das Chrom vollständig in der Matrix verblieb, um zum Korrosionsschutz beizutragen. Ebenfalls wurde in dieser Arbeit ein pulvermetallurgischer Warmarbeitsstahl X40CrMoV5-1 mittels Diffusionslegieren zum X100CrMoV5-1 aufgelegt [10]. HUTH konnte in seiner Dissertation dieses Verfahren entscheidend weiterentwickeln und die Eignung eines dadurch zugänglichen FeCrNbC Legierungskonzeptes für das oben besprochene Anforderungsprofil nachweisen [118]. Zudem wurde ein Modell zur Beschreibung des Ablaufs der Gefügebildung während des Diffusionslegierens und insbesondere des Aufkohlvorgangs in FeCrNbC-Legierungen entwickelt [11]. Das Modell berücksichtigt insbesondere die Einformung einer intermetallischen Laves-Phase. Diese Phase liegt im kohlenstofffrei verdüsten Pulver vor und ist als Phase Fe_2Nb niobreich. HUTH zeigte, dass die Verteilung der niobreichen Laves-Phase einen Einfluss auf die Größe der in situ gebildeten Niobkarbide hat. Bei SEIFERT wurde das Konzept des Diffusionslegierens auf einen korrosionsbeständigen Wälzlagerstahl mit 14 Ma.-% Chrom, 4 Ma.-% Niob sowie 3 Ma.-% Molybdän und 2 Ma.-% Kobalt übertragen [12]. Bei allen hier vorgestellten Anwendungsfällen wird das heißisostatische Pressen zur Verdichtung der pulvermetallurgischen Stähle genutzt. Eine zeitgleiche Verdichtung und Wärmebehandlung wurde noch nicht durchgeführt.

2.7. Stickstoff als Legierungselement

Das Diffusionslegieren wird in dieser Arbeit sowohl mit Kohlenstoff als auch mit Stickstoff durchgeführt. Da Stickstoff als Legierungselement noch immer einen Nischencharakter in der klassischen Werkstofftechnik innehat, werden an dieser Stelle kurz die Auswirkungen des Legierens mit Stickstoff zusammengefasst. Stickstoff kann wie Kohlenstoff in Hartphasen, in diesem Fall den Nitriden, abgebunden werden, wodurch die Verschleißbeständigkeit eines Stahles erhöht werden kann. Stickstoff löst sich wie Kohlenstoff interstitiell im Eisengitter und ist ebenfalls ein austenitstabilisierendes Element. FREHSE und KUBISCH stellten 1963 fest, dass ein Stahl mit steigendem Stickstoffgehalt an Festigkeit zunimmt, ohne an Duktilität zu verlieren, wie es beim Legieren mit Kohlenstoff der Fall ist [119]. Um diesen Effekt zu erklären, zeigten SHANINA, GAVRILJUK und BERNIS, dass der metallische Bindungscharakter eines Stahls durch das gemeinsame Legieren von Stickstoff und Kohlenstoff gestärkt wird [120–122]. Ein verstärkter metallischer Bindungscharakter wiederum erhöht die Duktilität der Übergangsmetalle, also auch die Duktilität des Eisens.

Stickstoff ist darüber hinaus effektiver in der Mischkristallhärtung als Kohlenstoff [123] und bewirkt bei austenitischem Stahl ein höheres Verfestigungspotenzial während der Kaltverfestigung [38]. Das Legieren mit Stickstoff wirkt sich auch positiv auf die Korngrenzhärtung aus. Der Koeffizient k in der Hall-Petch Gleichung ($\sigma_{0,2} = \sigma_0 + k_y \cdot \sqrt{d}$, mit $\sigma_{0,2}$ = Dehngrenze, d = Korngröße und σ_0 = Reibungsspannung des Gitters) ist bei gelöstem Stickstoff höher als bei gelöstem Kohlenstoff [124].

Stickstoff ist darüber hinaus bekannt für seinen positiven Einfluss auf die PREN und somit auf die Lochfraßbeständigkeit eines austenitischen Stahls [125]. Ein Einfluss des Stickstoffgehaltes auf die gleichmäßige Flächenkorrosion konnte weder in positiver noch in negativer Hinsicht festgestellt werden [124].

2.8. Spezifischer Widerstand als Indikator für Phasenumwandlungen

Der spezifische elektrische Widerstand eines metallischen Leiters kann als Indiz für den vorliegenden Lösungs- und Gefügezustand herangezogen werden. Um Phasenumwandlungen unter hohem Druck zu beobachten, wurde die Messung des spezifischen Widerstandes schon in den Arbeiten von JELLINGHAUS und FRIEDEWOLD sowie von KAKESHITA angewandt [19, 27]. Auch andere Forschungsarbeiten nutzten den spezifischen Widerstand als Indikator für Phasenänderungen [126–129]. Für die Analyse der Phasenumwandlungen während der Wärmebehandlung in der HIP-Anlage ist die Kenntnis und Interpretation von sich überlagernden Effekten, die im folgenden aufgezeigt werden, essentiell für die Auswertung der gemessenen Leitfähigkeitsdaten.

Im einfachsten Fall ist der elektrische Widerstand R eines Materials definiert als Verhältnis einer anliegenden Spannung U zur Stromstärke I des fließenden Stroms [130]. Dieser Zusammenhang wird zu Ehren seines Entdeckers als Ohmsches Gesetz bezeichnet:

$$R = \frac{U}{I}. \quad (2.22)$$

Eine konstante elektrische Leitfähigkeit (Kehrwert des elektrischen Widerstandes) ist jedoch nur ein Spezialfall. Für nichtmetallische Materialien besteht der lineare Zusammenhang grundsätzlich nicht, aber auch bei metallischen Materialien bewirkt bereits eine Änderung der Temperatur eine Änderung seines spezifischen Widerstandes. Unter Ausschluss anderer Einflussfaktoren steigt der elektrische Widerstand eines metallischen Leiters mit steigender Temperatur, weil Kollisionen der Leitungselektronen mit Atomrümpfen häufiger auftreten. Darüber hinaus wirkt sich aber auch der Lösungszustand, der Gittertyp und das Gefüge im allgemeinen auf den Widerstand aus. Der Übergang von γ - zu α -Eisen und umgekehrt ist anhand des elektrischen Widerstands messbar, da γ -Eisen eine geringere Leitfähigkeit besitzt als α -Eisen. SCHMIDT stellte bereits 1928 die damals bekannten Einflüsse auf die elektrische Leitfähigkeit von Kupfer, Stahl und Aluminium fest[131].

Zum Einen stellte er dar, dass die elektrische Leitfähigkeit durch Kaltverformung

herabgesetzt und durch Erholung wieder gesteigert wird. Bei Eisen ist dieser Effekt jedoch weniger ausgeprägt als bei Kupfer und Aluminium. Zum anderen zeigte er, dass im martensitischen Gitter zwangsgelöster Kohlenstoff die Leitfähigkeit deutlich senkt. In Fe_3C gebundener Kohlenstoff setzt die Leitfähigkeit weniger stark, jedoch linear mit steigendem Kohlenstoffgehalt, herab. Die Form des Fe_3C hat ebenfalls einen direkten Einfluss auf die Leitfähigkeit. Liegt der Zementit rundlich vor, senkt er die Leitfähigkeit weniger stark ab als in lamellarer Form [131]. SCHENCK et. al konnten zeigen, dass ein Anlassen nach dem Härten die elektrische Leitfähigkeit erhöht. Sie schlussfolgern, dass ein Ausscheiden von Anlasskarbiden zu weniger interstitiell gelöstem Kohlenstoff führt und sich dadurch die Leitfähigkeit wieder erhöht [132]. ABE et al. haben durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der absoluten thermoelektrischen Leistung während des Auslagerns sowohl die Clusterbildung als auch die Karbidausscheidung eines niedriglegierten 0,46 Ma.-% C Stahls gemessen [133, 134]. Auch bei KLEIN et al. konnte gezeigt werden, dass die elektrische Leitfähigkeit mit steigendem Grad der Karbidausscheidung ansteigt und stagniert, sobald sich der Gleichgewichtsgehalt an Karbiden eingestellt hat [135].

BRIDGMAN erstellte 1946 eine sehr umfangreiche Zusammenfassung von eigenen und fremden Arbeiten über die Hochdruck-Physik. Dabei zeigte er, dass sich auch ein äußerer Druck auf die Leitfähigkeit auswirkt [136]. Für viele intermetallische Phasen und Metalle, darunter auch Eisen, sinkt laut BRIDGMAN der elektrische Widerstand mit steigendem Druck.

2.9. Folgerungen, Ziel und Weg

Gegenstand dieser Dissertation sind experimentelle Untersuchungen zu verschiedenen Strukturbildungsprozessen während der HIP-Behandlung mit dem Ziel die Mikrostruktur so gezielt einzustellen, dass zunächst Vorteile in der Fertigung und Eigenschaftsvorteile in der Anwendung von Stahlwerkstoffen entstehen. Darüber hinaus erscheint es möglich die häufig notwendigen Wärmebehandlungsschritte nach dem Urformen von Bauteilen mit in den Urformprozess, also in die HIP-Anlage, zu integrieren.

Zur Erforschung von Strukturbildungsprozessen unter Druck wurde im Kontext eines Sonderforschungsbereiches eine Anlage zum heißisostatischen Pressen im Labormaßstab beschafft, mit der eine schnelle Abkühlung von Proben möglich ist, wie bisher in kaum einer anderen HIP-Anlage der Welt. Damit ist es erstmals möglich die Mikrostrukturbildung während des Haltens durch rasches Abschrecken zu betrachten, die Martensitbildung durch rasches Abschrecken in ausgesuchten Stählen zu untersuchen und den Einfluss des Druckes auf die Abkühlung von Phasenumwandlungen beim Abkühlen von Stählen in der HIP-Anlage zu erforschen.

Aus diesem Grund wird zuerst der Druckeinfluss auf die im Gleichgewichtsphasen bei Austenitisierungs- oder Lösungsglühtemperatur untersucht. Als zweites wird der Druckeinfluss auf die Kinetik des Austenitzerfalls analysiert. Sowohl die isotherme als auch die kontinuierliche Umwandlung wird an unterschiedlichen Stählen beobachtet. Um die Zeitpunkte und Temperaturen, bei denen eine Umwandlung stattfindet in der HIP-Anlage zu messen, werden die elektrische Leitfähigkeit sowie die Messung der latenten Wärme bei Phasenumwandlungen herangezogen. Dritter Schwerpunkt ist die Neubildung von Karbiden unter Betrachtung des Druckeinflusses auf Größe und Morphologie. Diese werden mit der optischen Analyse untersucht.

Abschließend wird die Härbarkeit und das Härte-Anlassverhalten verschiedener Einsatz- und Werkzeugstähle untersucht sowie eine Kombination von Verdichtung und Wärmebehandlung an pulvermetallurgischen Stählen erprobt.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

Diese Arbeit befasst sich mit dem Einfluss des Druckes, der beim heißisostatischen Pressen aufgegeben wird, auf die Strukturbildungsprozesse im Stahl. Die Arbeit lässt sich grundsätzlich in zwei Schwerpunkte unterteilen. Im ersten Schritt wurden die grundlegenden Aspekte der Beeinflussung von Stahlgefügen durch Druck im Bereich bis zu 170 MPa während des heißisostatischen Pressens betrachtet. Es erfolgten zuerst Untersuchungen zur Ermittlung der Gleichgewichtstemperatur von Matrixphasen (Ferrit und Austenit) und Karbiden beim Auslagern unter hohem Druck. Darauf folgten Untersuchungen zum Einfluss des Druckes auf die Umwandlungskinetik verschiedener Stähle im isothermen und kontinuierlichen ZTU-Versuch. Dabei wurden die elektrische Leitfähigkeit und die Umwandlungswärme als Indikatoren für Phasenumwandlungen genutzt. Zuletzt wurde das am Lehrstuhl Werkstofftechnik entwickelte Konzept der in situ Karbidbildung in Hinblick auf den Druck- und Temperatureinfluss in der HIP-Anlage untersucht und um die Neuentwicklung der in situ Nitridbildung ergänzt. Ein Teil der Grundlagenuntersuchungen erfolgte daher im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Projektes „in situ-Karbidbildung in Werkzeugstählen durch Festkörperreaktion unter hohem Druck“ (HU 1882/1-1).

Der zweite Schwerpunkt des experimentellen Teils befasst sich mit praxisnahen Untersuchungen. Die Anwendbarkeit der Kombination aus HIP-Anlage und Wärmebehandlung wird anhand von handelsüblichen pulvermetallurgischen und gegossenen Stählen geprüft. Dabei steht zum einen die Härtung und das Härte-Anlassverhalten verschiedener Stähle im Fokus, zum anderen die Unterdrückung unerwünschter intermetallischer Phasen in hochlegierten Duplex-Stählen durch rasches Abschrecken in der HIP-Anlage.

3.1. Versuchsreihen

3.1.1. Phasengleichgewicht unter Druck bei hoher Temperatur

Phasengleichgewicht von Ferrit und Austenit am Beispiel Warmarbeitsstahl

Um den Einfluss des Druckes auf das Phasengleichgewicht von Ferrit und Austenit zu untersuchen, wurde exemplarisch der Warmarbeitsstahl X38CrMoV5-1 ausgewählt. Eine druckbedingte mögliche Änderung der Phasenanteile soll anschließend durch die Messung der Härte nach dem Abschrecken sichtbar gemacht werden. Es wurde unter atmosphärischem Druck sowie unter 170 MPa in der HIP-Anlage nach Halten im Feld zwischen Ac_{1b} und Ac_{1e} abgeschreckt. Mit Thermo-Calc[®] (Version S und Datenbank TCFE8) wurden zusätzlich die Phasenanteile zwischen Ac_{1b} und Ac_{1e} auf atmosphärischem Druck und unter 170 MPa berechnet. Dazu wurden die mittels Funkenspektroskopie gemessenen Elementgehalte der Rechnung zugrundegelegt. Die Elementgehalte können Tabelle A.3 entnommen werden.

Für die experimentellen Untersuchungen wurden Proben mit den Maßen 10x10x4 mm so aus umgeformten Gussblöcken entnommen, dass die untersuchte Probenfläche orthogonal zur Umformrichtung lag. Die Proben wurden anschließend im Schutzgasofen und in der HIP-Anlage gehärtet. Dazu wurde bei atmosphärischem Druck zwischen 800 und 900 °C in Schritten von 5 °C jeweils eine Probe für eine Stunde unter Schutzgas ausgelagert und in Öl abgeschreckt. Nach der Auslagerung wurde um ca. 0,3 mm abgeschliffen, um Entkohlungseffekte auszuschließen und die Härte mit 5 Messpunkten pro Probe in HV10 bestimmt. Da die Versuche in der HIP-Anlage kostenintensiver sind,

wurden nur Versuche zwischen 825 und 850 °C in Schritten von 5 °C durchgeführt und um ausgewählte Messungen bei höherer und niedrigerer Temperatur ergänzt.

Bildet sich auf erhöhter Temperatur Austenit ist eine martensitische Härtung möglich. Verbleibt das Gefüge ferritisch kann es nicht umwandeln und somit nicht zur Härtesteigerung beitragen. Die Härte wird als ein indirekter Nachweis des Gleichgewichtes zwischen Austenit und Ferrit auf Temperatur unter hohem und unter atmosphärischem Druck genutzt. Zum Vergleich ist das berechnete Phasendiagramm des Warmarbeitsstahls X38CrMoV5-1 in Abbildung B. 17 zu sehen.

Phasenanteile im Duplexstahl

Die zweite Versuchsreihe betrifft den Vergleich der Anteile von Ferrit und Austenit bei einem Duplexstahl X2CrNiMn22-4-1, der bei konventioneller Auslagerungstemperatur von 1050 °C unter atmosphärischem Druck und unter 170 MPa HIP-Druck ausgelagert wurde. Die Proben wurden jeweils für 3 Stunden auf Temperatur gehalten. Es wurden Proben mit den Abmessungen $\varnothing$ 25 mm und der Länge 10 mm behandelt. Um eine vergleichbare Abkühlrate zu erhalten wurden die Proben in der HIP-Anlage mittels Schnellkühlung gekühlt während die an atmosphärischem Druck wärmebehandelten Proben in Öl abgeschreckt wurden.

Die Phasenanteile wurden mithilfe von EBSD, einem Feritscope[®] sowie mittels XRD gemessen. Vergleichend dazu wurde mit Thermo-Calc[®] (Version 2016a und Datenbank TCFE8) der Anteil von Ferrit und Austenit unter atmosphärischem Druck und 170 MPa berechnet. Das berechnete Phasendiagramm ist in Abbildung B. 18 dargestellt.

Gleichgewicht von Karbidphasen

Bestandteil der dritten Versuchsreihe zum Gleichgewicht war die Untersuchung der Verteilung von Karbidtypen unter Druck. Der Stahl X190CrVMo20-4-1 enthält bei der verwendeten Austenitisierungstemperatur vanadiumreiche MC Karbide und chromreiche M_7C_3 -Karbide, wie im Phasendiagramm in Abbildung B. 19 erkannt werden kann. Um einen gleichgewichtsnahen Zustand zu erreichen, wurden zwei Proben des Stahls

X190CrVMo20-4-1 für jeweils 5 Stunden bei 1100 °C unter atmosphärischem Druck sowie unter 170 MPa gehalten und anschließend für bestmögliche Vergleichbarkeit in Öl bzw. in der HIP-Anlage abgeschreckt. Anschließend wurde an REM-Bildern eine optische Analyse durchgeführt, um die Phasenanteile der Karbidtypen zu bestimmen. Zum Vergleich wurde der auf Auslagerungstemperatur thermodynamisch stabile Phasenanteil und Elementgehalt der Karbide mit Thermo-Calc[®] (Version 2016a und Datenbank TCFE8) berechnet. Die optische Analyse wurde weiterhin genutzt, um die Größenverteilung der M_7C_3 und MC-Karbide zwischen atmosphärischem Druck und HIP-Druck zu vergleichen. Dabei wurde die Karbidfläche verglichen.

3.1.2. Austenitzerfall unter Druck

Latente Wärmemessung bei isothermer Temperaturführung

Üblicherweise werden Phasenumwandlungen dilatometrisch untersucht. In der HIP-Anlage ist es ohne bauliche Maßnahmen und hoch temperaturstabilen Messequipment nicht möglich, Längenänderungen während der Wärmebehandlung zu messen. Eine gangbare Möglichkeit besteht darin, die latente Wärme während einer Phasenumwandlung aufzuzeichnen. In dieser Arbeit wurde eine Temperaturdifferenzmessung an einem Gussblock aus X40CrMoV5-1 vorgenommen. Eine Zeichnung des Blockes ist in Abbildung B.20 gegeben. Die Temperatur des Blockes und die Ofentemperatur werden konstant während des HIP-Vorgangs gemessen und aufgezeichnet. Bei einer exothermen oder endothermen Phasenumwandlung ändert sich das Verhältnis von Kern- zu Ofentemperatur in Anlehnung an die Methode der Differenzial-Thermoanalyse (DTA von engl. Differential Thermal Analysis). Diese Temperaturdifferenz gibt Aufschluss über den Zeitpunkt der ablaufenden Reaktionen. Die perlitische Umwandlung wurde nach dem halbstündigen Austenitisieren bei 1050 °C bei Drücken von 25, 100, und 170 MPa in einer isothermen Versuchsführung untersucht. Dabei wurden die Haltetemperaturen von 700 bis 770 °C in Schritten von 10 K bis zum Ende der Umwandlung intern und extern aufgezeichnet. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass, um ei-

ne ausreichende Wärmemenge zu messen, ein größerer Probenkörper mit einer Masse von 640 g gewählt wurde und somit eine leichte Zeitverzögerung bei der Abschreckung entsteht. Es ist jedoch ausreichend Zeit bis zum Umwandlungsbeginn gegeben. Alle Messungen wurden mit zwei Thermoelementen im Kern und zwei Thermoelementen im Gas durchgeführt. Die verwendeten Thermoelemente sind vom Typ B (Pt30Rh/Pt9Rh). Um höchste Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden alle Versuche direkt hintereinander an immer dem selben Bauteil durchgeführt. Die Thermoelemente wurden daher zwischen den Messungen nicht bewegt. Der Druckabfall, der temperaturbedingt durch die Abkühlung von Austenitisierungstemperatur auf Haltetemperatur stattfindet, wird innerhalb der ersten 2 Minuten der Haltezeit ausgeglichen.

Für eine Gefügeanalyse sowie für Zugversuche an Proben, die unter 170 MPa im Vergleich zu 25 MPa in der HIP-Anlage wärmebehandelt wurden, wurden separate HIP-Zyklen gefahren, nachdem die Temperaturmessreihe abgeschlossen war.

Messung des elektrischen Widerstandes bei kontinuierlicher Temperaturführung

Als zweite Möglichkeit eine Phasenumwandlung vor allem in der kontinuierlichen Temperaturführung zu beobachten, wurde die elektrische Leitfähigkeit als Indikator herangezogen. Für diese Messung muss die Probe einen sehr kleinen Querschnitt und eine große Länge besitzen. Es zeigte sich in Voruntersuchungen, dass nur bei drahtförmigem Probenmaterial ein ausreichend hoher Gesamtwiderstand aufgezeichnet werden konnte. Die meisten Werkzeugstähle werden nicht als Draht produziert. Daher wurde vorerst auf beziehbaren Draht aus 100V1 und selbst umgeformten Draht aus dem Werkstoff CP2M zurückgegriffen.

Der Aufbau der Leitfähigkeitsmessung ist in Kapitel 3.4 beschrieben. Der Draht besitzt einen Durchmesser von ca. 0,85 mm und eine Länge von 30 cm, er wurde in 5 Windungen in die HIP-Anlage eingebaut. Für den Stahl 100V1 wurde 800 °C als Austenitisierungstemperatur gewählt und unter Verwendung von drei unterschiedlich großen Einlassdüsen von 6 mm, 3,2 mm und 1,9 mm mit dem Rapid Quenching sowie mit einer Ofenabkühlung abgekühlt. Für den Stahl CP2M wurde 1050 °C

als Austenitisierungstemperatur gewählt, auf 700 °C fand noch eine 10-minütige Weichglühung zur Reproduzierbarkeit des Ausgangszustandes statt. Der Druck wurde zwischen 25 und 170 MPa variiert. Während der Schnellabschreckung kann der über die Temperaturdifferenz entstehende Druckunterschied nicht ausgeglichen werden. Der Druck in Abschreckversuchen sinkt daher mit sinkender Temperatur. In den Versuchen mit Ofenabkühlung oder geregelterm Gegenheizen kann der Druck konstant gehalten werden. Der elektrische Widerstand wurde kontinuierlich aufgezeichnet. Zeitgleich wurde die Proben temperatur mit einem an der Probe anliegenden Thermoelement Typ S überwacht. Die Leitfähigkeit ändert sich bei einer Phasenumwandlung kontinuierlich. Daher wurde die Tangentenmethode analog zur dilatometrischen Bestimmung der Phasenumwandlung herangezogen, um den Umwandlungszeitpunkt und die Umwandlungstemperatur auszuwerten.

3.1.3. Neubildung von Hartphasen unter Druck

In situ Karbidbildung

Das Konzept der in situ Karbidbildung wurde in 2.6 vorgestellt. Das Konzept besteht darin, dass pulvermetallurgischer kohlenstofffrei verdüster Stahl durch Mischen mit Kohlenstoff in der HIP-Anlage Karbide ausbildet. Das Pulver ist legiert mit Niob und Chrom. Das Niob ist zur Hartphasenbildung vorgesehen, damit Chrom vollständig zur Korrosionsbeständigkeit des Materials beitragen kann. Im verdüsten Zustand liegt ein feines Netzwerk aus intermetallischer Laves-Phase vor. Es handelt sich dabei um die Laves-Phase der Zusammensetzung NbFe_2 .

In entsprechenden Versuchsreihen wurde der Einfluss von Druck, Temperatur, Reihenfolge der Aufbringung und einer Vorvergrößerungsbehandlung auf die Karbidbildung untersucht. Das verdüste Pulver X2CrNbMo12-11-3 wurde mit 1,4 Ma.-% Kohlenstoff in Form von Graphit für eine Stunde im Taumelmischer gemischt und am FZ Jülich gekapselt. Die Kapseln hatten eine Länge von 60 mm bei einem Äußerndurchmesser von

15 mm mit einer Wandstärke von 1 mm. Als Kapselmaterial wurde der gut verformbare Austenit X6CrNiMoTi17-12-2 (1.4571) gewählt. Während des Befüllens wurde das Pulver in einem Rüttler verdichtet. Die Kapsel wurde mittels Elektronenstrahlschweißen im Vakuum verschlossen, worauf ein Lecktest folgte. Darüber hinaus wurden Pulverproben in Glaskapseln mit einer Länge von 50 mm, einem Innendurchmesser von 8 mm und einer Wandstärke von 1 mm gefüllt und unter leichtem Vakuum verschlossen. Die Wärmebehandlung der Glaskapseln erfolgte zur Beobachtung der temperaturabhängigen Umwandlungsvorgänge bei 400, 1000, 1050 und 1100 °C im Muffelofen, gefolgt von einer Abkühlung an Luft. Die Kapseln wurden dem Ofen erst zugeführt, nachdem dieser die entsprechende Temperatur erreicht hatte.

Die in Jülich gefertigten HIP-Kapseln wurden mit verschiedenen Parametern für Druck, Temperatur und Haltezeit während des HIP wärmebehandelt. Drei Kapseln wurden bei den Temperaturen 1000 °C, 1100 °C und 1200 °C bei einem Druck von 100 MPa heißisostatisch gepresst. Drei weitere Kapseln wurden mit den Drücken 50 MPa, 100 MPa und 150 MPa beaufschlagt, während die Temperatur bei 1100 °C konstant gehalten wurde. Bei diesen Untersuchungen wurde der Druck aufgebracht, bevor eine Erwärmung stattfand. In einem weiteren Versuch wurde die Temperatur von 1100 °C vollständig aufgebracht, bevor der Druck hinzukam. Ein weiterer Versuch beruht auf der Erfahrung, dass die Größe der Laves-Phase einen Einfluss auf die resultierende Karbidgröße hat. Die Laves-Phase vergrößert bei 900 °C bereits, während bei dieser Temperatur noch keine Aufkohlung stattfindet. Verglichen wurden zwei Kapseln, die bei 1100 °C und 150 MPa heißisostatisch gepresst wurden, von denen jedoch eine während des Aufheizens für eine Stunde bei 900 °C ausgelagert wurde. Die in der HIP-Anlage und in der evakuierten Glaskapsel wärmebehandelten Gefüge wurden mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Im Anschluss wurden an den heißisostatisch gepressten Proben metallographische Schliffe erstellt, von denen mit dem REM Bilder aufgenommen und binarisiert wurden. Pro Probe wurden 25 Bilder bei 5000-facher Vergrößerung aufgenommen, binarisiert und mit dem Programm ImageJ ausgewertet. Danach wurden die Karbide über die Karbidextraktion aus der Matrix gelöst. Die separierten Karbide wurden erneut

im REM untersucht und mittels Röntgendiffraktometrie analysiert. Dabei wurde der 100-% Reflex der NbC-Karbide in einer Nahaufnahme gemessen. Mittels Nanoindentation der Karbide konnten die Karbideigenschaften nicht ohne Matrixeinfluss gemessen werden, was zu Ergebnissen geführt hat, die nicht aussagekräftig sind und darum nicht präsentiert werden.

In situ Nitridbildung

Analog zur in situ Karbidbildung wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals die in situ Nitridbildung erprobt. Reiner Stickstoff kann nicht wie Kohlenstoff (in Form von Graphit) zugemischt werden, da reiner Stickstoff gasförmig als N_2 vorliegt. Als Stickstoffträger wird daher feinkörniges Siliziumnitrid-Pulver zugemischt. Die Stickstofflöslichkeit im Stahl erhöht sich durch Chrom in der Matrix, weswegen das Konzept an chromlegiertem Stahlpulver erprobt wurde. Für diese Versuchsreihe wurden die pulvermetallurgischen Stähle X3CrMo15-1, X4CrNbMo15-5-1, und X8CrVMo16-6-1 verwendet. Sie wurden möglichst Kohlenstoffarm verdüst, sodass ein niedriger Gehalt an interstitiellen Elementen im Pulver vorliegt. Die Stähle wurden für diese Versuchsreihe mit 0,5 bis 1,5 Ma.-% Siliziumnitrid (Si_3N_4) der Korngröße 5 bis 100 μm für eine Stunde im Taumelmischer gemischt. Die gemessenen Elementgehalte vor und nach dem Mischen und heißisostatischem Pressen sind in Tabelle A.4 aufgelistet. Die Pulver wurden ebenfalls im FZ Jülich gekapselt. Die Kapseln hatten eine Länge von 60 mm bei einem Außerdurchmesser von 15 mm mit einer Wandstärke von 1 mm. Das Kapselmaterial ist der austenitische Stahl X6CrNiMoTi17-12-2 (1.4571). Während des Befüllens wurde das Pulver in einem Rüttler verdichtet, sodass eine hohe Klopfdichte vor dem heißisostatischen Pressen vorlag. Die Kapsel wurde mittels Elektronenstrahlschweißen im Vakuum verschlossen, woraufhin ein Lecktest folgte. Nach positivem Lecktest wurden die Kapseln bei 1050 °C und 100 MPa mit einer Haltezeit von 3 Stunden heißisostatisch gepresst. Die entstandenen Gefüge wurden mittels Lichtmikroskopie, REM und EDX sowie XRD und mittels Härtemessungen untersucht.

3.1.4. Praxisnahe Untersuchungen

Härten in der HIP-Anlage

Zur Untersuchung der Härtebarkeit in der HIP-Anlage wurden acht verschiedene Werkzeugstähle mit HIP+URQ bei 170 MPa, in Öl und durch Gasabschreckung im Dilatometer gehärtet. Die Gasabschreckung im Dilatometer wurde gezielt so eingestellt, dass exakt dieselbe Abkühlgeschwindigkeit wie in der HIP-Anlage erreicht wurde, um alleine den Druckeinfluss herauszustellen. Die Ölhärtung fand nach einer Wärmebehandlung im konventionellen Umluftofen statt. Die Proben, die in der HIP-Anlage und in Öl gehärtet wurden, hatten die Abmessung 10 mm x 10 mm x 10 mm. Die Proben, die im Dilatometer und in der HIP-Anlage gehärtet wurden, waren mit $\varnothing 4 \text{ mm} \times l = 10 \text{ mm}$ etwas kleiner. Verwendete Werkzeugstähle sind 21MnCr5, 56NiCrMoV7, X38CrMoV5-1, X100CrMoV5, X153CrMoV12, X190CrVMoW20-4-1, X210CrW12 und der HS6-5-2-C. Die Elementgehalte sind in Tabelle A. 3 zusammengefasst. Die Stähle wurden jeweils für eine halbe Stunde bei einer mittleren und einer hohen Austenitisierungstemperatur gehalten, bevor sie abgeschreckt wurden. Die Austenitisierungstemperaturen sind bei den Ergebnissen in den Tabellen A. 11 und A. 12 angegeben. Um Restaustenit umzuwandeln, wurden einige Proben tiefgekühlt, dies ist ebenfalls in der Tabelle gekennzeichnet. Neben der Härte wurden auch die entstandenen Gefüge im Schliff miteinander verglichen. Ein Sonderversuch zur Untersuchung einer etwaigen voreutektoiden Karbidausscheidung wurde am Stahl X38CrMoV5-1 durchgeführt. Nach Austenitisierung bei 1100 °C wurde schnell auf 700 °C abgeschreckt und für 20 Minuten dort gehalten, woraufhin wieder eine schnellstmögliche Abschreckung folgte. Dies wurde in der HIP-Anlage mit URQ und am Dilatometer durchgeführt. Auch an diesen Proben wurde die Härte gemessen und das Gefüge mittels REM analysiert.

Härte-Anlassverhalten von HIP-gehärtetem Stahl

Neben dem Verhalten beim Härten in der HIP-Anlage wurde auch das Härte-Anlassverhalten von HIP-gehärteten Proben untersucht. Geprüft wurden die Stäh-

le X38CrMoV5-3, X153CrMoV12 und HS6-5-3. Proben der Abmessungen 15x15x15 mm wurden einem geschmiedetem Stabstahl entnommen, wobei die Richtung der Seigerungszeilen gekennzeichnet wurde. Der Stahl X38CrMoV5-3 und der Stahl X153CrMoV12 wurden bei 1100 °C gehärtet, der Stahl HS6-5-3 bei 1200 °C. Im Anschluss an das Härten erfolgte das konsekutive Anlassen an Luftatmosphäre in Umluftöfen der Firma Heraeus für jeweils 2 Stunden. Die Anlasstemperaturen wurden zwischen 100 und 650 °C gewählt, wobei ab 450 °C alle 25 °C ein Anlassschritt gewählt wurde, um das Sekundärhärtemaximum gut abzubilden.

Verdichten und Durchhärten von Warmarbeitsstahl in einem Schritt

Die Verdichtung bei gleichzeitiger Durchhärtung von pulverförmigem X40CrMoV5-1 stand in dieser Versuchsreihe im Fokus. Bei der Kombination von Verdichtung und Wärmebehandlung stellt die Verdichtungstemperatur zugleich die Härtetemperatur dar. Üblicherweise wird der Stahl X40CrMoV5-1 im Bereich zwischen 1020 und 1080 °C gehärtet. Die übliche HIP-Temperatur liegt bei 1150 °C. In dieser Versuchsreihe wurden Proben des X40CrMoV5-1 als Pulver in Kapseln der Geometrie $\varnothing 50 \times l = 50$ mm in der HIP-Anlage gleichzeitig verdichtet und wärmebehandelt. Die dazu gewählten Temperaturen waren 1040°C, 1075 °C, 1110 °C und 1150 °C, bei einer Haltezeit von 3 Stunden. Als Druck wurde stets 170 MPa gewählt, abgeschreckt wurde mit dem Rapid Quenching mit der 6 mm Einlassdüse. Die Dichte wurde nach dem archimedischen Prinzip in Ethanol gemessen und somit geprüft, ob eine vollständige Verdichtung in der HIP-Anlage stattgefunden hat. Anschließend wurde die Durchhärtung mit einem Härteverlauf über dem Querschnitt überprüft. Die Phasengehalte der Proben wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie ermittelt.

Untersuchungen an Duplexstahl

Duplex-Stähle sind eine Werkstoffgruppe, die bereits kommerziell sehr erfolgreich über den PM-HIP Prozess verarbeitet wird. Die Ausscheidung der versprödenenden Sigma-Phase während einer konventionellen HIP-Abkühlung ist der Grund, warum ein nachfol-

gendes Lösungsglühen notwendig ist. In dieser Arbeit wird geprüft, ob mit Schnellkühlung eine Vermeidung der Sigma-Phase bereits im HIP-Prozess möglich ist. Als Pulver wird der gasverdünste X2CrNiMoCuWN25-7-4 verwendet. Die Firma Saar-Pulvermetall stellte spezielle HIP-Kapseln mit zusätzlichem Aufsatz für eine Temperaturüberwachung im HIP-Körper her. Die Kapselgeometrie ist in Abbildung B. 21 gezeigt. Die so hergestellten Kapseln wurden mit der HIP-Anlage verdichtet. Es wurden drei Wärmebehandlungsabfolgen an drei Kapseln durchgeführt. Die Parameter sind in Tabelle A. 5 angegeben. Die Abkühlrate wurde an zwei Messstellen überwacht (vgl. Bild B. 21). Im Anschluss wurde eine Probe für die Dichtemessung nach dem archimedischen Prinzip entnommen und sichergestellt, dass eine vollständige Verdichtung erfolgt ist. Aus dem heißostatisch gepressten Pulver wurden in Längsrichtung der Kapsel jeweils 10 Kerbschlagproben durch Drahterodieren entnommen. Die Kerbschlagarbeit wurde bei den Temperaturen 20, -20 , und -46 °C ermittelt. Weiterhin wurden Gefügeanalysen durchgeführt. Das heißostatisch gepresste Material wurde zudem mit REM und EDX auf mögliche Ausscheidungen der Sigma-Phase untersucht.

3.2. Verwendete Werkstoffe und Probenherstellung

Im Folgenden werden alle in dieser Arbeit verwendeten Stähle kurz vorgestellt. Zuerst werden Einsatz- und Duplexstähle beschrieben, woraufhin die Werkzeugstähle in der Reihenfolge Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstahl folgen. Abschließend werden die am LWT entwickelten Pulvergüten vorgestellt. Die Zusammensetzungen der Werkstoffe sind in den Tabellen A. 3 und A. 4 angegeben.

21MnCr5

Der 21MnCr5 (1.2162) ist ein klassischer Einsatzstahl, der bei Kunststoffformen und Führungssäulen seinen Einsatz findet. Üblich ist eine Wärmebehandlungsabfolge mit Aufkohlen bei 870-950 °C, gefolgt von einem Austenitisieren bei 810 bis 840 °C und anschließender rascher Abschreckung und niedrigem Anlassen [137]. Die Legierungsele-

mente Mangan und Chrom erhöhen die Einhärbarkeit und die Kohlenstofflöslichkeit im Rand. Im aufgekohlten Zustand werden Randhärten von 780 HV erreicht.

X2CrNiMoN22-5-3

Der Stahl X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462) ist der bekannteste Duplexstahl. Er wird den nichtrostenden Stählen und Behälterstählen zugeordnet und findet Einsatz in der chemischen und petrochemischen Industrie, der Lebensmittelindustrie, in der Offshore-Technik und bei Meerwasserentsalzungsanlagen. Die typische Wärmebehandlung besteht aus einer Lösungsglühung bei 1020 °C bis 1100 °C und einem raschen Abschrecken in Wasser oder bei kleinen Bauteilen an Luft [138]. Das Abschrecken muss schnell genug sein, um die verspröde Sigma-Phase zu vermeiden. Komplizierte Geometrien beispielsweise bei Separatoren für die Lebensmitteltechnik werden standardmäßig über die PM+HIP Route hergestellt.

X2CrNiMoCuWN25-7-4

Auch der Stahl X2CrNiMoCuWN25-7-4 (1.4501) ist ein Duplexstahl und gehört ebenfalls zu den nichtrostenden Stählen/Behälterstählen. Hierbei handelt es sich um einen sogenannten Superduplexstahl. Diese Bezeichnung verdienen Stähle mit einer pitting resistance equivalent number (PREN) von über 40. Er findet ebenfalls Einsatz in der chemischen und petrochemischen Industrie, in der Offshore-Technik und bei Meerwasserentsalzungsanlagen, wenn besonders hohe Korrosionbeständigkeit insbesondere gegen Lochfraß (pitting) gefordert ist. Die typische Wärmebehandlung besteht aus einer Lösungsglühung bei 1040 °C bis 1120 °C und einem raschen Abschrecken in Wasser [139]. Aufgrund der höheren Gehalte an Chrom und Stickstoff ist er noch anfälliger für die Ausscheidung von Sigma-Phase als der Stahl X2CrNiMoN22-5-3. Daher wurde dieser Stahl gewählt, um zu testen, ob die Sigma-Phase beim Härten in der HIP-Anlage vermieden werden kann.

100V1

Beim 100V1 (1.2833) handelt es sich um einen niedriglegierten Kaltarbeitsstahl (Gruppe 2), der für höchstbeanspruchte Kaltschlagwerkzeuge wie Matrizen, Vorstaucher und Holzbearbeitungswerkzeuge eingesetzt wird. Gehärtet wird er im Temperaturbereich 780-820 °C, gefolgt von sehr rascher Abkühlung in Wasser [140]. Er findet in dieser Arbeit Verwendung für die Messung der Phasenumwandlungen in der HIP-Anlage mittels elektrischer Leitfähigkeit, da er standardmäßig als Draht in der Dicke von 0,85 mm bei Zapp Precision Metals GmbH beziehbar ist.

CP2M

Nicht genormt, aber dennoch als Draht stand mit dem Stahl CP2M, ein Sonderwerkstoff der Firma Dörrenberg Edelstahl, zur Verfügung. Es handelt sich um einen sekundärhärtenden Kaltarbeitsstahl mit besonders hoher Wärmeleitfähigkeit. Er wird zwischen 1030 und 1080 °C gehärtet und ist im Vakuumofen mit N₂-Druckgas härtbar [141]. Dieser Stahl wurde in der Dissertation von WILZER ausführlich beschrieben [142]

X100CrMoV5

Als Kaltarbeitsstahl der Gruppe 2 findet der Stahl X100CrMoV5 (1.2363) Anwendung für Werkzeuge, die eine hohe Härte und einen guten Verschleißwiderstand erfordern. Er eignet sich daher als Werkstoff für Scherenmesser, Stempel, Schnitt-, Stanz- und Biegewerkzeuge. Die Anlasstemperatur nach dem Härten ($T = 950-980\text{ °C}$) muss je nach Anforderung an das gewünschte Verhältnis aus Härte und Zähigkeit die Anlasstemperatur nach dem Härten ($T = 950-980\text{ °C}$) gewählt werden [143]. Eine höhere Anlasstemperatur, führt zu höherer Zähigkeit bei abnehmender Härte. Die Elemente Chrom und Molybdän erhöhen die Einhärtbarkeit und führen in Kombination mit Vanadium zu einem Sekundärhärtemaximum beim Anlassen. Der hohe Kohlenstoffgehalt führt zur Bildung von eutektischen sowie sekundären Karbiden, die zusammen mit der martensitischen Matrix zum Verschleißwiderstand beitragen.

X153CrMoV12

Der Werkstoff X153CrMoV12 (1.2379) gehört zu den ledeburitischen Kaltarbeitsstählen der Gruppe 3. Im Vergleich zum X100CrMoV5 steht der Verschleißwiderstand stärker im Vordergrund als die Zähigkeit. Angewendet wird der Werkstoff unter anderem für Fließpresswerkzeuge und Kunststoffformen bei der Verarbeitung abrasiver Polymere. Aufgrund der hohen Druckfestigkeit des Werkstoffes eignet sich dieser zudem als Grundmaterial für eine PVD/CVD-Beschichtung. Die hohen Kohlenstoff- sowie Chromgehalte führen zu einem höheren Gehalt an eutektischen Karbiden sowie Sekundärkarbiden. Die Wärmebehandlung besteht aus Härten und Anlassen. Eine hohe Härtetemperatur von 1080 °C bewirkt eine verstärkte Auflösung von Karbiden, wodurch beim anschließenden Abschrecken der Restaustenitgehalt zunimmt. Dies kann aus Gründen der Maßeinstellung unerwünscht sein, sodass höhere Anlasstemperaturen erforderlich sind, um den Restaustenitgehalt zu verringern. Neben einer erhöhten Zähigkeit fördert dies die Warmhärte. Alternativ kann eine niedrige Austenitisierungstemperatur (1000 °C) mit einem niedrigen Anlassen gewählt werden, wodurch ebenfalls gute Maßtoleranzen bei niedriger Warmfestigkeit erreicht werden [144]. Es muss dabei 2 bis 3 mal angelassen werden.

X190CrVMo20-4-1

Als pulvermetallurgisch hergestellter, hochlegierter Kaltarbeitsstahl zeichnet sich der Stahl X190CrVMoW20-4-1 (Markenname: M390) durch eine Kombination aus hohem Verschleißwiderstand sowie guter Korrosionsbeständigkeit aus [145]. Der Verschleißwiderstand wird dabei durch einen hohen Karbidgehalt erreicht, während gleichzeitig ein hoher Anteil von Chrom in der Matrix gelöst bleibt und dadurch die Korrosionsbeständigkeit erhöht. Aufgrund dieses Eigenschaftsprofils wird er auch zur Gruppe der sogenannten Kunststoffformenstähle gezählt. Der Anwendungsbereich liegt in der polymerverarbeitenden Industrie mit dem Schwerpunkt auf Formeinsätze für die Herstellung von CDs, Formen zur Verarbeitung von Duroplasten und zur Herstellung von Chips für

die Elektronikindustrie. Die Wärmebehandlung besteht aus den Schritten Härten (1100-1180 °C), Tiefkühlen und Anlassen. Für die bestmögliche Korrosionsbeständigkeit wird ein zweimaliges niedriges Anlassen empfohlen. Liegt der Schwerpunkt dagegen auf dem Verschleißwiderstand, sollte zwei Mal knapp oberhalb des Sekundärhärtemaximums angelassen werden.

X210CrW12

Beim X210CrW12 handelt es sich um einen ledeburitischen Kaltarbeitsstahl mit höchstem Verschleißwiderstand und höchster Scheidhaltigkeit, der zum Schneiden von Blech bis 4 mm Dicke geeignet ist. Er wird unter anderem für Schnitt-, Stanz- und Prägewerkzeuge eingesetzt. Gehärtet wird dieser Stahl üblicherweise von 950-980 °C an Luft oder in Öl. Der Wolframanteil in diesem Stahl führt zu einer leichten Sekundärhärte beim Anlassen [146].

56NiCrMoV7

Der 56NiCrMoV7 (1.2714) wird als Warmarbeitsstahl mit geringer Sekundärhärte für Schmiedegesenke, Pressstempel oder Druckplatten eingesetzt [147]. Da die Werkzeugquerschnitte solcher Bauteile vergleichsweise groß ausfallen, sind Durchhärtbarkeit und Zähigkeit die Hauptanforderungen an den Werkstoff. Die hohe Zähigkeit wird vor allem durch das Hinzulegen von etwa 1,7 Ma-% Nickel erreicht und durch Vergüten ($T = 840-890\text{ °C}$) eingestellt. In Kombination mit Chrom und Molybdän wird die Einhärtbarkeit erhöht. Vanadium bildet mit Kohlenstoff feine Ausscheidungen, welche das Kornwachstum beim Austenitisieren behindern.

X38CrMoV5-3

Für den Einsatz bei höheren Betriebstemperaturen bei gleichzeitiger Verschleißbeanspruchung wird der Warmarbeitsstahl mit ausgeprägter Sekundärhärte X38CrMoV5-3 (1.2367) eingesetzt. Dieser wird für Druckgießformen mit großen Abmessungen sowie

Dorne und Profilmatrizen verwendet. Die Wärmebehandlung besteht aus den Schritten Härten ($T = 1030\text{--}1080\text{ }^{\circ}\text{C}$) und Anlassen im Bereich des Sekundärhärtemaximums [148]. Im Vergleich zum X40CrMoV5-1 besitzt er eine etwas höhere Warmhärte und Anlassbeständigkeit.

X40CrMoV5-1

Der Werkstoff X40CrMoV5-1 (1.2344) ist ein Warmarbeitsstahl, welcher für hochbeanspruchte Warmarbeitswerkzeuge wie Druckgießformen für Aluminium-, Magnesium- und Zinn-Legierungen zum Einsatz kommt, aber auch für Warmarbeitsgesenke, -matrizen und Metallstrangpresswerkzeuge eingesetzt wird. Er wird bei 1020 bis 1080 $^{\circ}\text{C}$ gehärtet und kann in Öl, oder mit Gasüberdruck abgeschreckt werden. Er besitzt eine ausgeprägte Sekundärhärte mit Sekundärhärtemaximum bei knapp unterhalb 500 $^{\circ}\text{C}$. Typische Anlassbehandlung ist ein zweimaliges Anlassen bei 550 $^{\circ}\text{C}$ [149]. Beim Härten muss darauf geachtet werden, eine nicht zu hohe Härtetemperatur zu wählen. Dies würde zu einer verstärkten Auflösung von Karbiden führen, sodass bei dem anschließenden Abschrecken eine Wiederausscheidung dieser Karbide auf den Korngrenzen stattfinden würde, wodurch die Zähigkeit abnimmt. Niedrige Austenitisierungstemperaturen führen hingegen dazu, dass bereits vorhandene Karbide als Keimstellen dienen [150].

HS6-5-2C

Der Werkstoff HS6-5-2C (1.3343) ist ein Schnellarbeitsstahl, der als Zerspanungswerkzeug zum Schrappen oder Schlichten, sowie als Kaltfließpressstempel, als Schneid- oder Feinschneidwerkzeug eingesetzt wird. Üblicherweise wird er von 1200 $^{\circ}\text{C}$ gehärtet und an Luft, mit Gas oder dem Salzbad gehärtet. Empfohlene Anlassbehandlung ist ein zweimaliges Anlassen bei 560 $^{\circ}\text{C}$ [151].

X2CrNbMo12-11-3

Hierbei handelt es sich um einen am LWT entwickelten korrosionsbeständigen Kaltarbeitsstahl. Das Grundpulver wurde durch Verdüsung mit Stickstoff bei Firma Böhler

Uddeholm in Kapfenberg als Pulver produziert. Durch Mischen mit Graphit als Kohlenstoffspender und heißisostatischem Pressen sowie Härten und Anlassen erlangt der Stahl seine Gebrauchseigenschaften, die für Umformwerkzeuge in der Polymerindustrie optimiert wurden [11]. Der Stahl wird jedoch noch nicht kommerziell eingesetzt. In dieser Arbeit wird er als Studienobjekt der in situ Karbidbildung genutzt.

X3CrMo15-1; X4CrNbMo15-5-1; X8CrVMo16-6-1

Die Pulver X3CrMo15-1, X4CrNbMo15-5-1 und X8CrVMo16-6-1 wurden ebenfalls am LWT entwickelt und sollen ihre Gebrauchseigenschaften erst durch nachträgliches Nitrieren und heißisostatisches Pressen erhalten [8]. Es handelt sich um Chromstähle, die ohne zusätzliche Zugabe von Kohlenstoff mit Stickstoffgas verdüst wurden. Das erste Pulver wurde ohne Monokarbidbildner/-nitridbildner, das zweite mit Niob als Monokarbidbildner/-nitridbildner und das dritte mit Vanadium als Karbidbildner/-nitridbildner verdüst.

Herstellung der HIP-Kapseln

Der Lehrstuhl Werkstofftechnik verfügt nicht über eine eigene Kapselfertigung, weshalb die Kapseln bei anderen Instituten, vor allem am Forschungszentrum Jülich gefertigt wurden. Sie bestehen aus dem Werkstoff X6CrNiMoTi17-12-2. Während des Füllens wurde mithilfe eines Rüttlers vorverdichtet. Verschweißt wurden die Kapseln mittels Elektronenstrahlschweißen. Dieses Schweißverfahren wird grundsätzlich im Vakuum durchgeführt und ist somit besonders geeignet, da die Schritte Evakuierung und Verschweißen zusammengefasst werden, wodurch der Evakuierungsschritt entfällt. Weitere Kapseln wurden am IWM der RWTH Aachen gefertigt. Die Kapseln wurden auch aus X6CrNiMoTi17-12-2 gefertigt, jedoch über einen Evakuierungsschritt über Nacht evakuiert und anschließend verschweißt. Eine Sonderanfertigung der Kapseln, wie sie in Bild B. 21 dargestellt ist, wurde bei Firma Saar Pulvermetall in Saarwellingen gefertigt. Die Kapseln wurden nach dem Verschweißen ebenfalls einem Lecktest unterzogen.

3.3. Wärmebehandlung

3.3.1. Heißisostatisches Pressen

Alle HIP-Versuche wurden an der Heißisostatischen Presse Quintus QIH9 des Herstellers Quintus (bis 2015 Avure) am LWT in Bochum durchgeführt. Die HIP-Anlage ist in Abbildung B. 22 abgebildet. Der Druck und die Temperatur können unabhängig voneinander gesteuert werden. Sofern nicht anders angegeben, wurde aber die Temperatur gleichzeitig mit dem Druck erhöht, sodass beide Sollwerte ungefähr gleichzeitig erreicht wurden. Standardmäßig wird eine Heizrate von 40 K/min gewählt. Der aufgegebene Druck und die Haltetemperatur wurden in jedem Teilversuch dem verwendeten Stahl angepasst und daher für jeden Versuch separat angegeben. Der höchstmögliche Druck bei dem mit der Schnellabschreckung abgeschreckt werden kann ist 170 MPa. Aus diesem Grund finden viele Untersuchungen bei einem maximalen Druck von 170 MPa statt. Standardmäßig wurde der Molybdnofen in Kombination mit dem Prozessgas Argon verwendet. Die Temperaturkontrolle erfolgte stets über zwei Ofenthermoelemente und zwei bis vier Proben thermoelemente vom Typ B (Platin30-Rhodium/Platin6-Rhodium). Für das Rapid Quenching wurde in dieser Arbeit, soweit nicht anders angegeben, die Düse mit 6 mm Innendurchmesser verwendet, um die schnellstmögliche Abschreckung zu erreichen. In den Versuchsreihen **Latente Wärmemessung bei isothermer Temperaturführung** und **Messung des elektrischen Widerstandes bei kontinuierlicher Temperaturführung** wurden auch die Düsen mit 3,2 mm und 1,9 mm Innendurchmesser verwendet.

3.3.2. Umluftofen und Dilatometer

Die Vergleichsproben zu den HIP-Versuchen wurden in konventionellen Umluftöfen wärmebehandelt, in denen die Temperaturüberwachung mit einem zugeführten Thermoelement erfolgte. Die Proben wurden dem Ofen zugeführt sobald dieser die Haltetemperatur erreicht hat. Um den Einfluss des Druckes klar vom Einfluss der Abschreckgeschwindigkeit abzugrenzen, wurde mithilfe eines Dilatometers die Temperaturführung,

die zuvor in der HIP-Anlage gemessen wurde, einprogrammiert und nachgefahren. Dazu wurde das Dilatometer Dil805 der Firma Bähr als Wärmebehandlungsinstrument verwendet. Probengeometrie war $\varnothing 4 \text{ mm} \times l = 10 \text{ mm}$. Als Abschreckgas wurde Stickstoff verwendet. Zur Temperaturkontrolle wurde ein Thermoelement Typ S (Platin10-Rhodium/Platin) mit einer Punktschweißung an der Probe angebracht.

3.4. Widerstandsmessung

Der elektrische Widerstand bzw. sein Kehrwert die elektrische Leitfähigkeit wurde in dieser Arbeit als Indikator für Phasenumwandlungen genutzt. Wie in Kapitel 2.8 beschrieben wird, kann eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit mit einer Gefügewandlung korreliert werden. Während geführter Wärmebehandlungen unter unterschiedlich hohem isostatischem Druck wurde der spezifische elektrische Widerstand an 100V1 sowie CP2M bestimmt. Zur Messung und Aufzeichnung der Leitfähigkeit wird ein Nanovolt-/Mikro-Ohmmeter Typ Keysight 34420 A in Kombination mit der Software BenchVue Digital Multimeter Pro verwendet. Gemessen wird mit der Vierleitermethode, deren Aufbau in Abbildung B. 23 gezeigt ist. Die Leiter der Stromzufuhr und Spannungsmessung wurden mittels Punktschweißung angebracht. Die Stromeinleitung erfolgte am äußersten Rand der Probe, die Drähte zur Spannungsmessung wurden auf beiden Seiten 1 cm entfernt angeschweißt. Es zeigt sich, dass die Vierleitermethode besser geeignet ist, die niedrigen auftretenden Widerstände ohne Störung durch Kontakt- oder Leitungswiderstände zu messen.

Der messbare Widerstand R ergibt sich aus dem spezifische Widerstand ρ . Für einen in Längsrichtung durchflossenen Leiter und der konstanten Querschnittsfläche A und der Länge l gilt folgender Zusammenhang:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (3.1)$$

Um einen möglichst hohen messbaren Widerstand zu erhalten, wurde daher Probenmaterial mit geringer Querschnittsfläche A von 1 mm und hoher Länge l (300 mm) verwendet.

Die Widerstandsmessung innerhalb einer HIP-Anlage ist vollkommen neu und wurde eigens für diese Versuchsreihe selbst konzipiert und implementiert. Dazu wurden Leiter, welche ursprünglich für die Messung der Thermospannungen der Anlagenthermoelemente in den Hochdruckkessel geführt wurden, für die Messung des Widerstandes der Probe und für die Stromzufuhr genutzt. Es waren jedoch immer noch Thermoelemente zur Temperaturüberwachung im Druckkessel vorhanden. Im Rahmen einer Masterarbeit wurde viel Messzeit in die Optimierung der Messmethode und der Signalausbringung investiert [152]. Eine ausgewählte Mehrfachmessung zeigte, dass aufgrund der guten Signalqualität eine Streuung des Umwandlungspunktes von ± 2 K vorlag.

3.5. Magnetinduktive Messung der Ferritanteile

Mithilfe des Messgerätes Feritscope[®] FMP30 der Firma Helmut Fischer GmbH kann der Gehalt an Ferrit in austenitischen und Duplex-Stählen sowie der Gehalt an Verformungsmartensit in austenitischen Werkstoffen geprüft werden. Die magnetinduktive Messmethode erfasst dabei alle ferromagnetischen Anteile des Probematerials, also neben α -Fe auch δ -Fe und die martensitische Phase, in Volumenprozent. Für diese Arbeit wurden Kalibrationsproben mit 33,4 Vol.-% sowie 88,8 Vol.-% Ferritanteil verwendet.

3.6. Karbidextraktion

Um die in situ gebildeten Niobkarbide gesondert zu untersuchen, wurden diese durch selektives elektrochemisches Ätzen von der Matrix isoliert. Dazu wurde zunächst die HIP-Kapsel durch Drehen entfernt. Daraufhin wurden aus jeder Probe mehrere 1 mm dicke Scheiben abgetrennt, die ein Gesamtgewicht von 4 g aufweisen. Anschließend wurden die Scheiben durch Punktschweißen mit einem Draht verbunden, der Draht mit einer Teflon-Ummantelung versehen und der Schweißkontakt mit einem Polymer versiegelt. Bei der Karbidextraktion wird in einem Elektrolyten ein Potential zwischen Probe und Gegenelektrode aufgegeben und das Potential gezielt so gewählt, dass nur die Matrix aufgelöst wird. Dieses Potenzial wurde zuvor mithilfe einer Stromdichte-

Potenzialkurve in 0,5 molarer Schwefelsäure ermittelt. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur und ohne Zirkulation des Elektrolyten durchgeführt, die Dauer eines Versuches betrug jeweils ca. 168 h. Als Elektrolyt der Karbidextraktion wurde ebenfalls 0,5 molare Schwefelsäure gewählt. Für den Einsatz in der Korrosionszelle wurden pro Versuch ca. 500 ml des Elektrolyten benötigt. Zu Beginn der Karbidextraktion wurde die Probe zunächst für 60 s bei einem Potential von -1244 mV kathodisiert, um Oberflächenoxide zu lösen. Danach wurde bis zum gesamten Auflösen des Probenmaterials das jeweilige Potenzial zur Auflösung der Matrix aufgegeben. Als Resultat blieb eine Karbid-Elektrolyt-Suspension zurück. Aus dieser wurden die Karbide mit Hilfe eines Membranfilters filtriert. Dies geschah mit einem Büchner-Trichter und einer Saugflasche, unter Einwirken eines Unterdrucks. Zunächst wurde ein Vorfilter aus Glasfasern benutzt, um grobe Verunreinigungen zu entfernen. Die Membranfilter wurden nach der Filtration mit Methanol im Ultraschallbad gereinigt, wodurch sich die Karbide aus dem Filter lösten. Die in Methanol gelösten Karbide konnten zur weiteren Untersuchung auf Kohlepad oder in Kupfertiegel pipettiert werden, das Methanol ist unter einem Abzug verdampft und die Karbide blieben zur weiteren Untersuchung übrig.

3.7. Thermodynamische Berechnungen

Zur Berechnung thermodynamischer Gleichgewichtszustände wurde die Software Thermo-Calc[®] genutzt. Sie basiert auf der CALPHAD-Methode. Entwickelt wurde die Software 1981 an der KTH (Kungliga Tekniska Högskolan, Royal Institute of Technology) in Stockholm, Schweden. Im Wesentlichen stützt sich das Programm Thermo-Calc[®] zur Berechnung der Gleichgewichtszustände auf Datenbanken mit experimentell ermittelten thermodynamischen Messwerten. Somit ist die Realitätsnähe der berechneten Gleichgewichtszustände stark von den hinterlegten Daten abhängig. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Version 2016a in Verbindung mit der Datenbank TCFe8 für Legierungen auf Eisenbasis verwendet [153, 154]. Die thermodynamischen Variablen Temperatur, Druck und Molenbruch müssen bei jeder Berechnung angegeben werden.

Üblicherweise werden die Phasen in Abhängigkeit von Element- oder Kohlenstoffgehalt und Temperatur berechnet während der Molenbruch immer bei 1 und der Druck bei einer Atmosphäre konstant gehalten werden. Die Elementgrenzen sind im Datenblatt der Datenbank angegeben und wurden in dieser Arbeit eingehalten. Der Druck wurde im Bereich von 1 atm. bis 1700 bar variiert. Die Berechnung erfolgte ohne Einschränkung der zulässigen Phasen zur Bestimmung der Phasendiagramme und Phasenanteile in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Anwendbarkeit der Datenbank TCFE8 unter Eingabe von Druck bis 1700 bar wird ausführlicher im Rahmen der Diskussion in Kapitel 5.2.1 behandelt.

3.8. Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie ermöglicht die Identifikation einzelner kristallographischer Phasen eines Gefüges. Im Gegensatz zur Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) wird nicht die Elementzusammensetzung gemessen sondern die Kristallstruktur, mithilfe derer anhand von Netzebenenabständen auf die einzelnen Gefügephasen geschlossen werden kann. In dieser Arbeit wird ein Diffraktometer vom Typ D8-Advanced der Firma Bruker verwendet. Eine Kupferkathode dient als Quelle der Röntgenstrahlung. Es wird Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,54060$ nm und Cu $K_{\alpha 2}$ mit der Wellenlänge $\lambda = 0,154439$ nm emittiert. Die nicht zu vermeidende Cu $K_{\alpha 2}$ Strahlung wird mit dem Auswerteprogramm Diffrac.EVA der Firma Bruker unter der Annahme, dass Cu $K_{\alpha 2} = 0,5 \cdot$ Cu $K_{\alpha 1}$ vom Spektrum abgezogen. Aufgrund der Fluoreszenz zwischen der Cu-Strahlung und den Eisenatomen wurde die Strahlung bis 0,17 eV von der Detektion ausgeschlossen. Bei der Messung wurde zunächst der Winkelbereich $2\Theta = 5\text{-}120^\circ$ sehr schnell abgerastert, um alle möglichen Reflexe einzuschließen. Nach dieser groben Übersicht wurde der Bereich von $20\text{-}90^\circ$ noch einmal feiner aufgelöst. Hier wurde eine Schrittweite von 0,03 mit einer Messzeit von 10 s pro Schritt und eine Rotation zur Erhöhung der Statistik eingestellt. Die Proben wurden vor der Messung bis auf 1 μm poliert und anschließend ausgebettet. Bei der Analyse von Pulvern wurden diese in

einen flachen Probenhalter geschüttet und die Oberfläche sanft auf die Messebene gepresst. Bei der Analyse von Rückstandsisolaten wurde das Isolat auf ein Kohlenstoffpad pipettiert, das seinerseits auf einem Probenhalter befestigt wurde. Die Auswertung der XRD-Spektren erfolgte mit der Software Diffrac.EVA V3.0 der Firma Bruker, wobei als Referenzdatenbank die PDF-2 1998 verwendet wurde. Unter Angabe aller im System vorhandenen Elemente fand eine automatische Identifizierung der Phasen durch die Software statt, welche um eine manuelle Prüfung ergänzt wurde. Für die Analyse der Gitterabstände über eine Reflexverschiebung wurde das Tool „Zelle angleichen“ genutzt.

3.9. Bildgebende Verfahren

3.9.1. Lichtmikroskopie

Lichtmikroskopische Untersuchungen an metallographischen Schliffen wurden an einem konventionellen Lichtmikroskop des Typs BX60M der Firma Olympus durchgeführt. Die Bilder wurden mit dem Programm ProgRes CapturePro Version 2.10.0.1 aufgezeichnet.

3.9.2. Rasterelektronenmikroskopie

Als Rasterelektronenmikroskope wurden das Gemini 1530 VP der Firma Leo und das MIRA3 der Firma TESCAN genutzt. Zur Darstellung des Gefüges wurden bis zu 10000-fache Vergrößerungen genutzt, wobei eine Hochspannung von 15 – 21 kV verwendet wurde. Der Arbeitsabstand variierte zwischen 6 und 15 mm. Es wurden sowohl der Sekundärelektronenkontrast (SE) als auch der Rückstreuelektronenkontrast (RE) verwendet. Während der RE-Kontrast in der Lage ist, die Oberflächentopographie darzustellen, können über den SE-Kontrast Rückschlüsse auf in einzelnen Phasen enthaltene Elemente gewonnen werden. So erscheinen Phasen, die schwere Elemente, wie z. B. Nb, enthalten im Bild hell, während Phasen mit leichteren Elementen dunkel wirken. Für die Analyse der chemischen Zusammensetzung kam bei Bedarf die im Leo 1530 VP verbaute Röntgenanalyseeinheit EDX (Energiedispersive Röntgenanalyse) inklusive zugehöriger Software vom Typ Gemini der Firma EDAX zum Einsatz, wobei der

Arbeitsabstand stets 8,5 mm betrug.

Rückstreuelektronenbeugung

Die Rückstreuelektronenbeugung (EBSD) (nach engl.: **e**lectron **b**ackscatter **d**iffraction) wurde hier genutzt, um die Phasenanteile von Austenit und Ferrit an Proben aus Duplexstahl zu bestimmen. Die Messungen erfolgten mittels des im MIRA3 verbauten EBSD-Detektors des Typs Nordlys nano der Firma Oxford Instruments. Die Auswertung erfolgte mithilfe der Software Aztec, welche ebenfalls von der Firma Oxford Instruments stammt. Die Aufnahmen wurden bei 500-facher Vergrößerung, einem Arbeitsabstand von 16 mm und einer Beschleunigungsspannung von 15 kV gemacht. Die Scans wurden mit einem Binning-Faktor von 4x4, einer Belichtungszeit von 19,4 ms und einer Schrittweite von 60 nm aufgenommen. Dabei hatte der Strahl einen Durchmesser von 160 nm. Pro Probe wurden im Kernbereich drei Aufnahmen mit 400x250 µm aufgenommen und ausgewertet.

3.9.3. Quantitative Bildanalyse

Die optische Bildanalyse wurde mit dem Programm ImageJ durchgeführt. Das Programm ist frei erhältlich und wird von Research Services Branch Maryland zur Verfügung gestellt [155]. Für die Analyse der Karbidgrößenverteilung wurden die Bilder der Proben binarisiert, indem ein Bandpass Filter verwendet wurde. Anschließend wurde die Analysefunktion des Programms genutzt, um die Partikelgrößenverteilung und den Flächenanteil der einzelnen Phasen auszuwerten. Für die Partikelanalysen in dieser Arbeit wurden 0,4 mm² Bildfläche pro Probe in einer 5000-fachen Vergrößerung analysiert.

3.10. Mechanische Eigenschaften

3.10.1. Härtemessung

Die Bestimmung der Makrohärte in HV30 erfolgte an nicht eingebetteten Proben gemäß der DIN EN ISO 6507-1 mit einer Prüfkraft von 294,2 N an einem vollautomatischen Härteprüfer KB30 S der KB Prüftechnik GmbH.

3.10.2. Kerbschlagbiegeversuche

Die Kerbschlagbiegeversuche wurden nach DIN EN ISO 148 an Proben mit V-Kerb (Kerbtiefe 2 mm) durchgeführt. Die Proben hatten einen quadratischen Querschnitt von 10 mm und eine Länge von 55 mm. Durchgeführt wurden die Versuche mit einem Pendelschlagwerk der Firma Wolpert bei einer maximalen Schlagarbeit von 300 J. Der Kerbschlaghammer hatte eine Auftreffgeschwindigkeit von 5,5 m/s. Die verrichtete Kerbschlagarbeit wurde durch einen Schleppzeiger bestimmt. Die durch den Schleppzeiger verursachte Reibarbeit von 1 J wurde in die Auswertung einbezogen. Die Prüftemperaturen waren -46 °C, -20 °C und Raumtemperatur (RT). Die Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur wurden durch eine Mischung aus flüssigem Stickstoff und Ethanol eingestellt und mit einem Thermometer überwacht. Die gekühlten Proben wurden nach Entnahme aus dem Kühlgemisch schnellstmöglich geprüft. Pro Tieftemperatur wurden 4 Proben geprüft, auf Raumtemperatur wurden 3 Proben geprüft.

3.10.3. Zugversuche

Für die Zugversuche wurden Probengeometrien mit Durchmesser 4 mm und Prüflänge 20 mm verwendet. Die Geometrie und Abmessung ist in Abbildung B. 24 abgebildet. Die Versuche wurden an einer Universalprüfmaschine vom Typ Zwick Z100 durchgeführt, wobei die Aufzeichnung der Probenlängung mittels Extensometer erfolgte. Die Traversengeschwindigkeit betrug während der Versuchsreihe 0,5 mm/min. Dies entspricht einer anfänglichen Dehnrate von 0,00083 1/s. Die Kraftmessung erfolgte mit Hilfe eines in der Traverse integrierten Kraftaufnehmers. Alle Messwerte wurden simultan an einem

Messrechner aufgezeichnet und gespeichert. Im Anschluss erfolgte die Auswertung durch Umrechnung der aufgezeichneten Kraft-Verlängerungs-Kurven in Spannungs-Dehnungs-Kurven.

Kapitel 4

Ergebnisse

Der Einfluss des isostatischen Druckes während einer Wärmebehandlung auf die Strukturbildungsprozesse und damit einhergehend auf die Gefüge hoch- und niedrig-legierter Stähle wurde in dieser Arbeit aus verschiedenen Blickwinkeln untersucht. Bei der Strukturbildung eines Gefüges, beispielsweise eines Werkzeugstahles, wirken mehrere Mechanismen, die vom Druck beeinflusst werden, zusammen. Wie in Kapitel 2.9 beschrieben wurde, werden in dieser Arbeit wichtige grundlegende Mechanismen möglichst isoliert betrachtet, um im Anschluss ihr Zusammenwirken auf das Gesamtgefüge im realen Bauteil tiefgehend verstehen zu können. Die Schwerpunkte, die beim Betrachten einzelner Mechanismen gesetzt wurden, sind der Druckeinfluss auf das **Gleichgewicht bei Austenitisierungs- oder Lösungsglühtemperatur** und der Druckeinfluss auf die **Kinetik des Austenitzerfalls**. Als einen Sonderfall der HIP-Anwendung wird die **in situ Hartphasenbildung** betrachtet. Unter diesem Aspekt kann der Einfluss auf unter Druck neu ausgeschiedene Hartphasen klar getrennt von bereits vorhandenen Karbiden untersucht werden. Zuletzt folgen **praxisnahe Untersuchungen** an Stählen welche zukünftig durch eine Kombination aus Verdichtung und Wärmebehandlung in einer HIP mit Abschreckfunktion hergestellt werden könnten. Hier wird der Druckein-

fluss auf verschiedene Aspekte des Anforderungskollektives an reale Stähle getestet.

4.1. Phasengleichgewicht unter Druck bei hoher Temperatur

Unter dem Aspekt des Gleichgewichtes unter Druck wird am Beispiel des Warmarbeitsstahls X38CrMoV5-3 das Zweiphasenfeld von Austenit und Ferrit betrachtet. Die Phasenzusammensetzung unter 170 MPa wird verglichen mit der Phasenzusammensetzung unter atmosphärischem Druck, indem aus dem Zweiphasenfeld schnell abgeschreckt wird. Ebenso wird die Phasenzusammensetzung eines Duplexstahles nach Lösungsglühung unter Druck verglichen mit einer Lösungsglühung ohne zusätzliche Druckbeaufschlagung. Abschließend wird an dem Kaltarbeitsstahl X190CrVMo20-4-1 ein Druckeinfluss auf das Verhältnis zwischen zwei Karbidtypen und die Karbidgrößenverteilung untersucht.

4.1.1. Phasengleichgewicht von Ferrit und Austenit am Beispiel

Warmarbeitsstahl

Am Beispiel des X38CrMoV5-1 wurde der Druckeinfluss auf das Phasenverhältnis zwischen Ac_{1b} und Ac_{1e} , also dem Zweiphasenfeld von Austenit und Ferrit, untersucht. Dazu wurden Thermo-Calc-Berechnungen durchgeführt und Härtmessungen nach einem Härten aus dem Zweiphasenfeld vorgenommen.

Das mittels Thermo-Calc berechnete Diagramm der Phasenanteile in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Bild B. 25 dargestellt. In gestrichelten Linien sind die Phasenanteile der Matrixphasen Ferrit und Austenit unter dem Einfluss von 170 MPa Druck neben den durchgezogenen Linien, die für atmosphärischen Druck ermittelt wurden, dargestellt. Die Datengrundlage für diese Berechnungen wird in Kapitel 5.2.1 diskutiert. Die thermodynamische Berechnung ergibt für atmosphärischen Druck, dass der Beginn der Umwandlung von α zu γ (Ac_{1b}) bei 815 °C und das Ende (Ac_{1e}) bei 837 °C liegt. Unter einem Druck von 170 MPa wird die Umwandlung laut Berechnungen zu tieferen Temperaturen verschoben. Ac_{1b} liegt dabei bei 806 °C, Ac_{1e} bei 829 °C.

Die thermodynamischen Berechnungen werden nun mit Härtemessungen nach einer Härtung unter atmosphärischem sowie unter HIP-Druck verglichen. Nach einer Härtung im Zweiphasenfeld sind die Bereiche, die auf Temperatur austenitisch vorlagen bereits in Martensit umgewandelt, während die Bereiche, die ferritisch verblieben sind, nicht umwandeln konnten. Die Härtemessung des X38CrMoV5-1 nach Wärmebehandlung (vgl. Bild B. 26) zeigt einen raschen Härteanstieg im Bereich der α zu γ -Umwandlung und ab 860 °C einen moderaten Anstieg aufgrund der Auflösung von Karbiden. Die Proben, die unter 170 MPa ausgelagert wurden, zeigen im Übergangsbereich von 830 bis 840 °C eine deutlich höhere Härte als die bei atmosphärischem Druck ausgelagerten Proben. Bei 825 °C und darunter resultiert die Wärmebehandlung unter Druck in der selben Härte wie ohne Druck. Oberhalb von 850 °C verläuft die Härte weitgehend vergleichbar mit leicht höherer Härte nach 170 MPa.

4.1.2. Phasenanteile im Duplexstahl

Die Anteile von Ferrit und Austenit wurden am Duplexstahl X2CrNiMoN22-5-3 nach 3-stündigem Lösungsglühen bei 1050°C in der HIP sowie im konventionellen Ofen bestimmt. Mittels EBSD und mit einem Feritscope® wurden die Anteile von Austenit und Ferrit an unter atmosphärischem Druck und unter 170 MPa lösungsgeglühten Proben ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung B. 27 zu sehen. Beide Messarten führen zu leicht unterschiedlichen Absolutwerten, jedoch wird übereinstimmend sichtbar, dass mit erhöhtem Druck eine leichte Verschiebung der Phasenanteile zugunsten des Austenit eintritt. Mit EBSD ergibt sich an unter 170 MPa geglühten Proben ein Austenitgehalt von 48,7 Vol.-%. Nach einer Glühung an atmosphärischem Druck ergibt sich ein geringerer Austenitgehalt von 45,1 Vol.-%. Das Feritscope® ist ebenfalls geeignet, um den Anteil an ferritischer Phase in einem ausscheidungsfreien Duplexstahl auszugeben, indem der gemessene Ferritanteil zu 100 Vol.-% ergänzt wird. Die Messungen der 170 MPa-Proben ergeben einen Austenitgehalt von 50,2 Vol.-%, die Messungen einer unter atmosphärischem Druck geglühten Probe ergeben einen Austenitgehalt von 49,8 Vol.-%. Zur Bestätigung des Trends wurden auch Röntgendiffraktometrische Messungen unter-

nommen. Es zeigt sich, dass der 1,1,1-Reflex der kfz-Phase, also des Austenits, nach Lösungsglühung unter 170 MPa etwas größer ist als nach Lösungsglühung bei atmosphärischem Druck. Umgekehrt ist der 1,1,0-Reflex der krz-Phase nach Glühung unter atmosphärischem Druck leicht höher. Zusammengefasst liegt der Austenitgehalt beim Lösungsglühen unter Druck leicht oberhalb des Austenitgehalts bei der Glühung bei atmosphärischem Druck.

4.1.3. Karbide im Phasengleichgewicht

Zu einem späteren Zeitpunkt wird in dieser Arbeit die Abschreckhärte des Kaltarbeitsstahls X190CrVMo20-4-1 nach HIP-Härtung mit konventioneller Härtung verglichen. Die Messung der Härte nach dem Austenitisieren und Abschrecken unter 170 MPa und unter atmosphärischem Druck mit Ölabschreckung zeigt deutliche Unterschiede. Der X190CrVMoW20-4-1 besitzt nach dem HIP eine Makrohärte von 692 HV, nach Austenitisierung bei atmosphärischem Druck ist das Material 116 HV weicher. Durch Tiefkühlen konnten die unterschiedlich wärmebehandelten Stähle beide auf rund 815 HV gebracht werden. Der Härteunterschied liegt also im unterschiedlichen Gehalt an Restaustenit begründet. In diesem Fall resultiert demnach eine Hochdruck-Wärmebehandlung in einem geringeren Austenitgehalt. Es wird untersucht, ob der Grund für den unterschiedlichen Gehalt an Restaustenit in einem unterschiedlichen Karbidauflösungsverhalten begründet ist.

Daher wurden die Phasengehalte der Karbidphasen nach Austenitisierung unter Druck sowie ohne Druck analysiert. Die optische Analyse ergibt, dass die unter 170 MPa wärmebehandelten Proben einen Volumenanteil von 2,17 % VC und 18,24 % M_7C_3 enthalten, während die unter atmosphärischem Druck wärmebehandelten Proben 2,31 Vol.-% VC und 18,16 Vol.-% M_7C_3 enthalten. Diese Unterschiede sind gering.

Laut thermodynamischen Berechnungen ist bei 1100 °C im X190CrVMoW20-4-1 die austenitische Matrix zusammen mit 19,67 Vol.-% chromreichem M_7C_3 und 2,29 Vol.-% VC stabil. Der Kohlenstoffgehalt in der Matrix ist dabei 0,359 Ma.-%. Wird der Druck von atmosphärischem Druck auf 170 MPa als Eingangsgröße gesetzt, ändert sich der

Volumenanteil leicht auf 19,77 Vol.-% M_7C_3 und 2,27 Vol.-% VC. Der Kohlenstoffgehalt in der Matrix ist dabei 0,354 Ma.-%. Mit der optischen Analyse und den thermodynamischen Berechnungen ergeben sich übereinstimmend sehr leichte Tendenzen zu einer geringeren Stabilität der VC und etwas höheren Stabilität der M_7C_3 unter Druck.

Eine Karbidgrößenverteilung, die ebenfalls mithilfe der optischen Analyse bestimmt wurde, ist in Abbildung B. 28 zu sehen. Es zeigt sich, dass sich die Karbidgrößenverteilungen nach 3-stündiger Glühung auf 1100 °C unter 170 MPa bzw. unter atmosphärischem Druck kaum unterscheiden. Für die VC-Karbide ist kein Unterschied in der Verteilung zu erkennen, die M_7C_3 -Karbide sind im mittleren Größenspektrum leicht größer nach Glühung bei 170 MPa.

4.2. Austenitzerfall unter Druck

Die Umwandlung von Austenit zu Martensit, Perlit und Bainit wird mithilfe der Messung von Umwandlungswärme und Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit innerhalb der heißisostatischen Presse beobachtet. Dabei werden der Warmarbeitsstahl X40CrMoV5-1 sowie der niedriglegierte Kaltarbeitsstahl 100V1 und der etwas höher legierte Kaltarbeitsstahl CP2M unter Drücken zwischen 25 MPa und 170 MPa untersucht.

4.2.1. Isotherme Perlitbildung am Beispiel des X40CrMoV5-1

Die entstehende Wärme bei der Umwandlung von Austenit zu Perlit wird hier genutzt, um Rückschlüsse auf die stattfindenden Phasenumwandlungen innerhalb der heißisostatischen Presse ziehen zu können. Der Probekörper wurde für 30 Minuten auf 1050 °C austenitisiert und schnellstmöglich auf unterschiedliche Haltetemperaturen abgeschreckt. Die Abbildungen B. 29 bis B. 36 zeigen den Temperaturverlauf innerhalb des Probekörpers während der Umwandlung von Austenit zu Perlit beim isothermen Halten bei 700 bis 770 °C unter 25, 100 und 170 MPa. Bei isothermem Halten oberhalb 730 °C ist eine starke Verschiebung der Umwandlung mit steigendem Druck zu län-

geren Zeiten sichtbar. Das Maximum der Wärmeabgabe wird mit steigendem Druck auf einen späteren Zeitpunkt verschoben und die Temperatur sinkt deutlich später wieder auf die Ausgangstemperatur ab. Zwischen 700 °C und 730 °C verschiebt sich die Umwandlung weniger stark. Es kann in allen Temperaturbereichen ein Absinken des maximalen Temperaturanstieges gemessen werden. Das regelungsbedingte Überspringen während des Schnellabschreckens um rund 5 K unter die Haltetemperatur ist nicht optimal, wird jedoch aufgrund der mindestens 15 Minuten betragenden Inkubationszeit bis zum Umwandlungsbeginn nicht als kritisch eingestuft. Der darauffolgende Temperaturanstieg ist dadurch jedoch schwerer als Beginn einer Umwandlung auszuwerten. Angemerkt werden muss, dass aufgrund fehlender vom Ofen ausgehender Strahlungswärme im Probeninneren die Temperatur stets 2 bis 4 °C unterhalb der Ofentemperatur liegt. Zu sehen ist dies in den Abbildungen ?? bis ?? daran, dass die Ofentemperatur, die sich stets in der Mitte der Ordinate befindet, oberhalb der Kerntemperatur liegt während kein umwandlungsbedingter Temperaturanstieg vorliegt. Dieser Effekt kann nicht auf Thermoelementalterungen zurückgeführt werden, da sich auch bei einem Austausch der Thermoelemente die selbe Differenz einstellt.

In Abbildung B.37 sind der Beginn und das Ende der Temperaturerhöhung innerhalb des Probekörpers bei isothermem Auslagern aufgetragen. Die ermittelten Werte sind in Tabelle A.6 zusammengefasst. Es wird deutlich, dass der Umwandlungsbeginn aufgrund des Überspringens schwer auszuwerten ist. Es liegt daher eine größere Streuung vor und eine Verschiebung des Umwandlungsbeginns zu längeren Zeiten deutet sich nur an. Eine Verschiebung des Umwandlungsendes mit steigendem Druck ist dagegen sehr deutlich zu erkennen. Diese Verschiebung ist im oberen Temperaturbereich stärker ausgeprägt als im unteren. Zusätzlich zum Beginn des Temperaturanstieges wurde das Erreichen der Maximaltemperatur ausgewertet. Abbildung B.38 zeigt den Zeitpunkt, zu dem das Temperaturmaximum erreicht wurde und das Ende der Umwandlung. Im Vergleich zum Beginn des Temperaturanstieges ist das Temperaturmaximum leichter auszuwerten und es zeigt sich, dass zumeist das Temperaturmaximum mit steigendem Druck zu längeren Haltezeiten verschoben wird. Insgesamt ist festzustellen, dass der Be-

ginn des Temperaturanstieges unter 170 MPa verglichen mit 25 MPa im Durchschnitt um 8 Minuten, das Temperaturmaximum um 15 Minuten und das Umwandlungsende um 19 Minuten zu längeren Zeiten verschoben wird.

Zusätzlich wurden an ausgewählten Proben die Gefüge analysiert und die mechanischen Eigenschaften im Zugversuch geprüft. Als Temperaturniveaus wurden 770 °C und 740 °C gewählt, auf denen Zugproben aus X40CrMoV5-1 jeweils eine Stunde, unter 25 MPa bzw. unter 170 MPa ausgelagert wurden, nachdem zuvor bei 1050 °C austenitisiert wurde. Die Ergebnisse der Zugversuche sind in Tabelle A. 7 aufgelistet. Die aufgezeichneten Zugkurven sind darüber hinaus in Abbildung B. 39 dargestellt. Die Zugfestigkeit R_m der bei 770 °C isotherm gehaltenen Proben ist nach Wärmebehandlung unter 170 MPa fast doppelt so hoch wie nach Wärmebehandlung unter 25 MPa, ohne dass sich die Dehnung bis zum Bruch signifikant unterscheidet. Für die bei 740 °C wärmebehandelten Proben ist der Unterschied deutlich geringer. Die unter 170 MPa behandelten Proben haben eine etwas höhere Festigkeit, wohingegen die Proben nach Wärmebehandlung unter 25 MPa eine etwas höhere Bruchdehnung aufweisen. Die gemessenen mechanischen Eigenschaften, können mit dem Gefügebild korreliert werden. Anhand der Gefügebilder zeigt sich, dass die Perlitbildung bei 770 °C nach einer Stunde unter 170 MPa erst gerade begonnen hat, wohingegen schon ein großer Anteil des Gefüges unter 25 MPa in Perlit umgewandelt ist. Abbildung B. 40 zeigt, dass das Gefüge nach dem isothermen Halten bei 770 °C unter 25 MPa deutlich mehr Perlit enthält als unter 170 MPa.

4.2.2. Kontinuierliche Umwandlung am Beispiel von 100V1 und CP2M

Neben dem Temperaturanstieg während der Umwandlung wurde auch die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit als Indikator für eine Phasenumwandlung ausgewertet. Abbildung B. 41 zeigt den Verlauf der Temperatur und der Leitfähigkeit des Probendrahtes 100V1 im Laufe eines Versuches. Es handelt sich um den Versuch unter 170 MPa mit natürlicher Abkühlung (= Heizung abgeschaltet). Natürlicherweise nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ab. Die Leitfähigkeit des Austenites ist grundsätzlich niedriger als die des Ferrits, die Leitfähigkeit sinkt somit bei der Phasenumwandlung

$\alpha - \gamma$ rasch ab. Während des Abkühlens nimmt die Leitfähigkeit bei der Phasenumwandlung γ -Fe zu Perlit (= α -FE+Zementit) auch sehr schnell wieder zu. Im Detailauschnitt, der in Abbildung B. 42 gezeigt ist, ist zu erkennen, dass sich der Verlauf stetig ändert. Um die Umwandlungstemperatur auszuwerten, wurde die Tangentenmethode, wie sie auch aus der Dilatometrie bekannt ist, herangezogen. So können der Beginn der Umwandlung und das Ende der Umwandlung ausgewertet werden. In Abbildung B. 42 findet der Beginn der perlitischen Umwandlung bei 708 °C statt, das Umwandlungsende liegt bei 691 °C. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Umwandlungszeitpunkte für die Drücke 25, 50, 75, 100, 150 und 175 MPa bei den Abschreckungen mit Düsenquerschnitten von 3,2 sowie 1,9 mm und mit einer Ofenabkühlung gemessen. Während der schnellsten Abschreckung mit dem Düsenquerschnitt von 6 mm gab es starke Schwankungen in der Aufzeichnung der Leitfähigkeit, weswegen diese Werte nicht ausgewertet werden konnten. Alle ausgewerteten Umwandlungszeitpunkte sind in Tabelle A. 8 angegeben. Wie in Kaptiel 2.4 beschrieben, nimmt die Abkühlrate mit steigendem Druck zu. Die Änderungen der Umwandlungszeitpunkte sind erst in einem ZTU-Diagramm gut vergleichbar. Die Abbildungen B. 43 bis B. 48 zeigen die unter Druck gemessenen Umwandlungspunkte eingetragen in ein ZTU-Diagramm, das bei atmosphärischem Druck erstellt wurde.

Zuerst muss bemerkt werden, dass die Startpunkte der kontinuierlichen Umwandlung bei vergleichsweise niedrigem Druck von 25 MPa (s. Abb B. 43) sehr gut mit der Umwandlungslinie übereinstimmen, die bei atmosphärischem Druck ermittelt wurden [156]. Bei natürlicher Abkühlung, also der langsamsten Kühlrate dieser Versuchsreihe, liegt das Ende der Umwandlung deutlich früher als im angegebenen Diagramm. Auch bei allen folgenden Druckstufen ändert sich der Umwandlungsbeginn für die natürliche Abkühlung nicht signifikant, das Umwandlungsende verbleibt ebenfalls bei der selben Temperatur, die mit steigendem Druck etwas schneller erreicht wird. Bei den höheren Abkühlraten, die mit der 1,9 und 3,2 mm Abschreckdüse erreicht wurden, zeigt sich, dass mit steigendem Druck, bei 50 und 75 MPa der Umwandlungsbeginn leicht, das Umwandlungsende deutlicher, verschoben wird (vgl. Abbildungen B. 44 und B. 45). Bei

100 und 150 MPa liegt der Umwandlungsbeginn wieder auf der Umwandlungslinie, die für atmosphärischen Druck ermittelt wurde, das Umwandlungsende ist weiterhin nach hinten verschoben (vgl. Abbildungen B.46 und B.47). Bei 170 MPa wird wieder ein deutlich zu längeren Zeiten und niedrigeren Temperaturen verschobener/es Umwandlungsbeginn und -ende ausgewertet, wie in Abbildung B.48 zu sehen ist.

In gleicher Weise wurde der drahtförmige CP2M untersucht. Da dieser langsamer umwandelt, wurden eine Schnellabschreckung mit einer Ofenabkühlung sowie kontrollierten Abkühlraten von 36, 20, 10 und 5 K/min verglichen. Die aufgezeichneten Daten des Versuchs unter 170 MPa sind in Abbildung B.49 dargestellt. Die schnelle Abschreckung beim Rapid Quenching ist gut zu erkennen. Die Auswertung zeigt beispielhaft Abbildung B.50. Alle ausgewerteten Umwandlungsdaten sind in Tabelle A.9 zusammengefasst. Die kontinuierlichen ZTU-Diagramme sind in den Abbildungen B.51, B.52 und B.53 angegeben. Zum Vergleich wurden die Versuche unter 25 MPa den Versuchen unter 170 MPa gegenübergestellt, wie in Abbildung B.54 gezeigt. Zu erkennen ist, dass auch die Werte unter niedrigem Druck deutlich vom ZTU-Diagramm aus früheren LWT-Untersuchungen abweichen [142]. Die Start- und Endpunkte der martensitischen und bainitischen Umwandlung liegen für alle Druckbereiche deutlich höher als in der Literatur. Dieser zunächst überraschende Effekt wird vermutlich durch eine Entkohlung beim Drahtziehen hervorgerufen, worauf in der Diskussion noch näher eingegangen wird.

Werden die Druckstufen untereinander verglichen liegt der Umwandlungsbeginn unter 170 MPa im Mittel 15 °C niedriger liegt als bei 25 MPa. Sowohl die martensitische als auch die bainitische Umwandlung werden durch den Druckeinfluss leicht verzögert.

4.3. Neubildung von Hartphasen unter Druck

4.3.1. In situ Karbidbildung

In Kapitel 4.1 zeigte sich, dass der Einfluss des Drucks auf bereits gebildete Karbide so gering ist, dass er kaum messbar war. Mit dem Konzept der in situ Karbidbildung wurde eine Methode gefunden, mit der der Druckeinfluss speziell auf die Neubildung

von Karbiden beobachtet werden kann. Das Konzept der in situ Karbidbildung beinhaltet, dass ein kohlenstofffrei verdüstes Niobhaltiges Stahlpulver mit Graphit als Kohlenstoffspender vermischt und gekapselt in der HIP verdichtet wird. Während des Verdichtens bilden sich dann Niobkarbide vom Typ MX.

In diesem Zusammenhang wurden der Einfluss von Druck, Temperatur, Reihenfolge der Aufbringung und einer Vorvergrößerungsbehandlung auf die gebildeten Karbide untersucht. Die Karbidgrößenverteilung, welche mit der optischen Analyse gemessen wurde, ist in den Abbildungen B.55 bis B.58 dargestellt. Der Einfluss der Temperatur bei gleichbleibendem Druck von 100 MPa ist in Bild B.55 zu erkennen. Es wird deutlich, dass die neu gebildeten Hartphasen um so größer werden, je höher die Halte-temperatur ist. Umgekehrt verhält es sich mit dem Druck. Bild B.56 zeigt im Vergleich den Einfluss des Druckes bei gleichbleibender Temperatur. Je höher der aufgebraachte isostatische Druck (bei gleichbleibender Temperatur von 1100 °C), desto kleiner sind die neu gebildeten Karbide. Der Einfluss des Druckes ist jedoch nicht so groß wie der Einfluss der Temperatur. Ebenfalls einen deutlichen Einfluss hat die Reihenfolge der Beaufschlagung mit Druck bzw. Temperatur. Dies ist in Bild B.57 zu sehen. Beide Versuche wurden bei 1100 °C und 100 MPa durchgeführt. Wird aber die Temperatur vor dem Druck aufgebracht, werden die Karbide deutlich gröber. Die Aufbringung von 100 MPa benötigt in diesem Fall ca. 60 Minuten. Ebenfalls gröber werden die Karbide durch eine zwischenzeitliche Glühung bei 900 °C während der Aufheizvorgangs, wie Abbildung B.58 zeigt. Trotz des hohen Druckes von 150 MPa werden die Karbide durch eine zwischenzeitige Glühbehandlung auf 900 °C deutlich gröber bei ansonsten gleicher Haltetemperatur/Druck. Dennoch bleiben die Karbide kleiner als bei einer Karbidbildung unter Atmosphärendruck.

Mit Hilfe der Rückstandsisololation können die Karbide getrennt von der Matrix betrachtet werden. Die Rückstandsisolate sind in den Bildern B.59 bis B.61 zu sehen. Neben den Unterschieden in der Karbidgröße wird deutlich, dass die Karbide, die bei niedrigerer Temperatur gebildet wurden (vgl. Bild B.59), nadeliger ausgeprägt sind und die Karbide, die bei hohen Temperaturen gebildet wurden, deutlich runder bzw. kuge-

lig ausgeprägt sind. Im Gegensatz dazu ändert sich die Morphologie durch den Druck weniger stark. Bild B. 60 zeigt, dass die unter 150 MPa gebildeten Karbide im Mittel kleiner sind, aber auch eine rundliche und keine nadelige Form besitzen.

Die Proben des X2CrNbMo12-11-3 mit Zugabe von 1,4 Ma.-% Kohlenstoff in Form von Graphit wurden nach Behandlung bei 1000 bis 1100 °C bei 100 MPa und im Vergleich dazu unter leichtem Vakuum in Glaskapseln wärmebehandelt. Die Ergebnisse der röntgenographischen Analyse sind in Bild B. 62 aufgetragen. Die Umwandlung von Laves-Phase und Graphit im Ausgangszustand zu Nb_xC_y und gegebenenfalls Restaustenit nach der Aufkohlung sind sehr anschaulich zu erkennen. Der Ausgangszustand nach dem Verdüsen zeigt nur die Reflexe des ferritischen Eisens bei ca 44,5° und Graphit bei ca 26,4°. Erst nach einer niedrigen Glühung bei 400 °C werden die Reflexe der Laves-Phase sichtbar und schärfen sich weiter, wie im Zustand 1000 °C ohne Druck zu erkennen ist. Diese Erscheinung wird mit der zunehmenden Annäherung an die Gleichgewichtszusammensetzung, dem Abbau von Gitterfehlern und der Vergöberung der gemessenen Phasen in Zusammenhang gebracht. Die Reflexpositionen der Niobkarbide wurden nach der Rückstandsisolierung genauer untersucht. Neben der Untersuchung der Auswirkungen des Druckes auf die Größe der gebildeten Karbide wurde mit der Röntgendiffraktometrie eine qualitative Phasenanalyse durchgeführt. Dabei fiel die Verschiebung der Reflexlagen der gebildeten Niobkarbide auf. Diese Verschiebung wurde an den Rückstandsisolaten verifiziert. Es zeigte sich, dass der Reflex der Niobkarbide zu höheren Winkellagen verschoben wird, je mehr Druck während der Karbidbildung aufgebracht wird. Interessanterweise verschiebt sich der Reflex ebenfalls mit steigender Temperatur bei gleichbleibendem Druck von 100 MPa zu höheren Reflexlagen.

4.3.2. In situ Nitridbildung

Analog zur in situ Karbidbildung wurde die Methode der in situ Nitridbildung untersucht. Hierbei wurde jedoch die generelle Anwendbarkeit der Methode in den Vordergrund gestellt. Die Pulver X3CrMo15-1, X4CrNbMo15-5-1 und X8CrVMo16-6-1 wurden mit Si_3N_4 gemischt und gekapselt. Die Elementgehalte nach dem Hippen wurden

mittels optischer Funkenspektrometrie ermittelt und sind in Tabelle A.4 angegeben. Der Gehalt an Stickstoff und Silizium ist im Vergleich zum Ausgangsmaterial deutlich angehoben. Die Härten der in der HIP abgeschreckten Proben sind in Tabelle A.10 zusammengefasst. Zu erkennen ist, dass die Probe X3CrMo15-1 eine hohe Härte von 622 HV30 besitzt, während X4CrNbMo15-5-1 und X8CrVMo16-6-1 nur rund 250 und 300 HV30 aufweisen. Da alle Proben in dem selben HIP Zyklus behandelt wurden, kann ein Unterschied in der Abschreckgeschwindigkeit nicht für die Härteunterschiede verantwortlich sein.

In Abbildung B.63 ist das X3CrMo15-1 Pulver vor, in B.64 nach der HIP-Behandlung dargestellt. Das unbehandelte Pulver enthält bis auf wenige prozessbedingte Oxide keine Ausscheidungen. Nach dem Mischen mit Si_3N_4 und Hippen zeigt sich, dass das Si_3N_4 zum Teil in der Matrix gelöst wurde, aber noch deutliche Rückstände des Si_3N_4 zwischen den Pulverkörnern zu finden sind, vgl. Bild B.64 a). Bild b) zeigt eine lichtmikroskopische Gefügaufnahme des angeätzten Gefüges. Es sind martensitische und ferritische Bereiche erkennbar ist. Zusammen mit den Härtmessungen lässt sich schließen, dass der aus dem Si_3N_4 gelöste Stickstoff zur austenitischen Umwandlung bei 1050 °C beigetragen hat und, dass sich während des Abschreckens Martensit gebildet hat. Um die ehemaligen Si_3N_4 -Körner herum zeigen sich nicht angeätzte ferritische Bereiche im Größenspektrum um 100 μm .

Die Abbildung B.65 zeigt X4CrNbMo15-5-1-Pulver im Ausgangszustand vor dem Hippen und in Bild B.66 nach dem Hippen. Im Ausgangszustand ist zu erkennen, dass das gesamte Pulverkorn mit einer hellen, eutektischen Phase fein durchzogen ist. Diese feingliedrige, eutektische Phase kann mittels EDX als NbFe₂-Laves-Phase erkannt werden. Bild B.66 a) zeigt ein Gefüge mit fein verteilten kleinen Ausscheidungsphasen, die im Rückstreukontrast heller als die Matrix erscheinen. Mittels EDX zeigt sich, dass es sich um Niobnitride handelt. Teilweise säumen die Nitride ehemalige Pulverkorn Grenzen, sie befinden sich aber auch im Pulverkorn. Die dunklen Ausscheidungen können mithilfe von EDX als siliziumreiche Oxide identifiziert werden. Nicht abgebildet ist, dass auch in diesem Pulver Bereiche auftreten, an denen noch Si_3N_4 zu finden ist. Allerdings deutlich

seltener als beim X3CrMo15-1. Das verdichtete Pulver zu ätzen ergab keine weiteren Informationen. Es wurden keine martensitischen Bereiche gefunden. Das letzte Pulver der Versuchsreihe ist X8CrVMo16-6-1. Die REM-Aufnahmen vor und nach der in situ Nitridbildung sind in den Bildern B. 67 und B. 68 abgebildet. Vor der HIP-Behandlung ist das Gefüge ausscheidungsfrei, jedoch sind die Korngrenzen im Material sehr deutlich zu erkennen. Nach der in situ Nitridbildung zeigt sich in der Übersicht in Bild B. 68 a) ein Gefüge mit hohem Anteil an dunklen Ausscheidungen. Die Ausscheidungen wurden mittels EDX analysiert und zeigen hohe Gehalte an Stickstoff und Vanadium, was auf Vanadiumnitride schließen lässt. Im Übersichtsbild ist zu erkennen, dass die Vanadiumnitride die ehemaligen Pulverkorngrenzen stark belegen. Bild B. 68 b) zeigt, dass noch geringe Gehalte an Si_3N_4 im Material verblieben sind. Um das Siliziumnitrid herum bilden sich Vanadiumnitride in einer besonders hohen Dichte. Die Vanadiumnitride innerhalb des Pulverkorns scheinen auf den metallurgischen Korngrenzen zu liegen. Auch in dieser Variante konnte kein martensitisches Gefüge mittels Ätzen nachgewiesen werden. Hier ist ebenfalls ein vollständig ferritisches Gefüge verblieben.

Ebenfalls wurden XRD-Messungen vor und nach dem HIP durchgeführt. Die aufgezeichneten Diffraktogramme sind in Abbildung B. 69 dargestellt. Es wird deutlich, dass neben der kubisch raumzentrierten Matrix keine Ausscheidungsphasen in den Ausgangszuständen der Pulver messbar sind. Das Si_3N_4 -Pulver wurde vermessen, um zu überprüfen, ob sich das Pulver vollständig in der Matrix gelöst hat. Das Diffraktogramm von X3CrMo15-1+ Si_3N_4 nach HIP weist keine Rückstände von Si_3N_4 -Pulver auf und keine weiteren Ausscheidungen. Der Hauptreflex des α -Fe besitzt eine Doppelreflexstruktur, was auf das Vorliegen zweier krz-Matrixphasen hinweist. Die hier auftretende Reflexverbreiterung wird mit einem martensitischen Gefüge assoziiert. Das Diffraktogramm des X8CrVMo16-6-1+ Si_3N_4 nach HIP zeigt Reflexe einer zweiten Phase. Diese Reflexe können sowohl durch CrNbN als auch durch Nb_2N hervorgerufen werden. Beide Phasen sollten jedoch auch an Stellen, an denen hier kein Reflex liegt, Reflexe aufweisen. Beim gehipten X4CrNbMo15-5-1+ Si_3N_4 stimmen die Reflexlagen der VN mit den hier ermittelten Reflexlagen überein.

4.4. Praxisnahe Untersuchungen

An dieser Stelle werden die Ergebnisse der Stähle vorgestellt, welche zukünftig durch eine Kombination aus Verdichtung und Wärmebehandlung in einer HIP mit Abschreckfunktion hergestellt werden könnten. Hier werden sowohl die Fragen nach einer passenden HIP-Temperatur für die zeitgleiche Verdichtung und Wärmebehandlung gestellt, als auch die Auswirkungen der HIP-Wärmebehandlung auf die resultierende Härte und das Härte-Anlassverhalten betrachtet.

4.4.1. Härten in der HIP

Die Ansprunghärte nach Härten in Öl und mittels Schnellabschreckung in der HIP wurde an den Stählen 21MnCr5, 56NiCrMoV7, X38CrMoV5-1, X100CrMoV5, X153CrMoV12, X190CrVMoW20-4-1, X210CrW12 und HS6-5-2C untersucht und ist in Tabelle A. 11 sowie in Diagramm B. 70 zusammengefasst.

Bei den Stählen X100CrMoV5, X153CrMoV12, X210CrW12 und HS6-5-2C ist die Ansprunghärte ähnlich. Es ist zu erkennen, dass für die Stähle 21MnCr5, 56NiCrMoV7 und X38CrMoV5-1 die Härte nach dem HIP-Abschrecken rund 30 HV höher liegt als nach Öl-Abschreckung. Beim X190CrVMoW20-4-1 ist die Ansprunghärte nach HIP deutlich höher, nach einer Tiefkühlbehandlung steigt für beide Zustände die Härte auf über 800 HV. Lichtmikroskopische Aufnahmen des Gefüges des 21MnCr5 nach HIP- und Öl-Abschreckung sind in Abbildung B. 71 zu sehen. Das Gefüge nach URQ in der HIP ist deutlich feiner. Die Gefügaufnahmen der anderen Stähle zeigen keine im REM sichtbaren Unterschiede zwischen den Abschreckmedien URQ und Öl.

Der Vergleich der Ansprunghärten zwischen HIP und Gasabschreckung im Dilatometer mit der selben Abschreckgeschwindigkeit wurde an einer niedrigeren und einer höheren Austenitisierungstemperatur durchgeführt (vgl. Tab. A. 12). Die Ergebnisse der Härtemessung nach dem Härten in der HIP und im Dilatometer bei niedrigerer Austenitisierungstemperatur sind in Diagramm B. 72, bei höherer Austenitisierungstemperatur in Diagramm B. 73 aufgetragen. Die Unterscheidung zwischen niedrigerer und hoher

Austenitisierungstemperatur richtet sich nach den Grenzen, die im Datenblatt des jeweiligen Stahles angegeben sind. Die Austenitisierungstemperaturen zusammen mit den Härtewerten sind in Tabelle A. 12 zusammengefasst. Bei gleicher Abkühlgeschwindigkeit ist die Härte bei niedrigerer Austenitisierungstemperatur vergleichbar und nur beim 21MnCr5 erneut rund 25 HV höher. Bei erhöhter Austenitisierungstemperatur liegt die Härte nach Abschreckung mit URQ bei X38CrMoV5-3, X100CrMoV5 und X210CrW12 rund 20 bis 30 HV höher als bei gleicher Abschreckgeschwindigkeit im Dilatometer. Nach dem Tiefkühlen ist ebenfalls der X153CrMoV12 nach URQ um 25 HV härter als nach Gasabschreckung. Eine Ausnahme bildet der HS6-5-2C, der sowohl bei niedriger als auch bei hoher Austenitisierungstemperatur nach der Gasabschreckung 20 bzw. 40 HV härter ist als nach URQ. Der Zusatzversuch, bei dem der Stahl X38CrMoV5-1 mit 20-minütiger Haltestufe auf 700 °C ausgelagert wurde, zeigt, dass das Gefüge der in Öl abgeschreckten Probe Karbidausscheidungen enthält, während das Gefüge in der HIP keine mit dem REM sichtbaren Ausscheidungen aufweist. Die REM-Aufnahmen sind in Bild B. 74 zu sehen.

4.4.2. Anlassverhalten nach Härten in der HIP

In diesem Arbeitspaket werden die Folgen einer höheren Ansprunghärte nach Härten von hoher Austenitisierungstemperatur auf das Härte-Anlassverhalten betrachtet. Dafür wurden in der HIP bei 170 MPa mit URQ gehärtete Proben der Stähle HS6-5-2C, X153CrMoV12 und X38CrMoV5-3 mit unter atmosphärischem Druck gehärteten und in Öl abgeschreckten Proben verglichen. Das Anlassen erfolgte für alle Proben unter atmosphärischem Druck.

Das Härte-Anlassverhalten der untersuchten Stähle ist in Bild B. 75 dargestellt. Die einzelnen Härtewerte sind dabei in Tabelle A. 13 zusammengefasst.

Es zeigt sich, dass die Ansprunghärte für alle drei Stähle nach HIP-Härtung zwischen 120 und 70 HV höher liegt als nach konventioneller Härtung unter atmosphärischem Druck. Die unter atmosphärischem Druck gehärteten Proben gewinnen nach Anlassen bei 100 °C deutlich an Härte, sodass die gehippten Proben nur noch 30 bis 50 HV

härter sind. Die Stähle HS6-5-2C, X153CrMoV12 und X38CrMoV5-3 zeigen alle ein unterschiedliches Härte-Anlassverhalten im Vergleich zwischen den konventionell und unter 170 MPa gehärteten Proben.

Der konventionell gehärtete HS6-5-2C besitzt bis zu einer Anlasstemperatur von 450 °C eine niedrigere Härte. Ab einer Anlasstemperatur von 500 °C liegt die Härte des konventionell gehärteten HS6-5-2C höher. Das Sekundärhärtemaximum liegt in beiden Fällen bei 550 °C, für den regulär gehärteten Stahl liegt dort eine ca. 30 HV höhere Härte vor. Nach Überschreiten des Sekundärhärtemaximums ab 600 °C besitzt der in der HIP gehärtete Stahl eine leicht höhere Härte.

Anders verhält sich der Stahl X153CrMoV12. Die Ansprunghärte der 10x10x10 mm Proben unterscheidet sich von den Messungen, die an Proben mit $\varnothing$ 4 mm und Länge 6 mm im Dilatometer durchgeführt wurden. Bei den kleineren Dilatometerproben besitzt der in der HIP gehärtete Stahl eine etwas geringere Ansprunghärte als der mit Gasabschreckung im Dilatometer gehärtete Stahl. Im Vergleich zwischen HIP und konventionellem Härteofen mit Ölabschreckung liegt der in der HIP gehärtete Stahl in der Härte deutlich höher. Die Härte beider Behandlungszustände nähert sich beim Anlassen aber ebenfalls an, allerdings besitzt der konventionell gehärtete Stahl für keine Anlasstemperatur eine höhere Härte als der unter Druck gehärtete Stahl. Das Sekundärhärtemaximum ist in beiden Fällen bei 525 °C zu verzeichnen.

Der Stahl X38CrMoV5-3 weist zwar in der Ansprunghärte große Unterschiede auf, ab einer Anlasstemperatur von 200 °C verringern sich die Härteunterschiede jedoch auf nur wenige HV. Im Sekundärhärtemaximum zwischen 525 und 550 °C liegt der konventionell gehärtete Stahl 5 bis 10 HV oberhalb des unter Druck gehärteten Stahls. Ab einer Anlasstemperatur von 575 °C liegt die Härte des in der HIP gehärteten Stahls leicht höher.

4.4.3. Kombination von Wärmebehandlung und Verdichtung

An den Beispielen X40CrMoV5-1 und X2CrNiMoCuWN25-7-4 wurde die Möglichkeit, die Wärmebehandlung in den Verdichtungsprozess zu integrieren, getestet. In den vor-

hergehenden Abschnitten des Kapitels 4.4 wurden schmelzmetallurgisch hergestellte Proben einer Wärmebehandlung in der HIP unterzogen. Nun wird gekapseltes Pulver in einem Schritt verdichtet und wärmebehandelt. Die Wahl einer für Verdichtung und Wärmebehandlung passenden HIP-Temperatur wird untersucht.

X40CrMoV5-1

Die Dichte der mit HIP verdichteten Pulver wurde nach dem archimedischen Prinzip bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass für alle Proben eine Dichte von $7,74 \text{ g/cm}^3$ erreicht wurde. Dies entspricht der Dichte von gegossenem Material, also einer Dichte von 100%. Die Härteverläufe über dem Probenquerschnitt sind in Abbildung B. 76 aufgetragen. Die Proben wurden alle vollständig durchgehärtet, es gibt keinen Härteabfall in der Mitte. Die niedrige Härte in den Randbereichen deutet darauf hin, dass Kapselmaterial mitgemessen wurde. Nach dem Verdichten bei 1075 °C und 1110 °C wird eine Härte von 720 HV erreicht. Das Gefüge ist vollständig martensitisch. Die Probe, die bei 1150 °C verdichtet wurde, ist mit Rund 675 HV 10 etwas weicher. Deutlich weniger Härte besitzt die Probe, die bei 1040 °C verdichtet wurde. Die Röntgendiffraktogramme des Materials sind in Bild B. 77 abgebildet. Die Diffraktogramme zeigen, dass alle Proben aus der kubisch raumzentrierten Phase, in diesem Fall Martensit, bestehen. Das Diffraktogramm der 1175 °C -Probe zeigt einen minimalen Reflex der kubisch flächenzentrierten Fe-Phase. An dieser Stelle ist von Restaustenit auszugehen. Ein für alle Proben beispielhaftes Gefügebild ist in Bild B. 78 gezeigt. Ein nadeliges, martensitisches Gefüge ist zu sehen, in dem fein verteilt hier hell erscheinende Chromkarbide vorliegen.

X2CrNiMoCuWN25-7-4

Es wurden drei Kapseln des X2CrNiMoCuWN25-7-4 mit drei unterschiedlichen Wärmebehandlungsstrategien verdichtet. Dabei wurde einmal die Verdichtung auf der üblichen Lösungsglüh-temperatur von 1040 °C unter 100 bzw. 170 MPa sowie auf der konventionell gebräuchlichen HIP-Temperatur von 1120 °C , vgl. Tabelle A. 5. Die Abschreckung

erfolgte immer gleich, nämlich mittels URQ bei 100 MPa. Abbildung B. 21 zeigt die Messstellen für die Temperaturüberwachung. Zwischen 1000 und 700 °C betrug die Abkühlrate für das untere Thermoelement 4,2 K/s, für das obere Thermoelement 3,5 K/s. Die resultierenden Dichten sind in Tabelle A. 14 angegeben. Die Wärmebehandlungsstrategie für Kapsel 1 führte zu keiner vollständigen Verdichtung. Die Untersuchungen mit XRD und REM zeigen bei keiner Kapsel Anzeichen für die Ausscheidung der unerwünschten Sigma-Phase. Da Ausscheidungen im Bereich unterhalb der Detektierbarkeit mit XRD und REM aber noch zu Versprödungen im Tieftemperaturbereich führen, wurde die Kerbschlagarbeit bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Die Kerbschlagarbeit W für beide Kapseln ist in Tabelle A. 15 aufgelistet. Die Abbildungen B. 79 und B. 80 zeigen, dass die Kerbschlagarbeit bei beiden Proben mit ca. 250 und 195 J hoch liegt und mit sinkender Temperatur leicht abfällt. Die Streuung der Werte nimmt mit sinkender Temperatur zu. Die Kapsel, welche bei 1040 °C unter 170 MPa behandelt wurde, weist in allen Temperaturbereichen eine Kerbschlagarbeit auf, die über der Kerbschlagarbeit der bei 1120 °C und 170 MPa gehipten Probe liegt. Ein Vergleich mit Literaturwerten zeigt, dass bei den erreichten Tieftemperatur-Kerbschlagarbeiten der Anteil der Sigma-Phase unterhalb von 1 Vol.-% liegen muss [157]. In vielen Anwendungsbereichen des X2CrNiMoCuWN25-7-4 liegt der vorgeschriebene Mindestwert für die Kerbschlagarbeit bei 50 J bei -46 °C. Dieser Wert wird hier sicher erreicht. Die Bruchflächenuntersuchungen zeigen, dass ein duktiler Wabenbruch vorliegt. Abbildung B. 81 zeigt die Bruchfläche einer bei 20 °C geschlagenen Probe. In den Waben können sehr vereinzelt Oxide gefunden werden. Mit EDX-Messungen wurden die Oxide als Siliziumreich erkannt. Es handelt sich hier nicht um die Sigma-Phase.

Kapitel 5

Diskussion

Die Kombination aus Verdichtung und Wärmebehandlung in der heißsostatischen Presse stellt eine völlig neue Art der Wärmebehandlung dar. Zum einen ist ein hochkomprimiertes Gas als Abschreckmedium bis jetzt nur mit dem URQ-Verfahren und innerhalb einer heißsostatischen Presse nutzbar, zum anderen hat der Druck als thermodynamische Größe während der Wärmebehandlung einen Einfluss auf verschiedene Aspekte der Strukturbildung im Stahl.

In dieser Arbeit wurde die Möglichkeit zur Wärmebehandlung unterschiedlicher, vor allem martensitisch härtbarer Stähle erprobt und die Einflüsse des Druckes auf das resultierende Gefüge untersucht. Das Zusammenspiel vieler Faktoren, die in ihrer Summe die hohe Festigkeit des Stahls bewirken, machen Stahl zu einem vielseitigen und sehr komplexen Werkstoff. In der Literatur wurde gezeigt, dass einige der festigkeits- und härtbarkeitssteigernden Faktoren durch eine Wärmebehandlung unter Druck im GPa-Bereich beeinflusst werden.

Daher wurden in dieser Arbeit wichtige Einflüsse auf die Strukturbildung möglichst isoliert betrachtet, um zu prüfen, ob ein Druckeinfluss im Druckbereich unterhalb von 200 MPa nachweisbar ist, und, um im Anschluss die Auswirkungen einzelner durch

Druck beeinflusster Mechanismen auf das Gesamtgefüge zu diskutieren. Konkret wurde der Druckeinfluss auf Phasengleichgewichte und die Kinetik von Phasenumwandlungen sowie auf Karbidbildungsprozesse untersucht. An dieser Stelle wird nun zunächst die Abschreckwirkung im Allgemeinen betrachtet, woraufhin einzelne Strukturbildungsprozesse analysiert werden. Diese Erkenntnisse werden abschließend in einen Gesamtkontext gestellt.

5.1. Abschreckgeschwindigkeit und Härten in der HIP-Anlage

Die erste Fragestellung dieser Arbeit war die generelle Anwendbarkeit der Abschreckung in der HIP-Anlage für reale Werkstoffe. Im Abschnitt 2.3 wurde theoretisch betrachtet, welchen Einfluss der HIP-Druck im Vergleich zu einer Gasabschreckung im Vakuumofen auf den Wärmeübergang hat. Dabei zeigte sich, dass durch die höhere Wärmekapazität und Dichte des komprimierten Gases in der Theorie ein knapp 8 mal so hoher Wärmeübergangskoeffizient berechnet werden kann. Das würde bedeuten, dass der Wärmeübergangskoeffizient sogar höher wäre als der von Öl. In früheren Untersuchungen hat auch HÖFTER die inverse Temperaturfeldmethode genutzt, um Wärmeübergangskoeffizienten zu bestimmen [68]. Die von HÖFTER ermittelten Werte können, wie in Abbildung B.82 gezeigt, mit den von GÖKDAL für die HIP-Abschreckung ermittelten Werten verglichen werden. Es wird deutlich, dass der Wärmeübergangskoeffizient von Öl im Bereich zwischen 350 und 650 °C bis zu 3 mal so groß ist wie der Wärmeübergangskoeffizient in der HIP-Anlage bei 170 MPa unter Anwendung von Stickstoffgas. Im hohen und niedrigen Temperaturbereich ist der Wärmeübergangskoeffizient in der HIP-Anlage jedoch höher als der von Öl. Der Wärmeübergangskoeffizient an bewegter Luft entspricht ungefähr einem fünftel des Koeffizienten in der HIP-Anlage. Wäre der Wärmeübergang, wie über die Nusseltzahl berechnet, knapp 8 mal so hoch wie der Wärmeübergangskoeffizient einer konventionellen Gasabschreckung, würde sich ein Wärmeübergangskoeffizient von über 2300 W/m²K ergeben, was der Abschreckwirkung von bewegtem Öl entspricht (vgl. Tabelle

A. 2). Diese Überschätzung liegt wahrscheinlich an der komplexen Strömungssituation und der in der Berechnung vereinfachten Annahme, dass das Gas eine konstante Temperatur besitzt. Die Abschreckwirkung ist also nicht so hoch wie zuerst angenommen, dennoch wird ein hohes Potenzial sichtbar.

Um die Anwendbarkeit der Abschreckmethode also weiter zu prüfen, wurden pulvermetallurgische Stähle untersucht, bei denen die Ausscheidung von unerwünschten Phasen durch schnelles Abschrecken vermieden werden muss. Beim Härten des X40CrMoV5-1 muss die Bildung von Bainit oder Perlit sowie eine netzwerkartige Karbidstruktur vermieden werden, beim Abschrecken des X2CrNiMoCuW25-7-4 muss die Ausscheidung der versprödenenden Sigma-Phase vermieden werden. Nur wenn die Abschreckung schnell genug vonstatten geht, ist die Kombination von Verdichtung und Wärmebehandlung sinnvoll und technisch umsetzbar. Es muss also untersucht werden, ob es bei diesen zwei ausgewählten Stählen möglich ist, sowohl die vollständige Verdichtung als auch das gewünschte Zielgefüge in einem Behandlungsschritt zu erreichen.

Die Härteverläufe über dem Querschnitt des X40CrMoV5-1 (vgl. Abbildung B. 76) zeigen, dass die Durchhärtung im Querschnitt von 55 mm kein Problem darstellt, und, dass das Gefüge bei allen hier gewählten HIP-Parametern eine 100 %ige Dichte erreicht. BAYER und SEILSTORFER zeigten, dass bei sehr langsamer Abkühlung von vergleichsweise hoher HIP-Temperatur ein versprödenendes Karbidnetzwerk entsteht [84]. Die Gefügeuntersuchungen in dieser Arbeit machen deutlich, dass nach dem Schnellabschrecken kein Karbidnetzwerk entstanden ist. Allerdings zeigt sich, dass die ehemaligen Pulverkorn Grenzen mit Oxiden belegt sind, was ebenfalls sehr nachteilig für die Zähigkeitseigenschaften des Stahls ist. Oberflächenoxide können jedoch nicht über die Wahl der Austenitisierungstemperatur beeinflusst werden.

Vollständige Verdichtung wurde ebenfalls für den gekapselten PM-Stahl X2CrNiMoCuW25-7-4 erreicht. In der Literatur wird gezeigt, dass dieser Stahl für eine Sigma Phasenversprödung besonders sensibel ist [78]. Nach Chen et al. muss der Duplexstahl X2CrNiMoN22-5-3 mit mindestens 1 °C pro Sekunde abkühlen, um bei der Wärmebehandlung die σ -Phase zu vermeiden [79]. Wie Abbildung B. 14 zeigt,

bildet der X2CrNiMoCuW25-7-4 noch früher Sigma-Phase. Die Temperaturmessung an den Bohrungen der Kapsel (vgl. Abbildung B. 21) ergaben, dass zwischen 1000 und 700 °C die Abkühlrate für das untere Thermoelement 4,2 °C/s beträgt und 3,5 °C/s für das obere Thermoelement. Mithilfe der Tieftemperatur-Kerbschlagprüfung konnte schließlich gezeigt werden, dass diese Abkühlrate ausreicht, um die Sigma-Phase zu vermeiden und somit das gewünschte Zielgefüge eingestellt werden kann, während im selben Prozess auch eine vollständige Verdichtung erreicht wird. Die Abschreckung erfolgte bei nur 100 MPa, was bedeutet, dass mit 170 MPa sogar noch höhere Abschreckraten zu erwarten sind.

Im Abschnitt 4.4.1 **Härten in der HIP-Anlage** wurden verschiedene martensitisch härtbare Werkzeugstähle auf die Härte nach Abschreckung in der HIP-Anlage, mit Öl und mit regulärer Gasabschreckung getestet. Dabei wurden zuerst kleine Proben-geometrien mit Abmessungen 10x10x10 mm und Ø4x10 mm untersucht. Unter diesen Bedingungen kann mittels HIP-Abschreckung jeder der getesteten Werkzeugstähle gehärtet werden und zum Teil werden höhere Härten erreicht als mit der Abschreckung in Öl. Dieser Effekt tritt bei den vergleichsweise niedriger legierten Stählen auf, bei denen sowohl Ölabschreckung als auch HIP-Abschreckung nicht schnell genug sind, um Bainitbildung zu verhindern. Dies ist beispielsweise für den 21MnCr5 der Fall. Die Abschreckgeschwindigkeit in Öl ist höher aber die resultierende Härte ist hingegen nach Abschreckung mit der HIP-Anlage höher. Diese Messergebnisse passen zu den Untersuchungen, die von MASHL durchgeführt wurden, welche zeigen, dass auch bei einem 42CrMo4 die resultierende Härte nach einer HIP-Abschreckung höher liegt als nach einer Abschreckung in Öl [15]. Um diesen Effekt genauer zu untersuchen, erfolgten die Versuchsreihen, in denen das Umwandlungsverhalten mittels elektrischer Leitfähigkeit und Temperaturmessung untersucht wurde, welche im folgenden Kapitel diskutiert werden.

Es zeigt sich also, dass die Abschreckmöglichkeit in der HIP-Anlage nicht nur in der Theorie sondern auch an einigen praktischen Beispielen eine ausreichend hohe Abschreckgeschwindigkeit bietet. Einige neuere Veröffentlichungen zum Thema

Abschreckung in der HIP-Anlage betonen die gleichmäßige Abschreckwirkung und die damit verbundenen besonders gleichmäßigen Bauteileigenschaften [14, 85]. Die hohe Isotropie der mechanischen Eigenschaften wird auch ganz allgemein Bauteilen, die über die HIP-PM Route hergestellt wurden, zugesprochen, auch wenn sie keiner Abschreckung in der HIP-Anlage unterzogen wurden [82]. In dieser Arbeit wurden auch schmelzmetallurgische Proben mit der HIP-Abschreckung gehärtet und die Härte mit in Öl abgeschreckten Proben verglichen. Auch wenn die Streuung insgesamt sehr gering sind zeigt sich, dass die Streuung der Werte an mit der HIP-Anlage gehärteten Proben geringer ist als an den mit Öl gehärteten Proben. Auch auf diesen Effekt wird zu einem späteren Zeitpunkt noch einmal eingegangen.

5.2. Strukturbildungsprozesse in der heißisostatischen Presse

5.2.1. Druckeinfluss auf Gleichgewichtstemperaturen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde an vielen Stellen offenbar, dass das Gefüge und die mechanischen Eigenschaften nach einer HIP-Wärmebehandlung einen Unterschied zu Gefüge und Eigenschaften nach der selben Wärmebehandlung an atmosphärischem Druck haben können.

Zuerst zeigt sich eine Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen Ferrit und Austenit im Duplexstahl X2CrNiMoN22-5-3. Duplexstähle werden im Zweiphasengebiet ausgelagert und rasch abgeschreckt, um ein feines, zweiphasiges Gefüge aus Austenit und Ferrit einzustellen. Die EBSD Messungen ergaben, dass der Gehalt an austenitischer Phase nach dem Lösungsglühen unter 170 MPa rund 6 % höher ist als nach dem Lösungsglühen unter atmosphärischem Druck. Die XRD-Messungen und die Messung mit dem Ferritscope bestätigten diesen Trend.

Weiterhin kann die Umwandlung im Zweiphasenfeld $\alpha + \gamma$ am X38CrMoV5-3 beobachtet werden. Wird nach dem Halten im Zweiphasenfeld schnell abgeschreckt, so werden nur die Gefügeanteile gehärtet, die auf Temperatur bereits austenitisch waren. Die Härte kann so als ein Indikator für den Anteil an umgewandeltem Gefüge herangezogen wer-

den. Die Unterschiede nach Auslagerung unterhalb und oberhalb des Zweiphasenfelds sind eher gering. Unterhalb des Zweiphasenfeldes zeigt sich praktisch kein Unterschied, oberhalb des Zweiphasenfeldes liegt die Härte nach Wärmebehandlung unter 170 MPa rund 5 HV höher. Aber die Härte im Zweiphasenfeld liegt nach Wärmebehandlung unter 170 MPa 25 bis 100 HV höher. Dies ist ein Zeichen dafür, dass der Anteil an austenitischer Phase im Zweiphasenfeld größer ist und der Druck in der HIP-Anlage, auch wenn er im Vergleich zu früherer Forschung im GPa-Bereich gering ist, einen messbaren Einfluss auf das entstehende Gefüge hat. Diese zwei Beispiele zeigen, dass der Druck einen Einfluss auf das entstehende Gefüge hat. In diesen Fällen sind die Einflüsse für die Anwendung jedoch von keiner großen Bedeutung. Anders ist es hingegen in Bezug auf die Verschiebung der Martensit-Start-Temperatur.

Die Versuche, in denen mithilfe der Leitfähigkeit die M_S -Temperatur ermittelt wurde, wurden an CP2M-Material durchgeführt. Dabei fällt zuerst auf, dass mittels der Leitfähigkeitsmessung generell eine höhere Martensit- und Bainit-Start-Temperatur ermittelt wird, als in der Dissertation WILZER mittels der Dilatometrie. Die hier für den niedrigsten gewählten Druck von 25 MPa ermittelte M_S -Temperatur liegt ungefähr 80 °C oberhalb des Literaturwertes. Für den Stahl 100V1 wurde jedoch gezeigt, dass die Versuche bei 25 MPa sehr gut mit den Literaturangaben übereinstimmen. Daher muss überlegt werden, ob es noch einen anderen Grund für die höheren Umwandlungstemperaturen gibt. Das Stabmaterial des CP2M, das direkt vom Hersteller kommt, zeigt vor dem Umformen eine reguläre Zusammensetzung, die mit der Funkenspektroskopie ermittelt werden kann. Drahtförmig kann das Material wegen des geringen Durchmessers nicht mit der Funkenspektroskopie untersucht werden. Daher wurde der Draht nach Beendigung der Versuche mit einer Verbrennungsanalyse hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes analysiert. Dabei wurde anstatt des ursprünglichen Kohlenstoffgehaltes von 0,66 Ma.-% lediglich ein mittlerer Gehalt von 0,27 Ma.-% gemessen. Nach der empirisch ermittelten, linearen Formel von Andrews hat der Kohlenstoffgehalt einen sehr starken

Einfluss auf M_S [158]:

$$M_S = 539 - 423 \cdot C - 30,4 \cdot Mn - 17,7 \cdot Ni - 12,1 \cdot Cr - 7,5 \cdot Mo \quad (5.1)$$

Ein Verlust von Kohlenstoff beim Zwischenglühen während des Drahtziehprozesses ohne Verluste anderer Elemente würde demnach zu einer deutlichen Steigung von M_S führen. Der geringere Kohlenstoffgehalt im Material erklärt also die generell höhere M_S -Temperatur. Es zeigt sich aber auch, dass die hier ermittelten Werte nicht mit dem ZTU-Diagramm des Herstellers verglichen werden können.

Ein Vergleich der an dem entkohlten Draht gemessenen Umwandlungen unter Schnellabschreckung zeigt, dass der Beginn der martensitischen Umwandlung durch 170 MPa anstatt 25 MPa um rund 30 °C zu tieferen Temperaturen verschoben ist. Dieser Einfluss ist etwas größer als Literaturwerte, in denen von rund 4 bis 8 °C pro 100 MPa als Differenz zur M_S -Temperatur unter atmosphärischem Druck berichtet wird [28, 159, 160]. Eine Differenz kann in den sehr unterschiedlichen Legierungszusammensetzung begründet liegen. Es ist aber auch möglich, dass durch eine langsamere Abkühlung, die bei 25 MPa aufgrund der geringeren Wärmeabgabe vorkommt, auch eine voreutektoide Karbidausscheidung aus dem Ausenit eine Erklärung für die Erhöhung von M_S sein kann. Diese Karbidausscheidung würde bewirken, dass der Kohlenstoffgehalt in der Matrix sinkt, wodurch die Martensit-Start-Temperatur weiter steigt. Dieser Effekt wurde in der Dissertation von WILZER nicht festgestellt und wird auch im Datenblatt des Herstellers nicht erwartet [141, 142]. Unabhängig von dem Beginn der martensitischen Umwandlung deutet es sich an, dass sich das Ende der Umwandlung (M_F) zu niedrigeren Temperaturen verschiebt.

Die Verschiebung der M_S -Temperatur bewirkt beim X2CrNbMo12-11-3+1,4Ma.-% C möglicherweise, dass bei einer Härtung unter HIP-Druck Restaustenit verbleibt, während dies bei den Proben, die in Glaskapseln bei gleicher Temperatur behandelt wurden, nicht der Fall ist. Abbildung B.62 zeigt im XRD-Spektrum die deutlichen Reflexe des Restaustenits nach HIP-Härtung von 1000 und 1100 °C unter 100 MPa im Vergleich zu 1000 und 1100 °C ohne Druck. Auch in der Literatur wurde festgestellt, dass Restaus-

tenit nach einer Wärmebehandlung unter hohem Druck verbleibt, während er bei einer Wärmebehandlung an atmosphärischem Druck nicht gemessen wird [28]. Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass in weiteren Untersuchungen auch noch eine andere Erklärung für den erhöhten Gehalt an Restaustenit gefunden wurde. Es wurde festgestellt, dass der Kohlenstoffgehalt im Karbid durch Druck absinkt, was wiederum zu höherem Kohlenstoffgehalt in der Matrix und damit zur Förderung des Restaustenitgehaltes führt. Möglicherweise wirken beide Mechanismen zusammen.

Thermodynamische Berechnungen unter Einbezug eines hohen Drucks

In dieser Arbeit wurden die untersuchten Gleichgewichtsphasen mit thermodynamischen Berechnungen anhand der CALPHAD-Methode mit dem Programm ThermoCalc[®] verglichen. Für das Phasengleichgewicht im α - $+$ γ -Feld beim Stahl X38CrMoV5-3 (vgl. Abb. B. 25) sowie beim berechneten Karbidgehalt des X190CrVMo20-4-1 (vgl. Kap. 4.1.3) stimmen die Tendenzen der thermodynamischen Rechnung mit Eingabe eines Druckes von 170 MPa überraschend gut mit den Messungen überein. Die Berechnung des Duplexstahles X2CrNiMoN22-5-3 führte jedoch nicht zu sinnvollen Resultaten. Dabei muss in Betracht gezogen werden, inwiefern die Datengrundlage für eine thermodynamische Berechnung unter Einbezug des Druckes überhaupt gegeben ist. Im Forschungsfeld der Geologie und der Geophysik wird die Übereinstimmung von thermodynamischen Berechnungen und realen Werten kritisiert. Dabei wird jedoch zum Thema der Eisenstruktur im Erdinneren geforscht. Hier herrschen Drücke oberhalb von 355 GPa und Temperaturen um 5700 K [161]. HAMMERSCHMIDT et al. untersuchten die Möglichkeit, Druck bzw. Spannungen in thermodynamische Simulationen einzubeziehen, um dies in der geophysikalischen Forschung einzusetzen. Dabei werden Drücke bis zu 1 TPa betrachtet und Abweichungen der Hochdruckberechnungen zum realen Verhalten beispielsweise von Platin aufgezeigt. Bei Drücken oberhalb von 50 GPa weicht die mit aktuell verfügbaren CALPHAD-Methoden berechnete Wärmekapazität von Platin stark von realen und sogar physikalisch möglichen Werten ab [162]. Die existierenden druckabhängigen Datenbanken sind laut HAMMERSCHMIDT et al. auf bestimmte Anwendungen und Drücke unterhalb von 50 GPa limitiert, wobei auch in diesem Bereich

niedrigerer Drücke bestimmte nichtlineare Abhängigkeiten der elastischen Konstanten von Druck, Temperatur und Zusammensetzung sehr genau betrachtet werden müssen, um sinnvolle Vorhersagen zu treffen [162].

Werden Druckbereiche betrachtet, die bei rund einem GPa und darunter liegen, kann eine positivere Bilanz gezogen werden. EMUNA et al. berichten, dass sie ein Modell entwickelt haben, mit dem es möglich ist die Druckeinflüsse auf die Phaseninteraktion in den zweiphasigen Systemen Bi-Sb und Pb-Sn thermodynamisch sehr genau zu modellieren und somit binäre Phasendiagramme unter Druck bis 1,25 GPa realitätsnah zu berechnen. Als Eingabegrößen dienen die Dichten und Schallgeschwindigkeiten der festen und flüssigen Phasen unter atmosphärischem Druck [163].

In Thermo-Calc[®] implementiert wurde ein Modell von LU, SELLEBY und SUNDMAN, das für moderate Drücke sehr gut geeignet scheint. An Beispielen von Eisen und Magnesiumoxid wird gezeigt, dass bei Eisen bis 100 GPa, bei MgO bis 300 GPa sehr gute Übereinstimmungen zwischen Berechnung und Messwerten erreicht werden [164]. Die Herausgeber der Thermo-Calc[®] Software geben auf Nachfrage an, dass mit der Datenbank TCFE8 reines Eisen bis 100 GPa berechnet werden kann. Für andere einphasige, zweiphasige oder mehrkomponentige Systeme ist die Datenbasis ausreichend, um akzeptable Ergebnisse im Druckbereich unterhalb von 2 GPa zu erhalten [165]. Bei Drücken oberhalb von 2 GPa muss mit großen Abweichungen zum realen Verhalten gerechnet werden.

5.2.2. Druckeinfluss auf Phasenumwandlungen

In dieser Arbeit wurden die Stähle CP2M, 100V1 und X40CrMoV5-1 auf ihr Umwandlungsverhalten hin untersucht. Eine selbst angefertigte und in den HIP-Ofen integrierte Messung der elektrischen Leitfähigkeit diente dazu, die Phasenumwandlungen während einer Wärmebehandlung in der HIP-Anlage nachzuweisen. Es ist gelungen Phasenumwandlungen an Drahtmaterial anhand der Änderung im Leitfähigkeitsverhalten zu erkennen. In Abbildung B. 54 ist zu sehen, dass bei der kontinuierlichen Abkühlung des CP2M nach dem Austenitisieren die bainitische Umwandlung unter 170 MPa bei niedri-

geren Temperaturen beginnt, als bei 25 MPa. Die Versuche zeigen eine Verschiebung des Umwandlungsbeginns von Austenit zu Bainit von rund 15 °C zu niedrigeren Temperaturen, während das Umwandlungsende rund 5 °C niedriger liegt. Der Stahl 100 V1 zeigt eine leichte Verschiebung der perlitischen Umwandlung zu niedrigeren Temperaturen. Der Unterschied ist allerdings sehr gering. Das Ende der perlitischen Umwandlung wird unter 170 MPa im Vergleich zu 25 MPa jedoch um mehr als 40 °C zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Da die Temperaturunterschiede stellenweise gering sind, muss auch die Größe des Druckeinflusses auf die Temperaturmessung betrachtet werden.

Druckeinfluss auf die elektromotorische Kraft in Thermoelementen

Thermoelemente gelten als die zuverlässigsten Temperaturmesseinheiten und werden aufgrund ihrer hohen Messgenauigkeit zur Überwachung der meisten Laboranlagen genutzt. Wie in Abschnitt 2.8 aufgezeigt wurde, konnte beispielsweise ein Druckeinfluss auf die elektrische Leitfähigkeit von metallischen Leitern nachgewiesen werden. Auch die Fermi-Energie eines Metalls ist druckabhängig, weshalb die messbare Thermospannung ebenfalls durch Druck beeinflusst wird [166]. Daher muss auch der Druckeinfluss auf die Messgenauigkeit der Thermoelemente betrachtet werden. Es stellt sich also die Frage, wie groß der Temperaturunterschied durch Druckeinflüsse ist. GETTING und KENNEDY haben diesen Einfluss für sehr hohe Drücke untersucht. Bei 5 GPa und 2000 °C konnte für ein Thermoelement Typ B (Pt-Pt10Rh) eine Messwertverschiebung von 28 °C festgestellt werden [166]. Die ermittelten Unterschiede in der Temperaturmessung unter Druck an den Thermoelementen des Typs K und S von HANNEMAN und STRONG werden in den Abbildungen B. 83 und B. 84 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Temperaturabweichung mit steigendem Druck und steigender Temperatur größer wird, aber dass die Art der Abhängigkeit bei Typ S deutlich größer ist als bei Typ K. Bei Typ S liegt die Abweichung bei 1 GPa geringer als 10 °C, bei Typ K weniger als 3 °C. NISHIHARA et al. veröffentlichten 2016, dass mittels in situ Röntgendiffraktometrie unter GPa-Druck eine sehr genaue Temperatur-Druck-Korrektur für Thermoelemente durchführbar ist [167]. Sie testeten ebenfalls Thermoelemente vom Typ K (NiCr-Ni) bis 7 GPa und 600 °C und stellten nur eine Temperaturabweichung von maximal -3

°C fest. Für den in dieser Arbeit verwendeten Maximaldruck von 0,17 GPa kann abgeschätzt werden, dass eine Temperaturdifferenz an Thermoelementen der Typen K und S bei unter 1 °C liegt. Druckkorrekturen für die hier verwendeten Thermoelemente Typ B (Pt30Rh-Pt6Rh) konnten nicht gefunden werden. Es wird zwar erwartet, dass nach Sichtung der Literatur der Effekt auf Typ B-Thermoelemente nicht bedeutend größer sein wird als auf andere Thermoelemente, es muss jedoch bei der Genauigkeit absoluter Werte von Unsicherheiten von rund 1 °C gerechnet werden.

Das bedeutet für die Messung des 100V1, bei der die Unterschiede zwischen den Druckstufen von 50 MPa bis 150 MPa für den Beginn der perlitischen Umwandlung nur bei weniger als 3 °C liegen, dass der Druckeinfluss auf die Temperaturmessung die Aussagekraft mindert.

Druckeinfluss auf die isotherme Perlitbildung bei X40CrMoV5-1

Umso deutlicher verschiebt sich die Perlitbildung beim isothermen Halten des X40CrMoV5-1. Die Umwandlungszeitpunkte wurden anhand der Messung der Abgabe exothermer Wärmeenergie bei der isothermen Umwandlung von Austenit in Perlit in der HIP-Anlage bestimmt. Wie in Bild B.37 zu sehen ist, beginnt die Umwandlung von Austenit zu Perlit bei 730 °C druckunabhängig nach gleicher Haltezeit. Das Ende der Umwandlung wird in diesem Temperaturbereich durch den Druckeinfluss in der HIP-Anlage jedoch zu längeren Zeiten verschoben. Sowohl bei höheren als auch bei niedrigeren Temperaturen zeigt sich der Trend, dass auch der Umwandlungsbeginn mit steigendem Druck deutlich verzögert wird. Das Umwandlungsende verschiebt sich im Mittel um rund 19 Minuten, während sich der Umwandlungsbeginn im Mittel um ca. 8 Minuten verzögert. Es lässt sich festhalten, dass die in dieser Arbeit untersuchten Stähle unterschiedlich stark ausgeprägte Änderungen des Umwandlungsverhaltens mit steigendem Druck zeigen. Auch in der Literatur wurde festgestellt, dass die Umwandlung von Austenit zu Perlit oder Bainit umso stärker durch hohen Druck verzögert wird, je höher der Stahl legiert ist [29, 36]. Dies wird in machen Arbeiten als Hinweis dafür gesehen, dass Druck die umwandlungsgeschwindigkeitsbestimmende Diffusion substituierter Elemente beeinflusst. Auf diesen Punkt soll an einer späteren Stelle noch einmal

eingegangen werden. Zunächst wird die Thermodynamik des vorliegenden Prozesses betrachtet.

In dieser Arbeit wurde vorrangig die Verschiebung der Zeitpunkte der Phasenumwandlungen gemessen, bei der Messung der isothermen Umwandlung wurde jedoch neben den Umwandlungszeitpunkten und -temperaturen auch die Temperaturentwicklung aufgezeichnet. Obwohl die Messung der Temperaturabgabe während der Umwandlung nicht im Vordergrund dieser Arbeit steht, soll diese aber dennoch Beachtung finden, da sie interessante Tendenzen zeigt. Bei Auswertung der Umwandlungspunkte fiel auf, dass die maximale Temperaturdifferenz zwischen Umwandlungsmaximum und Basislinie höher ausfällt, wenn der Druck geringer ist. Die Temperaturdifferenzen sind in Abbildung B. 85 abgebildet. Mit steigendem Druck kann zwar vermutet werden, dass die Wärmeabgabe an das ruhende Gas steigt, die Abbildungen B. 7-B. 10 zeigen aber, dass die druckbedingten Unterschiede in Wärmeleitfähigkeit, Viskosität und Wärmekapazität des Gases mit steigender Temperatur sinken und bei 700 bis 770 °C sehr gering sind. Daher muss angenommen werden, dass die Unterschiede nicht nur durch den Unterschied im Wärmeübergang zum Gas erklärt werden können.

Das Messprinzip, die exotherme Wärmeabgabe aufzuzeichnen, um Umwandlungszeitpunkte zu messen, ist angelehnt an eine DTA-Messung. In dieser Arbeit wurden unterschiedlich starke Unterkühlungen unter die T_0 -Temperatur eingestellt, um eine isotherme Perlitbildung zu beobachten. Bei einer DTA-Messung hingegen werden nur gleichgewichtsnahe Umwandlungen betrachtet, indem nur langsame Temperaturänderungen eingestellt werden. Darüber hinaus wird bei der DTA-Messung eine inerte Gegenprobe gemessen, in dem Versuchsaufbau dieser Arbeit wurden zwei Thermoelemente im Ofenraum als Referenz genutzt, an denen die Temperatur isotherm gehalten wurde. Bei der DTA-Methode kann die Fläche unter der Kurve (A), welche von Peak und Basislinie umschlossen wird, mit der Enthalpieänderung pro Masseinheit korreliert werden [168]. Es gilt:

$$A = \frac{mq}{g\lambda} . \quad (5.2)$$

Dabei ist m die Masse der Probe, q die Enthalpieänderung pro Masseneinheit, λ die Wärmeleitfähigkeit der Probe und g ein gemessener Formfaktor. Da es sich bei der HIP-Anlage nicht um eine klassische DTA-Anlage handelt, gibt es in dieser Arbeit verständlicherweise keinen Formfaktor g . Da auch eine inerte Gegenprobe fehlt, wird hier nicht die Enthalpieänderung sondern nur die zwischen Peak und Basislinie (nach Umwandlung) umschlossene Fläche unter der Kurve betrachtet. Aufgrund vieler Unterschiede zu einer echten DTA-Messung kann die Fläche unter der hier ermittelten Temperaturkurve nur einen Hinweis auf eine abgegebene exotherme Wärme, also die Reaktionsenthalpie während des Versuches, geben. Eine Auswertung exakter Enthalpien bzw. freigesetzter Wärmeenergien kann nicht vorgenommen werden. Wird die Umwandlung bei einer Temperatur betrachtet, zeigt sich, dass die zwischen Peak und Basislinie umschlossene Fläche mit steigendem isostatischen Druck geringer wird. Die Beobachtung dieses Effektes kann nicht in eine Enthalpieänderung ausgewertet werden, sie kann aber einen Anstoß geben, um über den Druckeinfluss auf die thermodynamischen Zusammenhänge bei einer Umwandlung zu diskutieren.

Die Menge an frei werdender Wärme bei einer Reaktion ist ein Maß für die Enthalpiedifferenz der Produkte und der Edukte. Bei KAKESHITA et al., sowie bei PATEL und COHEN wurde ebenfalls der Druckeinfluss auf die Enthalpiedifferenz besprochen, allerdings für die martensitische Umwandlung [23, 27]. Die Enthalpie der austenitischen Phase liegt allgemein höher als die Enthalpie der martensitischen Phase. Es kann gezeigt werden, dass ein isostatischer Druck die Enthalpie H eines Systems erhöht. Grundsätzlich ist nämlich die Enthalpie eines homogenen Systems definiert als :

$$H = U + p \cdot V \quad (5.3)$$

mit U = innere Energie, p = Druck des Systems und V = molares Volumen [169]. Die Gibbs' Energie ist definiert als:

$$G = H - T \cdot S \quad (5.4)$$

(mit S = Entropie). Es zeigt sich anhand Formel 5.4, dass mit der durch den Druck steigenden Enthalpie auch die Gibbs'sche freie Energie beider Phasen erhöht wird, da G

$= H$ bei $T = 0$. Die Enthalpie steigt mit dem Produkt aus molarem Volumen und Druck (vgl. Gl. 5.3). Dadurch, dass das molare Volumen des Martensits größer ist als das der austenitischen Phase, steigt auch die Gibbs'sche freie Energie der martensitischen Phase stärker an [27]. Die molaren Volumina der perlitischen und bainitischen Phase sind ebenfalls größer als das molare Volumen des Austenits. In Abbildung B.4 wird gezeigt, dass dadurch, dass die Gibbs'schen freien Energien durch den Druck unterschiedlich stark angehoben werden, die Martensit-Start-Temperatur M_S zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Die unterschiedlich starke Anhebung der Enthalpien resultiert auch in einem geringeren Unterschied zwischen den Enthalpien (ΔH). Unter der Annahme, dass sich der Entropiebeitrag nicht signifikant durch Druck ändert, kann der soeben beschriebene Zusammenhang graphisch dargestellt werden. Dies ist in Abbildung B.86 gegeben. Bei konstantem Entropiebetrag verschieben sich die G_M - und G_A -Linien im gleichen Maße wie H_M und H_A , da definitionsgemäß $G = H$ bei 0 K. Bei einer vergleichsweise stärkeren Verschiebung von H_M , wird T_0 zu tieferen Temperaturen verschoben und auch $\Delta H'$ ist geringer als ΔH . Die geringere Enthalpiedifferenz resultiert in einer kleineren Fläche unter der $Q(T)$ -Kurve. Es können nur Tendenzen ausgewertet werden, jedoch kann die mit dem Druck sinkende Fläche unter der Temperaturkurve als Indiz für einen abnehmenden Unterschied in den frei werdenden Enthalpien bei der Umwandlung von Austenit zu Perlit interpretiert werden. Die Auswertung der Fläche zwischen Peak und Basislinie aller untersuchten Temperatur- und Druckbereiche ist in Abbildung B.87 gezeigt. Wie leicht zu erkennen ist, zeigt sich die Abnahme der Fläche mit steigendem Druck bei vielen Temperaturniveaus. Der Unterschied zwischen den Temperaturniveaus ruft allerdings noch einmal ins Gedächtnis, dass es deutliche Unterschiede zu einer DTA-Messung gibt. Um dies zu diskutieren, soll kurz die Energiebilanz der Keimbildung angesprochen werden.

Ganz allgemein kann die Energiebetrachtung bei der Keimbildung aufgeteilt werden in einen pro Volumeneinheit frei werdenden Energiebeitrag Δg_V und eine aufzubringende Oberflächenenergie γ . Die Energiebilanz für die Bildung eines idealisierten kugelförmigen Keims ergibt sich damit zu:

$$\Delta G(r) = 4/3 \cdot r^3 \cdot \pi \cdot \Delta g_V + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma. \quad (5.5)$$

Die Triebkraft für die Umwandlung Δg_V wächst mit dem Abstand zur Gleichgewichtstemperatur ΔT . Dies lässt sich anhand der Gleichgewichtsbeziehung bei der Gleichgewichtstemperatur T_0 zeigen, bei der keine Triebkraft zur Umwandlung vorliegt:

$$\Delta g_V = \Delta h_V - T_0 \cdot \Delta s_V = 0. \quad (5.6)$$

Damit ergibt sich $\Delta h_V = T_0 \cdot \Delta s_V$. Unter der Annahme, dass dieser Zusammenhang auch in der näheren Umgebung von T_0 gilt, ist

$$\Delta g_V = T_0 \cdot \Delta s_V - T \cdot \Delta s_V = \Delta s_V \cdot (T_0 - T) = \Delta s_V \cdot \Delta T = \frac{\Delta h_V}{T_0} \cdot \Delta T. \quad (5.7)$$

Die frei werdende Volumenenergie bei einer Umwandlung ist proportional zur Unterkühlung ΔT [24]. Daher kann mit steigender Unterkühlung unter die Gleichgewichtslinie mehr Energie auch in Form von Wärme frei werden. Die kritische Keimbildungsarbeit ΔG^* sinkt umgekehrt proportional zu ΔT^2 . Dies kann eine Erklärung für die mit höherer Unterkühlung steigende Fläche unter der Temperaturkurve darstellen, wie sie in Abbildung B. 87 ermittelt wurde.

Bei Umwandlungen im Festen kommt jedoch noch ein weiterer Energieterm hinzu. Wird ein fester Keim in einer festen Matrix gebildet, muss die elastische Verzerrungsenergie berücksichtigt werden, die er verursacht. Auch die Verzerrungsenergie hängt vom Volumen des Keims ab und kann als Δg_E bezeichnet werden. Für die Bildung eines kugelförmigen Keims ergibt sich damit:

$$\Delta G(r) = 4/3 \cdot r^3 \cdot \pi \cdot \Delta g_V + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma + 4/3 \cdot r^3 \cdot \pi \cdot \Delta g_E. \quad (5.8)$$

Durch die aufzubringende Verzerrungsenergie wird die Keimbildung erschwert, wodurch sich die kritische Keimbildungsarbeit ΔG^* erhöht [170]. Unter der Annahme, dass die

Fläche unter der Temperaturkurve im Zusammenhang mit der bei der Reaktion frei werdenden Energie steht, ergeben sich aus den theoretischen Überlegungen an dieser Stelle bereits zwei Ursachen für eine Verringerung der Energie mit steigendem Druck. Zum einen würde eine durch Druck verursachte ungleichmäßige Verschiebung der Enthalpielinien von Austenit und Perlit die bei der Reaktion frei werdende Energie mindern, zum anderen würde eine durch Druck steigende aufzubringende Verzerrungsenergie den Energiegewinn durch eine Umwandlung absenken und somit die frei werdende Energie verringern.

Nun kann noch einmal das Schaubild zur perlitischen Umwandlung rekapituliert werden. Die Perlitbildung ist durch das gekoppelte lamellare Wachstum von α - und Fe_3C gekennzeichnet. Die Geschwindigkeit der perlitischen Umwandlung wird nach ZENER durch das Zusammenspiel aus Diffusion und Keimbildung bestimmt [25]. Durch die lamellare Struktur muss ein hoher Betrag an Grenzflächenenergie aufgebracht werden, der den Betrag der für die Umwandlung zur Verfügung stehenden Triebkraft ΔG_U absenkt. Mit sinkendem Lamellenabstand λ steigt die notwendige Grenzflächenenergie und somit die notwendige Unterkühlung, damit die Triebkraft die notwendige Grenzflächenenergie aufbringen kann. Für die perlitische Umwandlung muss ausreichend Triebkraft zur Verfügung stehen, welche mit steigender Unterkühlung steigt, andererseits muss Kohlenstoff zwischen den Fe_3C -Lamellen und dem Ferrit partitioniert werden und die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffes steigt mit steigender Temperatur. Daraus ergibt sich ein Optimum, in dem die Umwandlung besonders schnell ablaufen kann. Dies ist vereinfacht in Abbildung B.88 dargestellt. In dieser Arbeit konnte am Beispiel des X40CrMoV5-1 gezeigt werden, dass der Umwandlungsbeginn von Austenit zu Perlit in einer isothermen Versuchsführung zu längeren Haltezeiten verschoben wird. Aus den nun durchgeführten thermodynamischen Überlegungen lässt sich ableiten, dass die Verschiebung der Umwandlungslinie sowohl durch die Verschiebung der Gleichgewichtstemperatur als auch durch die geminderte Enthalpiedifferenz beider Phasen bzw. ein Zusammenspiel aus beiden Effekten erklärt werden kann. Eine Verschiebung der Gleichgewichtstemperatur zwischen Austenit und Perlit steht im Einklang mit dem un-

ter mehreren GPa ermitteltem Eisen-Kohlenstoffdiagramm [35]. Eine Verschiebung der Umwandlungstemperatur und ein verminderter Enthalpieunterschied wurde bei KAKESHITA et al. für die Umwandlung von Austenit zu Martensit gezeigt [27]. Ist der Enthalpieunterschied zwischen zwei Phasen geringer, wird bei der Umwandlung weniger Energie frei und die Triebkraft zur Umwandlung sinkt. Dies kann auch eine Erklärung für die Verschiebung des Endes der Phasenumwandlung sein. Steht weniger Triebkraft zur Verfügung, dauert die Umwandlung auch länger.

Weiterhin ist aber nicht ausgeschlossen, dass der Druck die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffes verlangsamt und auch dadurch die Umwandlung zu längeren Zeiten verschoben wird. Wird in manchen Veröffentlichungen der Druckeinfluss auf die Diffusionsprozesse als so gering eingestuft, dass er keine Auswirkungen auf Phasenumwandlungen hat [32], so schätzen andere den Druckeinfluss auf die Kohlenstoffdiffusion im Austenit als den größten Faktor in der Verlangsamung der Phasenumwandlungen ein [37]. Andere wiederum sehen bei legierten Stählen, beispielsweise bei chromlegierten Stählen, die Diffusionsgeschwindigkeit der substituierten Atome, hier also der Chromatome, im hohen Temperaturbereich als geschwindigkeitsbestimmend [36]. Die Autoren haben hier jeweils Studien mit Drücken im Bereich von bis zu mehreren GPa durchgeführt.

Den Druckeinfluss auf die Umwandlung zu diskutieren, wird jedoch erschwert durch den bisher nicht abschließend geklärten Einfluss der Diffusion von Substitutionselementen auf die Geschwindigkeit der Perlitbildung. Schon der Unterschied des Zener-Hillert Modells mit der real gemessenen Umwandlungsgeschwindigkeit von Austenit zu Perlit öffnet ein großes Feld für Diskussionen. Das Zener-Hillert-Modell beschreibt die Einflussfaktoren auf die perlitische Umwandlung sehr gut und dient bis heute als Basis für weitere Untersuchungen. Es wird dabei jedoch nur die Diffusion des Kohlenstoffes im Austenit berücksichtigt [171]. Es zeigt sich, dass es zwischen dieser Modellvorstellung und realen Umwandlungsraten einen Unterschied um den Faktor 10 gibt [172]. PANDIT zeigt, dass die Berücksichtigung der Grenzflächendiffusion eine deutlich genauere Vorhersage der Umwandlungsgeschwindigkeit erlaubt [46]. In Untersuchungen von STEINBACH wird ge-

zeigt, dass eine Berücksichtigung des spannungsabhängigen Diffusionskoeffizienten des Kohlenstoffes ebenfalls zu einer genaueren Vorhersage der Umwandlungsrate des Perlit führt [173]. Dies wurde von GIESSMANN ausführlich behandelt [174]. Der Einfluss der Diffusion von Substitutionselementen auf die Wachstumsgeschwindigkeit von Perlit und voreutektoidem Ferrit ist ebenfalls bis heute Gegenstand der Forschung [40, 42, 43, 175, 176]. Seit langem ist bekannt, dass die Mehrzahl der gängigen Legierungselemente die Einhärbarkeit von Stahl durch die Verzögerung der Perlit- und Bainitbildung erhöhen. Die Diffusionsgeschwindigkeiten substituierter Legierungselemente sind um einige Größenordnungen geringer als die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffes und eine vollständige Partitionierung der Legierungselemente zwischen den zwei Phasen würde die Perlit- und Bainitbildung noch deutlich stärker verzögern als sie es in der Realität tun. PANDIT stellt auch bei ternären Stählen einen Zusammenhang zwischen der Wachstumsgeschwindigkeit und der Diffusion über Phasengrenzen her [47]. Da der Einfluss der Diffusionsgeschwindigkeit substituierter Elemente auf die Perlitbildung umstritten ist, ist der Druckeinfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit, die sich auf die Perlitbildung auswirkt, noch schwerer zu diskutieren. Es steht fest, dass der Druckeinfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit geringer ist als der Temperatureinfluss [48]. Über das Aktivierungsvolumen ΔV gibt es einen druckabhängigen Term, der in die Diffusionsgeschwindigkeit einfließt. Wie in 2.1 erläutert, kann unter dem Aktivierungsvolumen die Vergrößerung des Volumens eines Systems verstanden werden, die geschieht während ein Atom einen Platzwechsel über einen Sattelpunkt vollzieht. Das Aktivierungsvolumen wird wie folgt definiert:

$$\Delta V = \left(\frac{d\Delta G}{dp} \right)_T \quad (5.9)$$

mit ΔG = thermodynamisches Aktivierungspotenzial. Die Aktivierungsenthalpie und die Aktivierungsenergie sind mit dem Aktivierungsvolumen über folgenden Term verbunden:

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V. \quad (5.10)$$

Der Term $p\Delta V$ ist für Festkörper unter hohem Druck im Bereich von mehreren GPa von

Bedeutung. Im Bereich des atmosphärischen Druckes ist dieser Term vernachlässigbar. Daten zu einem Einfluss im Bereich unter 200 MPa konnten nicht gefunden werden. Verläuft die Diffusion über einen Leerstellenmechanismus, ist der Einfluss des Druckes auf das Aktivierungsvolumen und somit auf die Diffusionsgeschwindigkeit größer als wenn die Diffusion ohne Leerstellen ablaufen kann. Bei der Diffusion interstitieller Elemente, beispielsweise C, N und O in α -Fe muss keine Leerstelle gebildet werden und der Volumenzuwachs während der Überschreitung eines Sattelpunktes ist sehr gering. Die Leerstellendichte nimmt unter Druck ab, was dazu führt, dass die Diffusionsgeschwindigkeit von substituierten Atomen und auch die Selbstdiffusion, die über einen Leerstellenmechanismus ablaufen, von äußerem Druck verlangsamt werden [48]. Aber trotz der Diffusion ohne Leerstellen stellten COX und HOMAN fest, dass es bei erhöhter Temperatur (bis etwa 1000 K) einen Druckeinfluss auf die Kohlenstoffdiffusion in α -Fe gibt, der deutlich größer ist als bei Raumtemperatur [51].

Daten zur druckabhängigen Diffusionsgeschwindigkeit von Legierungselementen in Eisen sind rar, vor allem Daten zur Druckabhängigkeit von Grenzflächendiffusion. Somit müssen zukünftige Untersuchungen zeigen, wie sich der Druck über die Diffusionsgeschwindigkeit genau auf eine Phasenumwandlung auswirkt.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass auch der isostatische Druck unterhalb von 200 MPa einen messbaren Einfluss auf die Phasenumwandlung in verschiedenen Stählen hat. Die Verschiebung ist für den X40CrMV5-1 stärker ausgeprägt als für CP2M und bei diesem wiederum gibt es eine deutlichere Verschiebung der Umwandlungslinien als bei 100V1. Temperaturmessungen deuten möglicherweise darauf hin, dass unter hohem Druck weniger Wärmeenergie bei der Umwandlung freigesetzt wird, was eine verringerte Triebkraft zur Umwandlung oder eine höhere aufzubringende Verzerrungsenergie als Ursache haben könnte.

5.2.3. In situ Karbidbildung unter Druck

Um den Druckeinfluss auf neu gebildete Karbide isoliert von bereits vorhandenen Karbiden betrachten zu können, eignet sich eine in situ Hartphasenbildung. Die in situ

Karbidbildung wurde am LWT entwickelt und in der Dissertation HUTH entscheidend fortgeführt. Darin wurde ebenfalls der Phasenbildungsprozess analysiert. In der hier vorliegenden Arbeit wurde, aufbauend auf dem entwickelten Modell von HUTH, der Einfluss des isostatischen Druckes in der HIP-Anlage auf die Karbidzusammensetzung und die Mechanismen, die bei der Karbidbildung eine Rolle spielen, untersucht. Grundsätzlich wird dabei ein kohlenstofffrei verdüstes, nioblegiertes Stahlpulver mit Graphit als Kohlenstoffspender heißisostatisch gepresst. Zu Beginn liegt Niob in einer intermetallischen Laves-Phase vor. Während des HIP-Prozesses geht der Kohlenstoff in das Pulverkorn über und bildet mit dem Niob Monokarbide vom Typ MC.

Druckeinfluss auf die Karbidbildung

Grundsätzlich konnten drei simultan ablaufende Prozesse ausgemacht werden, die für den Erfolg der in situ Karbidbildung notwendig sind. Erstens die Einformung der intermetallischen Phase, zweitens die Verdichtung der Pulverschüttung und drittens die Aufnahme des Kohlenstoffes über die Gasphase in die metallische Matrix und die damit einhergehende Auflösung der Laves-Phase und Bildung der Karbide [11].

In den Ergebnissen dieser Arbeit konnte die Erkenntnis von Huth bestätigt werden. Ein steigender Druck führt bei gleichbleibender Haltetemperatur zur Abnahme der Karbidgröße. Bisheriger Erkenntnisstand war es auch, dass die Karbide bei atmosphärischem Druck mit steigender Bildungstemperatur feiner wurden. Dies konnte auch in der Bachelorarbeit von KRELL bestätigt werden [177]. Im Kontrast dazu steht nun die Erkenntnis, dass unter einem Druck von 100 bis 150 MPa die Karbidgröße mit steigender Temperatur wieder steigt. Sie bleibt jedoch immer noch feiner als die Karbidgrößenverteilung ohne aufgebrachten Druck. Bei HUTH wurde ebenfalls gezeigt, dass auch eine Glühung von 70 h auf 1170 °C keine signifikante Änderung der Karbidgrößenverteilung nach Abschluss der Karbidbildung bewirkt [11].

HUTH erklärte die Verteilung der intermetallischen Laves-Phase NbFe₂, und die damit verbundene Verteilung des Niobs, zum Zeitpunkt der Karbidbildung zur einflussreichs-

ten Stellschraube für die spätere Größenverteilung der Karbide. Diese Auffassung wird hier bestätigt. Abbildung B. 58 zeigt, dass durch eine Vorvergrößerung der Laves-Phase bei 900 °C die Karbide größer werden als ohne Vorvergrößerungsbehandlung.

Der Grund für die geringere Karbidgröße unter hohem Druck wurde in [11] mit der langsameren Vergrößerung der Laves-Phase unter Druck in Verbindung gebracht. Es wird vermutet, dass die Laves-Phase unter hohem isostatischem Druck weniger schnell vergrößert, weil die Diffusion der substituierten Atome im Eisen durch die verringerte Anzahl an Leerstellen verlangsamt wird [48]. Dabei wird bei HUTH davon ausgegangen, dass die Diffusion der interstitiellen Elemente nicht von einer Verlangsamung durch Druck betroffen ist. Wie in Kapitel 2.1 besprochen, gibt es jedoch einige Quellen, in denen einen Druckeinfluss auf die Diffusion interstitieller Elemente festgestellt wurde [51].

In den Ergebnissen dieser Arbeit zeigt sich nun, dass durch den Einfluss des hohen isostatischen Druckes die Aufnahme des Graphits in das Pulverkorn zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird, vgl. Bild B.62. Bei niedrigem Druck, also in der Glaskapsel, sind bei 1050 °C Graphit und Laves-Phase zum Teil aufgelöst und Karbide zum Teil schon gebildet, der Vorgang ist bei 1100 °C erst vollständig abgeschlossen. Im Gegensatz dazu ist dieser Vorgang unter 100 MPa schon bei 1000 °C vollständig abgeschlossen.

Da die intermetallische Laves-Phase mit steigender Temperatur vergrößert, bewirkt ein Kohlenstoffübergang bei niedrigeren Temperaturen eine Karbidbildung an einer feiner verteilten Laves-Phase. Da die Verteilung der Laves-Phase während der Karbidbildung entscheidend ist für die spätere Karbidgröße, erklärt sich, warum die Karbidverteilung bei Bildung unter Druck feiner ist. Diese Theorie wird bildlich mit einer Skizze in Abbildung B.89 verdeutlicht. Ob der Druck darüber hinaus die Vergrößerung der intermetallischen Phase verlangsamt, kann weder bestätigt noch ausgeschlossen werden.

Nun stellt sich die Frage, warum der Übergang des Kohlenstoffs vom Graphit in die metallische Matrix durch hohen isostatischen Druck zu niedrigeren Temperaturen

verschoben wird. Bei niedrig legiertem Pulver findet der Übergang von Graphit in die metallische Matrix bereits bei ca. 700 °C statt, indem Eisenoxid reduziert und der Übergang über die Gasphase mit dem Transport von C über ein Gleichgewicht aus CO und CO₂, das Bodouard-Gleichgewicht, stattfindet [178]. In den Untersuchungen von HUTH zeigte sich wiederholt, dass der Kohlenstoffübergang und die Karbidbildung erst bei 1100 °C vollständig stattfinden. NYBORG, HRYHA et al. haben die Temperaturen, bei welchen Eisenoxide auf CrMn-legierten Stahlpulvern durch Kohlenstoff reduziert werden, mit der Analyse der Sinteratmosphäre genauer ermittelt [179]. Eisenoxide werden bei Temperaturen um 720 °C mithilfe von Kohlenstoff reduziert, stabilere Spinelloxide MnFe₂O₄ und FeCr₂O₄ werden ab 900 °C reduziert, während das noch stabilere MnCr₂O₄ oberhalb von 1000 °C reduziert wird. Über die Reduktion der Oberflächenoxide von CrNb legierten Stählen gibt es nur wenige Informationen. Es konnte in [180] beim Stahlpulver Fe-Cr12-Nb11-Mo mit einer Restgasanalyse gezeigt werden, dass die Gase CO und CO₂, die anzeigen, dass eine Bodouard-Reaktion stattfindet, ab 950 °C beginnen anzusteigen und ihren Maximalwert erst zwischen 1100 und 1200 °C erreichen. Die Oxide, die sich auf der Pulverkornoberfläche befinden sind also deutlich stabiler als reine Eisenoxide und bilden vermutlich ebenfalls Spinelloxide. Dies ist der Grund dafür, dass unter einem Druck, wie er auch in der Restgasanalyse vorherrscht, der Transport des Kohlenstoffes über die Gasatmosphäre erst bei höheren Temperaturen startet als beispielsweise eine übliche Randaufkohlung. Die Restgasanalyse zeigte, dass eine Gasentwicklung ab 950 °C möglich ist, aber dass der Kohlenstoffübergang erst bei höheren Temperaturen technisch wirksam wird und als Karbidbildung wahrgenommen werden kann.

Der hohe isostatische Druck bewirkt, dass der Kohlenstoffübergang früher stattfindet bzw. früher in einem solchen Ausmaß stattfindet, dass nach technisch relevanten Zeiten (von einer Stunde) eine Karbidbildung detektiert werden kann. Dies scheint zunächst nicht logisch, weil Oxide umso früher reduziert werden, je niedriger der Sauerstoffpartialdruck ist [181]. Dieser hängt natürlich mit dem absoluten Druck zusammen. Eine mögliche Erklärung kann die Volumenabnahme durch Druck darstellen.

Die interstitielle Lösung des Kohlenstoffes stellt insgesamt eine Volumenabnahme im Gesamtsystem dar. Das Volumen, um das Eisen sich bei interstitieller Lösung von 5 At.-% Kohlenstoff ausdehnt, ist um rund eine Größenordnung geringer als das Volumen, das Graphit als eigene Phase einnimmt [182]. Daher wird unter steigendem Druck der Kohlenstoffübergang thermodynamisch gefördert.

Zusammenfassend kann darauf geschlossen werden, dass die Feinung der Karbide durch Druck zwar von der Verteilung der Laves-Phase abhängt, dass die Verteilung der Laves-Phase aber nicht zwingend mit einer verlangsamten Diffusionsgeschwindigkeit der Substitutionselemente einhergeht. Der bei geringeren Temperaturen stattfindende Kohlenstoffübergang bewirkt, dass die Laves-Phase zum Zeitpunkt des Übergangs feiner ist und sich daher feinere Karbide ausscheiden. Wie vorangehend erwähnt, wird dieser Zusammenhang in Abbildung B. 89 dargestellt.

Die Größenverteilung der Karbide unter gleichbleibendem Druck bei Variation der Temperatur wirft weitere Fragen auf. Wie Abbildung B. 55 zeigt, steigt die Karbidgröße mit steigender Temperatur, verbleibt jedoch feiner als die Karbidgröße ohne Druck. Es ist darüber hinaus aber auch zu sehen, dass die Karbidmorphologie mit den HIP-Parametern variiert. Dazu kann noch einmal die Energiebetrachtung von Festkörperumwandlungen herangezogen werden. Formel 5.8 zeigt, dass bei der Keimbildung im Festen neben der Oberflächenenergie auch eine Verzerrungsenergie aufgebracht werden muss. Dabei werden drei idealisierte Zustände unterschieden. Ist die aufzubringende Oberflächenenergie gering und die Verzerrungsenergie sehr hoch, ist die Form von Ausscheidungsteilchen bevorzugt plattenförmig. Bei geringer Verzerrungsenergie und hoher Oberflächenenergie formen sich Ausscheidungsteilchen eher kugelförmig, wenn sowohl Oberflächenenergie als auch Verzerrungsenergie hoch sind, bilden sich stabförmige Geometrien bevorzugt aus [183]. Unter 100 MPa sind die in situ gebildeten Karbide bei 1000 °C länglicher und eher stabförmig, bei 1200 °C deutlich rundlicher, wie Abbildung B. 59 zeigt. Daraus lässt sich schließen, dass der Anteil der Oberflächenenergie für die hier in situ gebildeten Karbide stets groß ist, der Anteil der Verzerrungsenergie ist bei niedrigeren Temperaturen höher. Dieser dem Verhalten auf

atm. Druck gegenläufige Trend, der bei gleichgroßem Druck nicht mit der in Abbildung B. 89 dargestellten Theorie erklärt werden kann, zeigt, dass der Druck auch unabhängig vom Temperatureinfluss auf die Laves-Phase die Verteilung der Karbide beeinflusst. Ursache dafür könnte sowohl der Druckeinfluss auf die Vergrößerung der Laves-Phase sein als auch die aufzubringende Verzerrungsenergie, die Karbidwachstum behindert. Zu dieser Frage soll noch einmal der Versuch mit einer Vorvergrößerungsbehandlung der Laves-Phase herangezogen werden. Die Laves-Phase wurde für eine Stunde drucklos auf 900 °C vorvergrößert, bevor 150 MPa aufgebracht und die Temperatur auf 1100 °C erhöht wurde. Die Vorvergrößerung hat im Vergleich zu einer Behandlung bei 1100 °C und 150 MPa zu einer Bildung größerer Karbide geführt (vgl. Abbildung B. 58). Die mittlere Karbidgröße ist jedoch immer noch geringer als bei einer drucklosen Karbidbildung. Diese Erkenntnis zeigt, dass tatsächlich nicht nur die Verteilung der Laves-Phase einen Einfluss auf die Karbidgrößenverteilung hat, sondern, dass auch der hohe isostatische Druck bei gleicher Verteilung der Laves-Phase bewirkt, dass feinere Karbide gebildet werden. Für den Fall der NbC-Monokarbide bedeutet es, dass durch die Bildung unter Druck eine feiner verteilte Karbidstruktur bevorzugt ausgebildet wird.

Druckeinfluss auf die Karbideigenschaften

Neben der Untersuchung der Auswirkungen des Druckes auf die Größe der gebildeten Karbide wurde mit der Röntgendiffraktometrie eine qualitative Phasenanalyse durchgeführt. Dabei fiel die Verschiebung der Reflexlagen der gebildeten Niobkarbide auf. Diese wurde an den Rückstandsisolaten der Karbide verifiziert. Da das Niobkarbid starke Unterstöchiometrie aufweisen kann, wurde diese Möglichkeit weiter untersucht [184, 185]. Es zeigte sich, dass der Reflex der Niobkarbide zu höheren Winkellagen verschoben wird, je mehr Druck während der Karbidbildung aufgebracht wird. Interessanterweise verschiebt sich der Reflex ebenfalls mit steigender Temperatur bei gleichbleibendem Druck von 100 MPa zu höheren Reflexlagen. Anhand der Braggschen Gleichung 5.11 kann erkannt werden, dass sich der Gitterabstand d zu niedrigeren Werten verschiebt,

wenn der Beugungswinkel, also die Reflexlage zu höheren Werten verschoben wird [186]:

$$2 \cdot d \cdot \Theta = n \cdot \lambda . \quad (5.11)$$

Dabei ist λ = Wellenlänge, Θ =Beugungswinkel, d =Gitterabstand, n = positive ganze Zahl. Ist die Raumstruktur bekannt, kann über die Reflexlage auf den Gitterparameter zurückgeschlossen werden. Beim NbC-Karbid wird eine kubische Raumstruktur angenommen [185]. Der 111-Reflex stellt den 100-% Reflex dar und liegt für eine 1:1-Konfiguration bei $34,731^\circ 2\Theta$ (Karte PDF 38-1364). Die Abbildungen B.90 und B.91 zeigen die hier gemessenen Reflexe mit zum Vergleich eingezeichneter Reflexlage des stöchiometrischen, kubischen NbC. Die in die Abbildungen eingetragene Reflexlage des Nb_6C_5 entstammt der Karte PDF 77-0566, bei der eine optimale Nb_6C_5 Struktur in monokliner Form berechnet wurde. Im monoklinen Gitter sind vereinfacht die Kantenlängen der Einheitszelle unterschiedlich lang und ein Winkel ungleich 90° . Der eingezeichnete Reflex bei $34,913^\circ 2\Theta$ ist der Reflex der 200-Ebene. Aufgrund der weiteren gemessenen Reflexe des Karbides kann darauf geschlossen werden, dass es sich in diesen Untersuchungen trotz der Reflexverschiebung um die kubische Ausprägung des Karbides handelt. Somit gibt es nur eine Kantenlänge, a , die durch einen einfachen Fit im Programm Diffrac.EVA angeglichen werden kann. Dabei zeigt sich, dass die Gitterkonstante a laut Karte, also für $\text{C/Nb} = 1$ bei $0,4469 \text{ nm}$ liegt, beim am weitesten entfernten Reflex des Karbides, welches unter 150 MPa gebildet wurde, liegt a bei $0,4427 \text{ nm}$. Sowohl für steigende Drücke bei gleichbleibender Temperatur als auch für steigende Temperaturen bei gleichbleibendem Druck nimmt der Gitterparameter ab. Zum Vergleich wurden nachträglich die 111-Reflexe der in den Glaskapseln gebildeten Karbide abgebildet, wie in Abbildung B.92 zu sehen ist. Die drucklos gebildeten Karbide besitzen eine niedrigere Reflexlage. Die Reflexlage ändert sich mit der Temperatur leicht, es ist jedoch kein eindeutiger Trend zu erkennen.

Ein niedrigerer Gitterparameter kann allgemein mit einem geringeren Kohlenstoffanteil im NbC-Karbid in Verbindung gebracht werden. CUPPARI und SANTOS haben in einer 2016 veröffentlichten Metastudie den Gitterparameter a über dem C/Nb Verhältnis des

Niobkarbids aufgetragen [187]. Es zeigt sich ein nicht linearer Zusammenhang. Abbildung B.93 zeigt, dass der Gitterparameter mit sinkendem C/Nb-Verhältnis geringer wird. Für mehr Informationen über das C/Nb-Verhältnis der in situ gebildeten Karbide wurden die Gitterparameter aller Karbide ausgewertet und im Abgleich mit [187] das C/Nb-Verhältnis ausgewertet. Diese Ergebnisse sind in Tabelle A.16 zusammengefasst. Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Niob liegt hier also für das drucklos bei 1200 °C gebildete Karbid mit 0,867 am höchsten, während es mit 0,675 für die unter 150 MPa bei 1100 °C gebildeten Karbide am geringsten ist. Auch andere Veröffentlichungen zeigen, dass im Stahl vorkommende Niobkarbide keine ideale 1:1 Stöchiometrie besitzen. TOKIZANE et al. sowie LAKSHMANAN und KIRKALDY berichten von einem C/Nb-Verhältnis von 0,87 im Gleichgewicht ohne zusätzlichen Druck [113, 188]. Die Veränderung der Stöchiometrie des Karbides ist deshalb interessant, weil sich mit der Stöchiometrie Eigenschaften wie spezifische Wärmekapazität, E-Modul und Schermodul ändern [187]. Darüber hinaus wird in der Literatur gezeigt, dass die Härte des Karbids durch das Verhältnis von Kohlenstoff zu Niob beeinflusst wird [189]. Es gibt Messergebnisse, die zeigen, dass die Härte des Niobkarbides ein Maximum bei einem C/Nb-Verhältnis von rund 0,775 zeigt [190]. Auch mit ab initio Berechnungen wird versucht die Härte stöchiometrieabhängig vorherzusagen, wobei diese Rechnungen ergeben, dass es kein Maximum, sondern einen konstanten Härteanstieg mit steigendem C/Nb-Verhältnis gäbe [191].

Aufgrund der widersprüchlichen Literaturangaben wäre es von Interesse, Eigenschaften wie E-Modul und Indentationshärte an den in dieser Arbeit in situ hergestellten Karbiden zu messen. Aufgrund der geringen Karbidgröße waren die Nanoindentationsversuche nicht reproduzierbar. Wie in B.61 zu sehen ist, gibt es vereinzelt Karbide, die größer sind als 2 µm. Auch bei einer sehr niedrigen Eindringkraft von 10 mN wird aber auch bei den größeren Karbiden die Matrix mitgemessen und die resultierende Härte ist eine Mischung der Matrix- und Karbidhärte. In diesen Versuchen zeigte sich, was auch in der Literatur diskutiert wird. Der Indentation Size Effect (ISE) stellt einen Störfaktor in den Messungen mit geringer Kraft dar, sodass keine Aussagekräftigen Werte mit

einer Eindringkraft unter 10 mN ermittelt werden können [192].

Es kann also gezeigt werden, dass über die Aufbringung eines äußeren Druckes während der Karbidbildung die Stöchiometrie des Niobkarbides beeinflusst wird. Diese wirkt sich auf Härte, Wärmekapazität, E-Modul und Schermodul aus. Als Erklärung für die Beeinflussung des C/Nb Verhältnisses durch isostatischen Druck kann die Dichte über der Stöchiometrie betrachtet werden. Abbildung B. 94 zeigt die Dichte über dem Verhältnis von C zu Nb. Diese besitzt ein Minimum von ca. 7,73 g/cm³ bei C/Nb von 0,78. Es muss jedoch beachtet werden, dass unter Druck nicht der Stoff mit der geringsten Dichte sondern mit dem niedrigsten molaren Volumen V_m thermodynamisch bevorzugt wird [37]. Das molare Volumen ist definiert als:

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{M}{\rho} \quad (5.12)$$

Dabei sind V = Volumen, n = Stoffmenge, M = Molare Masse, ρ = Dichte.

Da die Molaren Massen von Niob und Kohlenstoff bekannt sind, kann mit den Angaben zur Dichte das molare Volumen über dem C/Nb-Verhältnis berechnet werden. Die Ergebnisse der Berechnung sind in Abbildung B. 94 gezeigt. Es wird deutlich, dass das molare Volumen mit dem C/Nb-Verhältnis sinkt. Anhand dieser Überlegungen kann erklärt werden, warum sich durch steigenden isostatischen Druck während der in situ Karbidbildung ein niedrigerer Gitterparameter und ein niedriger Kohlenstoffgehalt im Karbid eingestellt werden.

Da sich physikalische und mechanische Eigenschaften des Niobkarbides mit dem C/Nb-Verhältnis ändern, kann der isostatische Druck während des heißisostatischen Pressens nicht nur genutzt werden, um die Größe der in situ gebildeten Karbide zu beeinflussen, sondern auch um die Eigenschaften des Karbides einzustellen. Dazu muss jedoch die Karbidhärte über dem C/Nb-Verhältnis weiter untersucht werden.

Die an dieser Stelle besprochenen Änderungen des Kohlenstoffanteils im Niobkarbid zeigen, warum ein Anteil an Restaustenit bei den durch Diffusionslegieren hergestellten Stählen unter hohem Druck nicht nur mit der austenitstabilisierenden Wirkung des Druckes zusammen hängen muss. Der höhere in der Matrix verbleibende Kohlenstoffgehalt

trägt zum Sinken von M_S und M_F bei (vgl. Formel 5.1).

5.3. Schlussfolgerungen für die Anwendung

5.3.1. Anwendung der in situ Karbidbildung

Die zuvor besprochenen Druckeinflüsse auf die Gefügebildung bei der in situ Karbidbildung zeigen, dass mithilfe einer geschickten Parameterauswahl das Gefüge gezielt auf den zutreffenden Belastungsfall angepasst werden kann. Eine besonders feine und gleichmäßige Karbidverteilung kann sich bei adhäsivem Verschleißangriff reduzierend auf den Materialübertrag auswirken. Bei abrasivem Verschleiß muss die Größe der Hartstoffe im Stahl an die Furchungsbreite des angreifenden Abrasivs angepasst sein, um den Abtrag möglichst gering zu halten [193, 194]. Mit der Wahl des Druck- und Temperaturprofils beim heißstatischen Pressen kann die Größe der in situ gebildeten Niobkarbide beeinflusst werden. Bei hoher Temperatur und vergleichsweise niedrigem HIP-Druck werden die Karbide größer, bei hohem Druck und niedriger Bildungstemperatur werden die Karbide feiner. Durch eine Vorvergrößerung der Laves-Phase bei 900 °C kann die mittlere Karbidgröße weiter erhöht werden. Dennoch ist mit diesem Verfahren der Handlungsspielraum für wirklich große Karbide begrenzt. Es ist nicht gelungen eine mittlere Karbidgröße oberhalb von 2 μm einzustellen. Um abrasivem Verschleiß mit größerer Furchungsbreite zu begegnen, können dem Pulver vor dem HIP neben Graphit auch Karbide $> 2 \mu\text{m}$ beigemischt werden [195].

Ein sehr spannendes Feld stellt die Optimierung der Karbideigenschaften dar, die sich mit der Stöchiometrie ändern und somit über den Druck eingestellt werden können. Genauere Erkenntnisse zum Stöchiometrieeinfluss auf Härte und E-Modul können erst an größeren Karbidstrukturen gewonnen werden.

Im Zusammenhang mit der Schnellabschreckung in der HIP-Anlage konnte festgestellt werden, dass die Abschreckgeschwindigkeit bei dem Kapseldurchmesser von 15 mm ausreicht, um eine martensitische Umwandlung zu erzielen und ein perlitisches/bainitisches Gefüge zu vermeiden. Die Wärmebehandlung kann also vollständig in den Verdichtungs-

prozess integriert werden. Der verbliebene Gehalt an Restaustenit muss dafür natürlich noch vermieden werden, indem der beigemischte Gehalt an Kohlenstoff in Form von Graphit weiter abgesenkt wird.

Ein Nachteil des Herstellungsverfahrens sind NbC-freie Bereiche, in denen sich Chromkarbide bilden können, wodurch die Korrosionsbeständigkeit herabgesetzt wird. In den Untersuchungen von Huth wurden diese NbC-freien Bereiche (sog. Zwickel) zwischen den ehemaligen Pulverkörnern gefunden [195]. Diese ergeben sich dadurch, dass bei üblichen HIP-Bedingungen zuerst plastisches Fließen und Kriechen den Hauptanteil zur Verdichtung beitragen, die letzten Prozent der Verdichtung bis zur Erreichung der relativen Dichte aber über den Mechanismus der Diffusion geschehen [3]. Beim diffusionskontrollierten Verdichten bewegen sich nur in der Matrix gelöste Elemente. Ist Niob in der Laves-Phase oder in Karbiden abgebunden, kann es nicht über Diffusion in die Zwickel gelangen. Der Anteil an Verdichtung durch Diffusion nimmt mit steigendem Druck ab. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnten keine Prozessparameter identifiziert werden, die ein Gefüge ohne diese NbC-freien und dadurch korrosionsanfälligen Zwickel hervorbringen.

5.3.2. Anwendung des Diffusionslegierens mit Siliziumnitrid

Das Diffusionslegieren mit Si_3N_4 ähnelt dem Diffusionslegieren mit Kohlenstoff. Ein Teil dieser Arbeit war es, zu prüfen, ob das in situ Nitrieren mit Si_3N_4 analog zum bereits bekannten Diffusionslegieren mit Kohlenstoff, möglich ist. Stickstoff wirkt sich günstig auf die Festigkeit und die Korrosionsbeständigkeit eines Stahles aus, wenn er interstitiell gelöst in der martensitischen oder austenitischen Matrix vorliegt [196, 197]. Stickstoff kann aber auch als Hartphasenbildner dienen. Einen Stahl mit einem hohen und dabei gleichmäßigen Gehalt an Stickstoff zu legieren, stellt jedoch eine Herausforderung dar, da die Stickstofflöslichkeit in der Schmelze und insbesondere im δ -Ferrit gering ist [198]. Es hat sich in mehreren Arbeiten als zweckmäßig erwiesen, Stickstoff über die pulvermetallurgische Route in den Stahl einzubringen. Dabei wurde eine Einbringung über das Nitrieren von unversintertem Stahlpulver in Ammoniak sowie ein

Nitrieren durch Zumischen von CrN zum Pulver erprobt [8]. Eine weitere Methode, die entwickelt wurde, ist das Aufsticken über die Gasphase während des Supersolidus Flüssigphasensintern (SLPS von engl. Supersolidus Liquid Phase Sintering) [199].

Das Nitrieren in der HIP-Kapsel hat den Vorteil, dass es eine feinere Verteilung der Hartphasen verspricht, verglichen mit der Zugabe von CrN, die prozesstechnisch leichter zu realisieren ist als das Nitrieren in Ammoniak. Darüber hinaus besitzt es höhere Endformnähe als der SLPS-Prozess.

Ziel dieser Versuche war es die Hartphasenbildung sowie eine martensitisch härtende Matrix durch Stickstoffzugabe zu erlangen. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und Röntgendiffraktogramme zeigen, dass es in dieser Arbeit gelungen ist, beides zu erreichen. Diese Ziele wurden bisher jedoch nur an unterschiedlichen Pulverkonzepthen erreicht. Die Varianten mit Vanadium bzw. Niob zeigen eine Verteilung von stickstoffhaltigen Phasen. Mittels Röntgendiffraktometrie können diese als VN bzw. Nb₂N oder CrNbN identifiziert werden. Eine Härtemessung zeigt jedoch, dass noch keine Aufhärtung stattgefunden hat. Auch bei WANG wurde die Aufhärtung des vanadiumhaltigen Pulverkonzepthes nicht erreicht, da das Vanadium den Stickstoff in Gänze abgebunden hat und somit kein Stickstoff für die martensitische Härtung verblieb [8]. Die gemessene Härte von 622 HV an mit Si₃N₄ heißisostatisch gepresstem X3CrMo15-1 zeigt, dass es mit diesem Konzept grundsätzlich auch möglich ist eine martensitische Härtung hervorzurufen und eine hohe Härte zu erreichen.

Bereits diese ersten Untersuchungen zeigen die Chancen und auch die Hindernisse für eine erfolgreiche großtechnischen Umsetzung auf. Im Folgenden werden die Punkte Diffusion der Elemente Silizium und Stickstoff, sowie die angepasste Stickstoffmenge für Hartphasenbildung und Aufhärtung besprochen.

Wie die lichtmikroskopische Aufnahme des X3CrMo15-1 zeigt, gibt es neben der martensitischen Matrix auch Bereiche, die nach dem Ätzen ferritisch erscheinen (vgl. Abbildung B. 64). Auch das Röntgendiffraktogramm zeigt einen Doppelreflex zwischen 44 und 45 °2 θ , der durch das Vorhandensein zweier krz-Matrixphasen hervorgerufen wird. Es gibt also in der Tat neben martensitischen Bereichen auch ferritische Bereiche. Dies lässt sich

wie folgt erklären: Stickstoff und Silizium sind zwei Elemente, die jeweils eine andere Gitterstruktur im Stahl stabilisieren. Stickstoff ist ein sehr potenter Austenitstabilisator, wohingegen Silizium die ferritische Phase stabilisiert, und zwar mit dem 1,5-fachen Faktor des Chroms [38]. Aus den unterschiedlich schnellen Diffusionsgeschwindigkeiten von Stickstoff und Silizium ergibt sich, dass Stickstoff durch das gesamte Material diffundiert, während Silizium hier nur einen sichtbaren Diffusionsaum von 10 bis 30 μm um das ehemalige Siliziumnitrid bildet. Daher sind diese Bereiche des ehemaligen Siliziumnitrids besonders stark mit Silizium angereichert, wodurch der Ferrit auch auf HIP-Temperatur von 1050 °C so stark stabilisiert wurde, dass eine austenitische Umwandlung und eine damit einhergehende Härtung nicht mehr möglich war. Hier wurden die Proben für 3 Stunden auf Temperatur gehalten. Es ist vorstellbar, dass eine angepasste HIP-Zeit gewählt werden kann, damit ferritische Bereiche vermieden oder klein gehalten werden können.

Die auftretenden Effekte können über thermodynamische Rechnungen mittels ThermoCalc[®] besonders gut nachvollzogen werden. Die Berechnungen der PM-Stähle X3CrMo15-1, X4CrNbMo15-5-1 und X8CrVMo16-6-1 sind in den Abbildungen B.95 bis B.97 dargestellt. Die Phasenanteile sind in Abhängigkeit der Legierungselemente Stickstoff und Silizium abgebildet. Eine gestrichelte Linie zeigt die Möglichkeit die Massenanteile von Si und N über Zugabe von Si_3N_4 zu beeinflussen. Durch die festgelegte Stöchiometrie ist die Legierungsfreiheit eingeschränkt. Da Silizium eine höhere atomare Masse besitzt als Stickstoff, kann über Si_3N_4 jeweils ein Massenanteil von rund $1,5 \cdot \text{Si} + 1 \cdot \text{N}$ zulegiert werden. In den Diagrammen sind die Punkte der aktuellen Zusammensetzung nach HIP sowie die maximal lösliche Menge des Si_3N_4 ohne Gasbildung eingetragen. Die Linien für stabiles Si_3N_4 sowie für die Gasbildung sind hervorgehoben. Das angestrebte Phasenfeld aus austenitischer Matrix mit Nitriden ist jeweils grau hinterlegt. Die Diagramme B.95 bis B.97 zeigen die Ergebnisse der Berechnungen unter atmosphärischem Druck sowie unter 1000 bar. Es wird deutlich, dass der hohe Druck die Gasbildung zu höheren Stickstoffgehalten verschiebt und das erwünschte Phasenfeld aus Austenit+Nitrid aufweitet. Für X3CrMo15-1 wurde das Phasenfeld getroffen und

die hohe Härte des Materials bestätigt, dass eine Härtung über die Umwandlung von Austenit zu Martensit stattgefunden hat. Die in der Berechnung auftretenden Chromnitride sind nicht messbar, was jedoch an einem niedrigen Volumengehalt liegen kann. Die Berechnung zeigt ebenfalls, dass der Siliziumgehalt nicht zu hoch für eine vollständige Austenitumwandlung ist. Die auftretenden ferritischen Bereiche können über eine längere Diffusionsglühung vermieden werden. Eine andere Option wäre es zu prüfen, ob Agglomerationen des feinen Si_3N_4 -Pulvers noch effektiver vermieden werden können, damit das Silizium kürzere Diffusionswege hat und sich somit gleichmäßiger verteilt. Damit wäre einer Ferritstabilisierung durch Siliziumseigerungen vorgebeugt.

Sowohl für die Niob- als auch für die Vanadiumvariante zeigt sich anschaulich über die Linie des Si_3N_4 , dass das Phasenfeld Austenit+Nitride in diesem Legierungskonzept nicht erreicht werden kann (vgl. Abb B. 96 und B. 97). Die Hartphasenbildner Niob und Vanadium binden den begrenzt verfügbaren Stickstoff, sodass dieser nicht mehr in der Matrix gelöst vorliegen und zur Austenitstabilisierung beitragen kann. Auch die Wahl einer steigenden HIP-Temperatur ändert laut thermodynamischen Berechnungen nicht ausreichend die Austenitstabilität zu höheren Siliziumgehalten. Die Pulver wurden entwickelt für eine Nitrierung in Ammoniak. Da Chrom die Stickstofflöslichkeit sowohl in der Schmelze als auch im Festkörper fördert (vgl. [198]), enthalten die Stähle mehr Chrom als für die Korrosionsbeständigkeit notwendig wäre [8]. In dem in dieser Arbeit erprobten Konzept wird die Stickstofflöslichkeit im Festkörper durch den hohen isostatischen Druck deutlich erhöht, weswegen der Chromgehalt hier reduziert werden kann. Da Chrom ein Ferritstabilisator ist, würde durch einen niedrigeren Chromgehalt das Austenit+Nitrid-Feld vergrößert werden und eine martensitische Härtung rückt näher. Darüber hinaus kann der im X3CrMo15-1 unerwünschte Effekt der Siliziumseigerungen in diesen Konzepten positiv ausgenutzt werden. Die Möglichkeit den Siliziumgehalt in der Matrix gering zu halten kann durch ein verkürztes heißisostatisches Pressen erprobt werden, wodurch die Austenitstabilität in großen Bereichen des Pulvers ebenfalls erhöht würde. Der Gehalt an Hartphasenbildnern ist natürlich ebenfalls eine Stellschraube, über die der Matrixstickstoffgehalt erhöht werden kann. Für das Niobkonzept liegt das

Austenitfeld deutlich näher an der Si_3N_4 -Linie als für das Vanadiumkonzept weil der Gehalt an Niob mit ca 4,5 Ma.-% deutlich niedriger ist als der Vanadiumgehalt mit rund 6,5 Ma.-% (vgl. Tab. A.4).

Allgemein stimmen die Berechnungen gut mit den über REM/EDX und XRD ermittelten Ergebnissen überein. Für $\text{X8CrVMo16-6-1+1,5Si}_3\text{N}_4$ konnte eine ferritische Matrix mit VN-Nitriden gemessen werden, wie sie in der Berechnung vorhergesagt wird. Beim $\text{X4CrNbMo15-5-1+1Si}_3\text{N}_4$ zeigt sich eine ferritische Matrix mit niobreichen Nitriden, bei denen es sich laut XRD-Messungen um CrNbN handelt. Die Berechnung ergibt ebenfalls NbV-Nitride, welche möglicherweise zu fein sind oder einen zu geringen Volumenanteil besitzen, um mit der Röntgendiffraktometrie detektiert zu werden.

Abschließend soll besprochen werden, welche Vor- und Nachteile das Legierungskonzept mit Niob gegenüber dem Konzept mit Vanadium hat. Wie beim Konzept der in situ Karbidbildung wird deutlich, dass die geringe Löslichkeit des Niobs in der Eisenmatrix dazu führt, dass sich beim Verdüsen des Pulvers die intermetallische Laves-Phase NbFe_2 ausscheidet [113]. Es wurde bereits besprochen, dass die Laves-Phase als Keimbildungsort für Niobkarbide dient und daher in besonderer Weise die feine Verteilung der Karbide bedingt. Dies kann auch bei der in situ Nitridbildung schön beobachtet werden. Abbildung B.68 zeigt, dass dunkle Nitride die ehemaligen Pulverkorgrenzen und ehemalige Austenitkorgrenzen stark belegen. Eine Korgrenzenbelegung mit harten jedoch spröden Nitriden erleichtert das Fortschreiten eines Risses und setzt somit die Zähigkeit eines Stahles herab. Anders ist die Nitridverteilung der nioblegierten Variante. Abbildung B.66 zeigt, dass im verdüsten Zustand ein Netzwerk aus Laves-Phase vorliegt und im Zustand nach HIP die Laves-Phase aufgelöst ist und weniger Nitride auf ehemaligen Pulverkorgrenzen zu finden sind. Es hat eine deutlich gleichmäßigere, über das ehemalige Pulverkorn verteilte, Nitridbildung stattgefunden. Die Laves-Phase als Niobquelle erleichtert die Keimbildung und das Wachstum der Nitride mitten im Korn und verhindert somit die schädliche Korgrenzenbelegung. Für die Variante mit Vanadium gegenüber der Niobvariante spricht sowohl der Rohstoffpreis als auch das Fehlen einer stabilen Chrom-Vanadium-Stickstoff-Verbindung. Bei $\text{X4CrNbMo15-5-1+1Si}_3\text{N}_4$ wurde

die Phase CrNbN berechnet und gemessen. Durch einen höheren Gehalt an Stickstoff und Silizium kann diese vermieden werden. Für den Erhalt der Korrosionsbeständigkeit ist dies unabdingbar, da in Nitriden abgebundenes Chrom nicht zum Korrosionsschutz beitragen kann.

5.3.3. Härten in der HIP-Anlage und das Härte-Anlassverhalten

Die Abbildungen B. 70, B. 72 und B. 73 zeigen, dass bei der Mehrheit der untersuchten Stähle nach dem HIP+URQ eine höhere Härte vorliegt als nach einer Härtung unter atmosphärischem Druck. Dabei ist der Unterschied zwischen einer Härtung unter 170 MPa mit einer Härtung unter atmosphärischem Druck sowohl bei niedriger legierten Stählen als auch bei der Wahl einer höheren Austenitisierungstemperatur ausgeprägter. Außerdem wirkt sich eine HIP-Härtung auch auf das spätere Härte-Anlassverhalten aus, wie Abbildung B. 75 zeigt. Es kann angenommen werden, dass mehrere vom Druck beeinflusste Effekte eine Rolle spielen, die die Härte und das Härte-Anlassverhalten beeinflussen.

Die niedrig legierten Stähle 21MnCr5 und 56NiCrMoV7 können in der HIP-Anlage und in Öl nicht schnell genug abgeschreckt werden, um vollständig martensitisch umzuwandeln. Beide durchlaufen zum Teil eine bainitische Umwandlung. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Umwandlungen von Perlit und Bainit durch hohen isostatischen Druck in der Größenordnung mehrerer GPa zu späteren Zeiten und niedrigeren Temperaturen verschoben werden [19, 29]. Im Abschnitt 5.2.2 wurde gezeigt, dass dieser Effekt auch bei in der HIP-Anlage möglichem Druck von 170 MPa nachweisbar ist, allerdings nicht so ausgeprägt wie bei einem oder mehreren GPa. Es zeigt sich aber, dass die leichte Verschiebung der Umwandlungslinien ausreicht, um ein unteres bainitisches Gefüge zu bilden (vgl. B. 71) und dadurch eine leichte Härtesteigerung bei 21MnCr5 und 56NiCrMoV7 zu bewirken. Die leichte Verschiebung der Umwandlungen in der HIP-Anlage genügt schon, damit die resultierende Härte nach HIP-Härtung oberhalb der Härte nach Öl-Härtung liegt.

Die Unterschiede in der resultierenden Härte zwischen HIP- und Öl-Abschreckung kön-

nen bei den höher legierten Güten nicht mit einer Verschiebung der Umwandlungslinien begründet werden, weil die Abkühlgeschwindigkeit in der HIP-Anlage und auch in Öl für eine vollständige Martensitbildung ausreicht.

Im Abschnitt 5.2 wird besprochen, dass hoher Druck die austenitische Phase stabilisiert und die Martensit-Start Temperatur M_S absenkt. Bei der Untersuchung des CP2M deutet sich sogar an, dass die Martensit-Finish-Temperatur M_F weiter von M_S entfernt liegt als ohne Druck. Das bedeutet, dass eine HIP-Härtung eine höhere Gefahr für den Verbleib von Restaustenit mit sich bringen sollte.

Umso erstaunlicher ist es, dass beispielsweise der X190CrVMoW20-4-1 und der X210CrW12 nach Härtung an atmosphärischem Druck mehr Restaustenit besitzen als nach Härtung in der HIP-Anlage. Sogar bei der Wahl einer besonders hohen Austenitisierungstemperatur liegen die Härtewerte nach dem heißstatischen Pressen oftmals höher. Um den Effekt der HIP-Härtung auf das resultierende Matrixpotential zu untersuchen, wurden Härte-Anlassversuche an den Stählen X38CrMoV5-3, HS6-5-2C und X153CrMoV12 durchgeführt.

Ganz allgemein bewirkt ein Härten bei hoher Austenitisierungstemperatur einen hohen Lösungszustand mit sich. Die Auswirkungen des hohen Lösungszustands sollen nun tiefergehender besprochen werden. Beim Anlassen finden in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit mehrere Prozesse statt. Entfestigende und festigkeitssteigernde Mechanismen überlagern sich zum Teil und bewirken zusammengekommen die Makrohärte nach dem Anlassen. Beim Anlassen diffundiert der im Martensitgitter verspannte und im Restaustenit angereicherte Kohlenstoff zu Fehlordnungen und scheidet sich im Bereich von 100 bis 300 °C als $\epsilon - \text{Fe}_2\text{C}$ aus [38, 200]. Infolgedessen kann der verbleibende Restaustenit zerfallen, was bis zum Anlassen bei 500 °C geschieht und eine Härtesteigerung zur Folge hat. Mit steigender Anlasstemperatur beginnt der Übergang von Fe_2C zu Fe_3C . Mit einer Anlasstemperatur oberhalb 400 °C werden Eigenspannungen abgebaut, es treten Erholung und ab 600 °C Rekristallisation ein, was die Festigkeit absenkt. Darüber hinaus tritt ab ca. 500 °C eine Ostwaldreifung der Karbide ein, was weiterhin die Entfestigung fördert [38]. Stähle ohne zulegierte Sonderkarbidbildner wie Chrom, Mo-

lybdän, Niob, Vanadium oder Wolfram können beim Anlassen nur durch Umwandlung von Restaustenit an Festigkeit gewinnen, darüber hinaus greifen nur noch entfestigende Mechanismen. Stähle, die diese sonderkarbidbildenden Legierungselemente enthalten, scheiden oberhalb von 450 °C feinste Anlasskarbide aus, die die Härte noch einmal deutlich anheben [200–203]. Dieser Effekt wird Sekundärhärte genannt. Die in dieser Arbeit auf ihr Anlassverhalten untersuchten Stähle besitzen alle ein Sekundärhärtemaximum. Wird eine hohe Härtetemperatur gewählt, so gehen beim Härten besonders viele Karbide in Lösung. Dadurch sind viele der sonderkarbidbildenden Elemente nach dem Härten in der Matrix gelöst. Man spricht von einem hohen Matrixpotenzial. Neben den sonderkarbidbildenden Elementen geht mit den Karbiden natürlich auch Kohlenstoff in Lösung. Wie anhand von Formel 5.1 besprochen, sinkt mit steigendem Kohlenstoffgehalt die M_S -Temperatur und damit auch M_F , was zu einem steigenden Gehalt an Restaustenit führt [38].

Werden nun die Erkenntnisse aus der Literatur auf die hier ermittelten Härte-Anlasskurven übertragen (vgl. Abb. B. 75), kann geschlussfolgert werden, dass die niedrigere Härte der in Öl gehärteten Proben auf Restaustenit zurückgeführt werden kann. Wandelt der Restaustenit mit steigender Anlasstemperatur um, steigt die Härte rasch an.

Wie besprochen geht ein erhöhter Restaustenitgehalt mit einem erhöhten Matrixpotenzial einher, womit erklärt werden kann, warum der HS6-5-2C nach Härtung an atmosphärischem Druck ein höheres Sekundärhärtemaximum aufweist. Es zeigte sich in vorhergehenden Untersuchungen, dass Druck die austenitische Phase stabilisiert. Jedoch kann hier bei karbidreicheren Güten festgestellt werden, dass ein geringerer Lösungszustand auf Austenitisierungstemperatur vorliegen muss, was insgesamt dennoch zu weniger Restaustenit führt. Die Karbidanalyse des X190CrVMo20-4-1 in 4.1 lieferte dafür jedoch keine klaren Hinweise. Vermutlich sind insbesondere sehr kleine Karbide ausschlaggebend, welche mit der optischen Analyse nicht mehr ausgewertet werden können.

Interessanterweise zeigen der X153CrMoV12 und der X38CrMoV5-3 zwar einen höhe-

ren Gehalt an Restaustenit, jedoch ein niedrigeres bzw. nur sehr knapp höheres Sekundärhärtemaximum als die in der HIP-Anlage gehärteten Proben. Trotz des geringeren Lösungszustands, der sich am geringeren Gehalt an Restaustenit festmachen lässt, besitzt der in der HIP-Anlage gehärtete X38CrMoV5-3 bzw. X153CrMoV12 ein höheres oder gleich hohes Sekundärhärtemaximum.

Ein härtesteigernder Effekt bei Stählen der selben Zusammensetzung ist aus der Anwendung der Pulvermetallurgie bekannt. Pulvermetallurgisch hergestellte Schnellarbeitsstähle, wie beispielsweise die ASP-Stähle haben eine erhöhte Festigkeit, weil sie feinere und gleichmäßiger verteilte Karbide besitzen, welche Versetzungsbewegungen effektiver behindern [204]. Die hier erprobten Stähle wurden jedoch alle schmelzmetallurgisch hergestellt. Auch vom Legierungselement Kobalt ist bekannt, dass es die Warmhärte steigert ohne selbst an der Karbidbildung beteiligt zu sein. Kobalt sorgt für feinere Ausscheidungen beim Aushärten, verzögert das Karbidwachstum und fördert die Clusterbildung als Vorstufe von Karbiden [204].

Diese Erkenntnisse deuten darauf hin, dass der hohe isostatische Druck während der Härtebehandlung die Karbidverteilung und Karbidzusammensetzung in diesen Stählen so verändert, dass einerseits weniger Kohlenstoff in Lösung geht, und andererseits entweder härtere Karbide stabilisiert werden oder eine feinere Verteilung der Karbide vorliegt. Die Untersuchungen am X190CrVMoW20-4-1 zeigen jedoch, dass sich die Karbidverteilung von VC und M_7C_3 nur äußerst geringfügig ändert und auch eher zu einer leichten Vergröberung der M_7C_3 unter 170 MPa tendiert.

Bei der in situ Karbidbildung konnte der Druckeinfluss isoliert nur auf sich neu bildende Karbide betrachtet werden, wobei sich leider auch eine Abhängigkeit der Karbidgröße von der Verteilung der im Grundzustand vorhandenen Laves-Phase gezeigt hat. Nach Vergröberung der Laves-Phase konnte aber auch gezeigt werden, dass neu gebildete Karbide auch unabhängig von der Verteilung der Laves-Phase eine niedrigere mittlere Größe besitzen, wenn der isostatische Druck bei der Karbidbildung höher ist. Eine Theorie, mit der sich das gezeigte Härte-Anlassverhalten erklären lässt ist, dass sich während des Abschreckens unter 170 MPa Cluster oder feinstverteilte Karbide neu bil-

den, die mit dem REM noch nicht detektierbar sind. Damit ließe sich der Widerspruch, dass trotz des höheren isostatischen Druckes weniger Restaustenit verbleibt, erklären. Außerdem würde es erklären, warum gerade bei höherer Austenitisierungstemperatur der Unterschied zwischen 170 MPa und atm. Druck größer ist. Bei erhöhter Austenitisierungstemperatur gehen mehr Karbide in Lösung und der Druckeinfluss auf neu gebildete Karbide ist größer als der Druckeinfluss auf bereits bestehende Karbide. Um diese These zu bestätigen, könnten TEM oder Atom Probe Untersuchungen durchgeführt werden.

Ebenfalls positiv auswirken könnte sich eine sehr homogene Wärmeverteilung über der gesamten Probe, da auch beim Heizen und Halten über natürliche Konvektion und Wärmeleitung des hochkomprimierten Gases ein gleichmäßigerer Wärmeübergang stattfindet als über Strahlungswärme und die Konvektion in nicht komprimiertem Gas. Die homogene Wärmeverteilung bewirkt dabei einen gleichmäßigeren Lösungszustand im Austenit.

5.3.4. Verdichten und Austenitisieren mit einer Haltetemperatur

Soll die Wärmebehandlung eines Stahles in die HIP-Behandlung integriert werden, stellt sich die Frage, welche HIP-Temperatur gewählt werden kann, die gleichzeitig zur Wärmebehandlung geeignet ist. Untersuchungen an pulvermetallurgischem Warmarbeitsstahl X40CrMoV5-1 von BAYER und SEILSTORFER zeigen, dass die HIP-PM Route einige Vorteile hat, dass die Schlagzähigkeit jedoch insgesamt schlechter ist als der gegossene Zustand [84]. Dies kann zumindest teilweise auf eine starke Karbidauflösung unter hoher HIP-Temperatur ab 1150 °C zurückgeführt werden. Während des Abkühlens nach der hohen Austenitisierung finden die sich erneut bildenden Karbide keine Keimstellen an noch vorhandenen Karbiden und scheiden sich deshalb bevorzugt an Korngrenzen aus. Eine starke Belegung der Korngrenzen mit Karbiden führt grundsätzlich zu einem Abfall der Schlagzähigkeit [62, 205]. Im allgemeinen wirkt sich eine höhere HIP-Temperatur positiv auf die Verdichtung und die Anbindung der einzelnen Pulverkörner aneinander aus. Gleichzeitig werden aber mehr Karbide aufgelöst und die

Gefahr voreutektoider Karbidausscheidungen auf Korngrenzen steigt. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen zeigt sich die zunehmende Karbidauflösung von 1040 °C auf 1075 °C und 1110 °C zunächst in einer Härtesteigerung. Durch den höheren Lösungszustand des Kohlenstoffes im Austenit ergibt sich nach Abschreckung eine höhere Martensithärte. Wird die Austenitisierungstemperatur weiter bis auf 1175 °C erhöht, bildet sich aufgrund des noch höheren Lösungszustands Restaustenit und die Härte sinkt wieder ab. Jedoch zeigt das Gefüge selbst nach der Austenitisierung bei 1175 °C gleichmäßige und fein verteilte Karbide. Mithilfe einer schnellen Abschreckgeschwindigkeit wird extensives Karbidwachstum vermieden. Ein Faktor, der die Schlagzähigkeit von PM Warmarbeitsstahl jedoch absenkt ist eine Belegung der ehemaligen Pulverkorn-grenzen mit Oxiden. Diese wurden auch in dieser Versuchsreihe stets aufgefunden.

Für den Duplex-Stahl X2CrNiMoCuW25-7-4 wurde ebenfalls die Kombination von Verdichtung mit gleichzeitiger Wärmebehandlung erprobt. Bei einer HIP- und Lösungs-glüh-temperatur von 1040 °C wurde mit der archimedischen Methode nach dem HIP-Druck von 100 MPa noch eine Restporosität gemessen, während bei HIP-Druck von 170 MPa eine vollständige Verdichtung ermittelt wurde. Da dieser Stahl besonders Anfällig für eine Versprödung durch die intermetallische Sigma-Phase ist, wurde anhand von Tieftemperatur-Kerbschlagversuchen festgestellt, ob die Abschreckgeschwindigkeit in der HIP-Anlage ausreicht, um die Ausscheidung der Sigma-Phase zu vermeiden. Wie die Abbildung B. 79 zeigen, wurde eine sehr gute Kerbschlagarbeit erreicht, was bedeutet, dass die Sigma-Phase effektiv vermieden wurde. Ein weiterer Versuch sollte zeigen, ob eine höhere HIP-Temperatur von 1120 °C mit einer Lösungsglühung bei 1040 °C direkt im Anschluss, ebenfalls in der HIP-Anlage die Anbindung noch verbessert und damit die Kerbschlagarbeit erhöht. Überraschend zeigte sich, dass die Kerbschlagarbeit leicht abgefallen war anstatt zu steigen, wie in Abbildung B. 80 zu sehen ist. Da dieser Stahl keine Ausscheidungen besitzt, die die Korngrenzen behindern, ist die nahe-liegendste Erklärung, dass eine Kornvergröberung stattgefunden hat, die sich negativ auf die Zähigkeit des Duplex-Stahls ausgewirkt hat.

Insgesamt kann die Integration der Wärmebehandlung in der Verdichtungsprozess pul-

vermetallurgischer Proben sowohl für den Warmarbeitsstahl X40CrMoV5-1 als auch für den Duplexstahl X2CrNiMoCuW25-7-4 als erfolgreich betrachtet werden.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, zu prüfen, ob die Integration der Wärmebehandlung in den Verdichtungsprozess von Stahlwerkstoffen zielführend ist und ob der isostatische Druck innerhalb der heißisostatischen Presse Auswirkungen auf die Strukturbildung während der Wärmebehandlung hat.

Es zeigte sich, dass die Abschreckwirkung des hochkomprimierten Gases nicht so schnell ist, wie nach ersten Abschätzungen geglaubt, jedoch schneller als eine konventionelle Druckgasabschreckung in einem Vakuumofen und schnell genug, um legierte Stähle zu härten. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Druck, der in der HIP-Anlage vorherrscht ausreicht, um bei isothermer Messung den Umwandlungsbeginn des Perlit bei X40CrMoV5-1 um rund 8 Minuten zu längeren Zeiten zu verschieben, das Umwandlungsende wird um 19 Minuten zu längeren Zeiten verschoben. Die Stähle 100V1 und CP2M zeigen in der kontinuierlichen Temperaturführung eine leichte Verschiebung der Umwandlungen von Austenit zu Perlit, Bainit und Martensit zu niedrigeren Temperaturen.

Die Abschreckung mit hochkomprimiertem Gas in der HIP ist zwar etwas langsamer als die Abschreckung mit Öl, jedoch reicht die leichte Verschiebung der Umwandlungs-

linien zu längeren Zeiten und niedrigeren Temperaturen durch den Druck aus, damit die Härtewerte nach HIP-Abschreckung vergleichbar sind mit der erreichten Härte nach einer Öl-Abschreckung. Es zeigte sich auch, dass bei der Wahl einer besonders hohen Austenitisierungstemperatur die Härte nach HIP-Abschreckung bei vielen sehr hoch legierten Stahlgüten im Bereich von 100 HV höher liegt. Nach Härtung in der HIP liegt weniger Restaustenit vor als nach einer Härtung unter atmosphärischem Druck. Der niedrigere Gehalt an Restaustenit geht bei manchen Stählen, wie bei einer Härtung von etwas geringerer Temperatur, mit einem niedrigeren Lösungszustand einher. Dass ein niedrigerer Lösungszustand vorliegt, wirkt sich in einem leicht niedrigeren Sekundärhärtemaximum aus. Ein niedrigeres Sekundärhärtemaximum nach Härtung unter 170 MPa ist trotz höherer Ansprunghärte jedoch nicht bei allen Stahlgüten zu finden.

Die Analyse der unter Druck neu gebildeten Niobkarbide zeigt, dass umso feinere Karbide gebildet werden, je höher der Druck bei der Karbidbildung ist. Dies liegt zum einen an der Abhängigkeit von der Verteilung der Laves-Phase, welche als Keimbildungsort für Niobkarbide dient. Ist die Laves-Phase bereits vergrößert, so bilden sich unter höherem Druck dennoch feinere Karbide aus. Der Druck wirkt sich ebenfalls auf die Stöchiometrie der neu gebildeten Karbide aus. Je höher der Druck bei der Karbidbildung ist, desto niedriger ist das ermittelte C/Nb-Verhältnis.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, eine Pulverschüttung innerhalb der HIP-Anlage aufzusticken, wenn der Pulverschüttung Si_3N_4 -Pulver zugemischt wurde. Die Bildung von Vanadium- und Niobnitriden wurde festgestellt und mit der Abschreckung in der HIP Anlage ist die Einstellung eines Stickstoffmartensites möglich.

Diese Arbeit macht deutlich, dass die Schnellabschreckung innerhalb einer heißisostatischen Presse sowohl für die Materialforschung als auch für die Anwendung zur Integration der Wärmebehandlung in die (Nach-)Verdichtung von endkonturnahen Bauteilen von sehr großem Interesse ist.

Kapitel 7

Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass ein isostatischer Druck im Bereich von rund 200 MPa während einer Wärmebehandlung schon einen deutlich messbaren Einfluss auf die Gefügebildung und die damit zusammenhängenden mechanischen Eigenschaften ausübt. Somit kann der isostatische Druck in der HIP-Anlage als eine vollkommen neue Stellschraube zur Beeinflussung der Mikrostruktur und der Materialeigenschaften genutzt werden, und öffnet ein völlig neues Forschungsfeld.

Es hat sich bestätigt, dass höher legierte Stähle stärker in der Umwandlung verzögert werden. Daher kann in Zukunft untersucht werden, ob zwischen den Legierungselementen Unterschiede hinsichtlich der Sensitivität für eine Umwandlungsverzögerung unter Druck bestehen. Somit wäre bei Stählen mit einer besonders hohen Sensitivität für die Umwandlungsverzögerung unter Druck die Möglichkeit einer sehr hohen Einhärtung auch großer Bauteile im kombinierten Verdichtungs- und Wärmebehandlungsprozess möglich. Für die Untersuchung der Umwandlungsverzögerung innerhalb der HIP hat sich die Messung der elektrischen Leitfähigkeit an Drahtproben als zielführend erwiesen, welche auch zukünftig zur Charakterisierung weiterer Stähle genutzt werden sollte. Ein weiteres interessantes Forschungsfeld ist die Beeinflussung der Eigenschaften von

unter Druck neu gebildeten Karbiden. Dadurch, dass sich mit Druck und Temperatur unter Druck die Stöchiometrie, also das Verhältnis von Kohlenstoff zu Niob im Niobkarbid ändert, kann dieses in der HIP gezielt eingestellt werden. Die Eigenschaften unter Druck gebildeter Karbide könnten durch gekapselte Pulvermischungen von Niob und Graphit nach einer HIP-Behandlung untersucht werden. Laut Literaturangaben ändern sich mit der Stöchiometrie des Niobkarbides auch Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit, E-Modul und Härte. Aufbauend auf den hier gewonnenen Erkenntnissen kann auch die in situ Nitridbildung weiter entwickelt und dabei der Druck als Hilfsmittel für ein vergrößertes Austenitisches Phasenfeld ausgenutzt werden.

Neben dem Härten in der HIP-Anlage eröffnet auch das nachträgliche Anlassen unter hohem Druck ein spannendes Forschungsfeld, da dieser Vorgang potenziell zu besonders feinen und gleichmäßig verteilten Anlasskarbiden führt.

Praktisch ist die großtechnische Herstellung von fertig verdichteten und wärmebehandelten sowie endkonturnahen Großbauteilen für die Lebensmittel- oder Off-Shore-Industrie von sehr hoher Bedeutung. Die hier an einer Laboranlage ermittelten Ergebnisse sind vielversprechend für die Umsetzung in einer größeren HIP-Anlage mit Schnellabschreckung.

Anhang A

Tabellen

Tabelle A.1.: Exponenten und Koeffizienten für Reynolds- und Prandtlzahl zur Berechnung der Nusseltzahl bei erzwungener Konvektion überströmter Körper [59]

Strömung	erzwungene Konvektion		
	a	b	m
laminar	0,5	0,33	0,664
turbulent	0,8	0,42	0,037

Tabelle A.2.: Wärmeübergangskoeffizienten ausgewählter Abschreckmedien, zusammengefasst in [71]

Abschreckmedium	Wärmeübergangskoeffizienten $W/(m^2 \cdot K)$
unbewegte Luft	50-30
Salzbad	350-450
Stickstoff, 6 bar	300-400
Stickstoff, 10 bar	400-500
Helium, 6 bar	400-500
Helium, 10 bar	550-650
Wasserstoff, 6 bar	450-600
Wasserstoff, 10 bar	750
unbewegtes Öl, 6 bar	1000-1500
bewegtes Öl, 10 bar	1800-2200
bewegtes Wasser, 10 bar	3000-3500

Tabelle A.3.: Chemische Zusammensetzung (in Ma.-%) der untersuchten Stähle, ermittelt mit optischer Emissionsspektroskopie. Für den nur Drahtförmig vorliegenden 100V1 sind die Herstellerangaben angegeben

Stahl	C	Cu	Cr	Mn	Mo	N	Nb	Ni	Si	V	W
X2CrNiMoN22-5-3	0,03	0,3	22,4	1,5	2,8	0,2	-	5,4	0,4	0,1	-
X2CrNiMoCuW25-7-4	0,018	1,84	25,2	0,67	3,13	0,29	-	6,13	0,48	0,06	0,03
21MnCr5	0,19	-	1,1	-	-	-	-	0,2	0,4	-	-
X38CrMoV5-3	0,38	-	4,7	0,4	2,9	-	-	0,1	0,4	0,43	0,1
X40CrMoV5-1	0,37	-	4,88	0,32	1,28	-	-	-	0,93	0,92	-
56NiCrMoV7	0,53	-	1,0	0,3	0,5	-	-	1,6	0,3	0,1	-
X100CrMoV5	0,97	-	4,3	0,6	1,1	-	-	0,1	0,1	0,3	0,1
100V1	1,0	-	-	0,22	-	-	-	-	0,2	0,1	-
X153CrMoV12	1,51	-	11,4	0,3	0,9	-	-	0,1	0,4	0,5	0,2
X190CrVMoW20-4-1	2,03	-	20,1	0,3	0,9	0,2	-	0,2	0,5	3,8	0,3
X210CrW12	2,04	-	11,5	0,3	-	-	-	0,1	0,2	-	0,7
HS6-5-2C	0,94	-	4,2	0,3	4,9	-	-	0,2	0,3	1,8	6,4
X2CrNbMo12-11-3	0,02	-	11,76	0,41	2,29	0,18	10,63	-	0,42	-	-
CP2M	0,66	0,1	1,9	0,3	2,8	-	-	0,09	0,2	0,9	1,1

Tabelle A.4.: Chemische Zusammensetzung der Stähle X3CrMo15-1, X4CrNbMo15-5-1 und X8CrVMo16-6-1 ohne Zugabe von Si₃N₄ und nach dem Mischen mit Si₃N₄ und Hippen in Ma.-%. Gehalte mit optischer Emissionsspektroskopie ermittelt.

Stahl	Cr	Mo	Si	Mn	Nb	V	C	N	Fe
X3CrMoV15-1	14,90	1,04	0,52	0,52	-	-	0,035	0,065	Rest
X3CrMo15-1+0,5 Si ₃ N ₄	15,42	0,97	0,97	0,83	0,003	0,28	0,009	0,59	Rest
X4CrNbMo15-5-1	15,01	1,04	0,28	0,01	4,46	-	0,04	-	Rest
X4CrNbMo15-5-1+1 Si ₃ N ₄	15,09	1,00	1,17	0,95	4,69	0,012	0,048	0,81	Rest
X8CrVMo16-6-1	16,2	1,15	-	0,01	-	6,51	0,08	-	Rest
X8CrVMo16-6-1+1,5 Si ₃ N ₄	15,45	1,07	1,4	0,27	0,018	9,56	0,122	1,02	Rest

Tabelle A. 5.: Verdichtungs- und Lösungsglühzyklen des X2CrNiMoCuWN25-7-4

	Heizrate in °C/min	p_{Halt} in MPa	T_{Halt} in °C	T_{Halt2} in °C	t_{Halt} in min
Kapsel 1	40	100	1040	entfällt	240
Kapsel 2	40	170	1040	entfällt	240
Kapsel 3	40	170	1120	1040	180+60

Tabelle A.6.: Mit der Tangentenmethode ausgewertete Zeitpunkte für Beginn, Maximum und Ende der Temperaturerhöhung im Probenkern des X40CrMoV5-1 während des isothermen Auslagerns in der Perlitstufe.

T in °C	p in MPa	t_{Beginn} in min	t_{Max} in min	t_{Ende} in min
700	25	52	78	170
700	100	26	78	164
700	170	26	73	168
710	25	27	73	118
710	100	27	81	129
710	170	36	94	143
720	25	24	53	99
720	100	35	82	119
720	170	36	74	114
730	25	20	63	96
730	100	30	57	83
730	170	21	67	101
740	25	28	66	84
740	100	33	62	91
740	170	34	69	99
750	25	31	54	83
750	100	32	62	88
750	170	-	78	110
760	25	31	60	86
760	100	37	74	102
760	170	38	78	111
770	25	27	79	105
770	100	33	83	120
770	170	75	112	147

Tabelle A. 7.: Ergebnisse der Zugversuche an Proben aus X40CrMoV5-1, die nach dem Austenitisieren eine Stunde iso-therm unter Druck ausgelagert wurden.

T_{iso} in °C	p in MPa	$R_{p0,2}$ in MPa	s	R_m in MPa	s	A_g in %	s	A_5 in %	s	Probenzahl
740	25	473	4,1	777	0,47	12,3	0,09	24,9	0,7	4
740	170	477	8,9	818	4,2	10,8	0,13	20,9	0,6	4
770	25	564	18,2	924	36,4	5,0	0,3	9	1,0	3
770	170	1257	49,9	1780	30	5,75	0,35	10,0	0,5	2

Tabelle A. 8.: Umwandlungstemperaturen und -zeitpunkte nach Beginn der Abschreckung, ermittelt anhand der elektrischen Leitfähigkeit an 100V1. Die angegebenen Drücke entsprechen dem Druck, der zu Beginn der Abschreckung vorlag. Aufgrund der Abkühlung nimmt der Druck temperaturbedingt leicht ab.

p in MPa	Abschreckart	T_{Start} in °C	t_{Start} in s	T_{Ende} in °C	t_{Ende} in s
25	3,2 mm-Düse	669	11	620	19
25	1,9 mm-Düse	679	19	649	32
25	Ofenkühlung	707	268	690	316
50	3,2 mm-Düse	645	7	581	15
50	1,9 mm-Düse	675	17	633	28
50	Ofenkühlung	705	269	692	309
75	3,2 mm-Düse	633	7	570	13
75	1,9 mm-Düse	668	15	628	24
75	Ofenkühlung	705	268	691	309
100	3,2 mm-Düse	644	6	571	13
100	1,9 mm-Düse	665	12	627	21
100	Ofenkühlung	704	271	691	311
150	3,2 mm-Düse	649	5	586	10
150	1,9 mm-Düse	667	11	626	19
150	Ofenkühlung	707	253	690	301
170	3,2 mm-Düse	619	8	560	14
170	1,9 mm-Düse	674	11	625	20
170	Ofenkühlung	708	247	691	298

Tabelle A.9.: Umwandlungstemperaturen und -zeitpunkte nach Beginn der Abschreckung, ermittelt anhand der elektrischen Leitfähigkeit an CP2M. Die angegebenen Drücke entsprechen dem Druck, der zu Beginn der Abschreckung vorlag. Aufgrund der Abkühlung nimmt der Druck während des URQ und der Ofenkühlung temperaturbedingt leicht ab. Da das Material langsamer umwandelt, wurden auch kontrollierte Abkühlraten gewählt. Bei kontrollierten Abkühlraten wurde der Druck konstant gehalten.

p in MPa	Abschreckart	T_{Start} in °C	t_{Start} in s	T_{Ende} in °C	t_{Ende} in s	Umwandlung $\gamma \rightarrow$
25	URQ	351	164	290	222	Martensit
25	Ofenkühlung	481	1106	433	1260	Bainit
25	36 °C/min	452	1244	411	1384	Bainit
25	20 °C/min	483	1659	473	1794	Bainit
25	10 °C/min	491	3308	453	3535	Bainit
25	5 °C/min	750	3626	-	-	Perlit
100	URQ	367	60	282	88	Martensit
100	Ofenkühlung	457	649	415	723	Bainit
100	36 °C/min	452	957	410	1030	Bainit
100	20 °C/min	476	1683	448	1770	Bainit
100	10 °C/min	485	3337	453	3527	Bainit
100	5 °C/min	753	3475	487	6670	Bainit
170	URQ	318	48	223	75	Martensit
170	Ofenkühlung	466	681	408	797	Bainit
170	36 °C/min	466	1029	412	1144	Bainit
170	20 °C/min	468	1701	434	1802	Bainit
170	10 °C/min	475	3395	448	3558	Bainit
170	5 °C/min	750	3769	-	-	Perlit

Tabelle A.10.: Härte der in-situ nitrierten Proben nach dem Abschrecken in der heisostatischen Presse

Stahl	Härte	
	in HV30	
X3CrMo15-1+0,5Si ₃ N ₄	622	± 23,5
X4CrNbMo15-5-1+1,0Si ₃ N ₄	248	± 9,6
X8CrVMo16-6-1+1,5Si ₃ N ₄	304	± 10,4

Tabelle A.11.: Härte nach Härten in der HIP, verglichen mit atmosphärischem Druck und Ölabschreckung, Probengröße 10x10x10 mm. Bis auf den X190CrVMoW20-4-1 handelt es sich bei allen Stählen um gussmetallurgisch hergestellte und umgeformte Güten

Stahl	<i>T</i>	<i>p</i>	Härte	
	in °C	in MPa	in HV30	
21MnCr5	840	0,1	330,0	± 2,6
21MnCr5	840	170	387,8	±4,9
X38CrMoV5-3	1080	0,1	670,80	± 15,4
X38CrMoV5-3	1080	170	723,8	± 4,7
56NiCrMoV7	840	0,1	701,8	±5,7
56NiCrMoV7	840	170	735,8	± 2,7
X100CrMoV5	980	0,1	884,8	±16,4
X100CrMoV5	980	170	853,2	±4,5
X153CrMoV12	1080	0,1	834,4	±3,4
X153CrMoV12	1080	170	823,2	±0,7
X190CrVMoW20-4-1	1080	0,1	576	± 6,8
X190CrVMoW20-4-1	1080	170	692	± 1
X210CrW12	980	0,1	891,3	±20
X210CrW12	980	170	912	±6

Tabelle A.12.: Härte nach Härten in der HIP, verglichen mit atmosphärischem Druck und Gasabschreckung im Dilatometer, Probengröße Ø4x10 mm. Bis auf den X190CrVMoW20-4-1 handelt es sich bei allen Stählen um gussmetallurgisch hergestellte und umgeformte Güten

Stahl	T	p	Härte	
	in °C	in MPa	in HV30	
21MnCr5	840	0,1	362	±2
21MnCr5	840	170	388	± 6
X38CrMoV5-3	1000	0,1	644,1	±8
X38CrMoV5-3	1000	170	650,7	±5
X38CrMoV5-3	1100	0,1	697,4	±4
X38CrMoV5-3	1100	170	723,8	±4
56NiCrMoV7	840	0,1	719,8	±3
56NiCrMoV7	840	170	731,2	± 2
X100CrMoV5	950	0,1	827,1	±7
X100CrMoV5	950	170	831	±2
X100CrMoV5	1000	0,1	813	±8
X100CrMoV5	1000	170	835	±3
X153CrMoV12	1000	0,1	794	±7
X153CrMoV12	1000	170	821	± 4
X153CrMoV12	1100	0,1	763	±6
X153CrMoV12	1100	170	740	±5
X153CrMoV12	1100+TK	0,1	862	±6
X153CrMoV12	1100+TK	170	888	±7
X210CrW12	950	0,1	851	± 5
X210CrW12	950	170	869	± 4
X210CrW12	1000	0,1	861	±8
X210CrW12	1000	170	897	±6
HS6-5-2C	1100	0,1	863,4	±5
HS6-5-2C	1100	170	843	± 5

Tabelle A. 13.: Härte-Anlassverhalten der Stähle HS6-5-2C, X153CrMoV12 und X38CrMoV5-3. Verglichen wurde eine Härtung unter 170 MPa mit Härtung unter atmosphärischem Druck. Im Anschluss wurde kumuliert im konventionellen Anlassofen angelassen.

	HS atm. in HV30	HS 170 MPa in HV30	X153 atm. in HV30	X153 170 MPa in HV30	X38 atm. in HV30	X38 170 MPa in HV30
Ansprungh.	802	904	730	799	597	712
TK	850	910	679	893	687	742
100	846	902	765	809	690	724
200	771	816	695	721	651	652
300	724	762	629	670	602	615
400	735	762	637	662	611	625
450	765	780	655	671	628	630
475	791	769	672	680	651	639
500	822	809	682	706	668	643
525	858	837	735	764	666	661
550	891	857	713	744	662	661
575	870	837	624	629	654	645
600	817	830	526	543	610	628
625	746	753	471	478	525	539
650	664	634	431	432	430	435

Tabelle A.14.: Mit dem Achimedischen Prinzip in Ethanol ermittelte Dichte ρ der gehipten Kapseln des X2CrNiMoCuW25-7-4

	ρ in g/cm ³		ρ in %
Kapsel 1	7,790	$\pm 0,0076$	99,987
Kapsel 2	7,802	$\pm 0,0053$	100
Kapsel 3	7,80	$\pm 0,0069$	100

Tabelle A.15.: Kerbschlagarbeit W bei 20 °C, -20 °C und -46 °C der gehipten Kapseln des X2CrNiMoCuW25-7-4

	W in J 20 °C		W in J -20 °C		St. Abw.	W in J -46 °C		St. Abw.
Kapsel 2	252,7	$\pm 2,02$	209,3	$\pm 13,05$		166	$\pm 28,14$	
Kapsel 3	194,6	$\pm 2,5$	166,25	$\pm 6,25$		138	$\pm 10,68$	

Tabelle A.16.: Gitterparameter a der kubischen NbC-Karbide, die in situ bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen gebildet wurden. Die Gitterparameter wurden an Röntgendiffraktogrammen mit dem Programm Diffrac.EVA ausgewertet. Die Genauigkeit der Auswertung liegt bei 0,0002 nm. Das Verhältnis C/Nb wurde unter der Annahme eines reinen, kubischen Karbides im Abgleich der Gitterparameter mit Literaturangaben ausgewertet [187].

T	p	a	C/Nb
in °C	in MPa	in nm	
1000	100	0,4442	0,756
1050	0,1	0,4453	0,818
1100	0,1	0,4451	0,804
1100	50	0,4437	0,732
1100	100	0,4434	0,728
1100	150	0,4427	0,675
1150	0,1	0,4449	0,794
1200	0,1	0,4460	0,867
1200	100	0,4426	0,684

Anhang B

Bildanhang

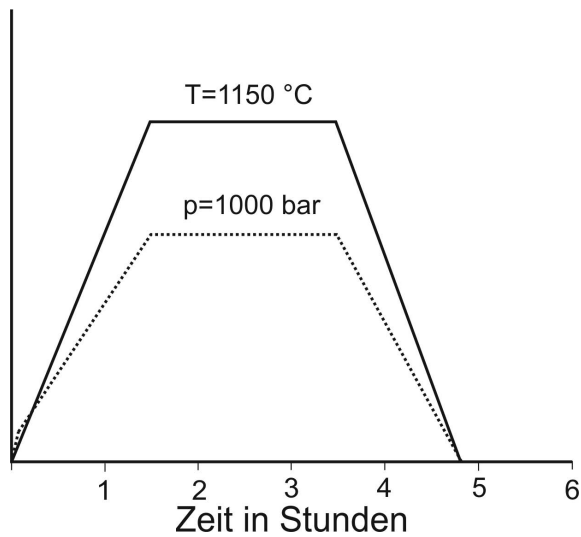


Abbildung B. 1.: Typischer Verlauf von Temperatur und Druck über der Zeit bei einem konventionellen HIP-Zyklus

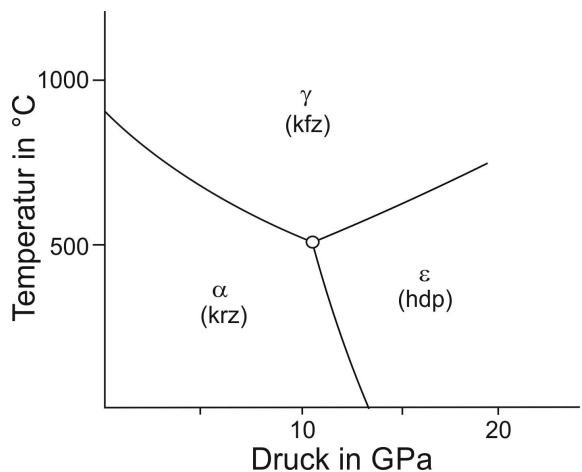


Abbildung B.2.: Im Gleichgewicht vorliegende Phasen des reinen Eisens in Abhängigkeit von Druck und Temperatur, nach [17]. Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von AIP Publishing LLC.

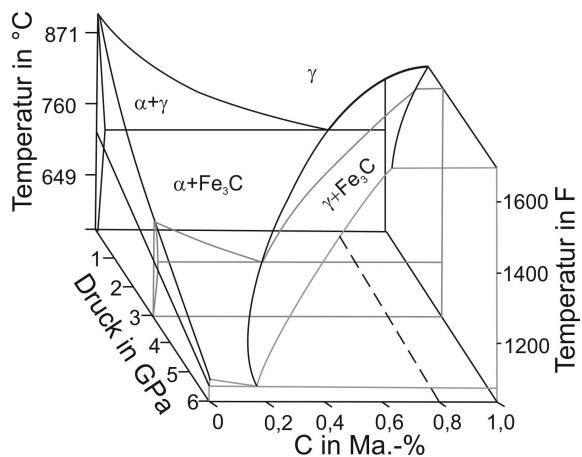


Abbildung B.3.: Das Eisen-Kohlenstoff-Diagramm erweitert um die Dimension des Druckes, aus [18, 35]. Die Temperatur wird im Original in Fahrenheit angegeben und wurde für diese Darstellung auf einer Achse in °C umgerechnet. Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von AIME.

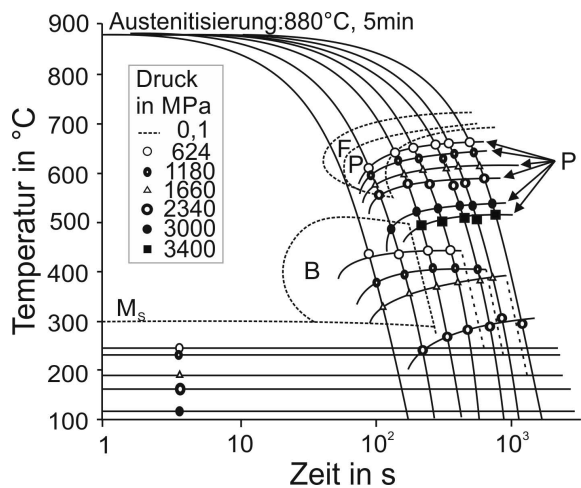


Abbildung B.6.: Kontinuierliches ZTU-Diagramm für den Stahl 50CrV4 in Abhängigkeit vom Druck, nach [34]. Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.

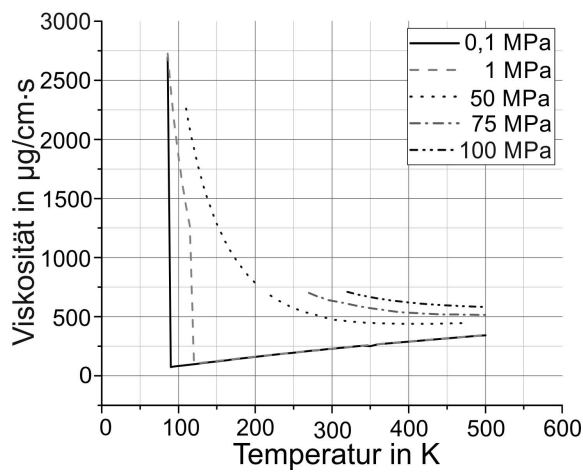


Abbildung B.7.: Viskosität ν von Argon in Abhängigkeit von Temperatur und Druck, Grafik erstellt mit Daten aus [60, 207].

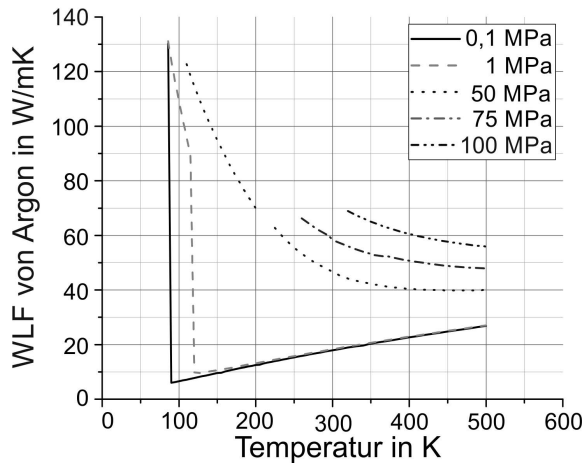


Abbildung B.8.: Wärmeleitfähigkeit (WLF) λ von Argon in Abhängigkeit von Temperatur und Druck, Grafik erstellt mit Daten aus [60, 207].

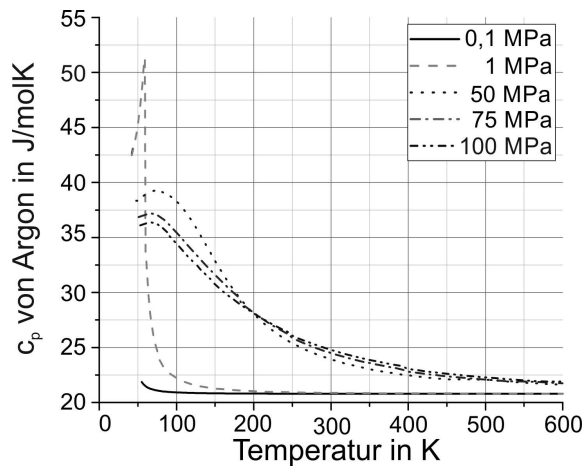


Abbildung B.9.: Wärmekapazität c_p von Argon in Abhängigkeit von Temperatur und Druck, Grafik erstellt mit Daten aus [61].

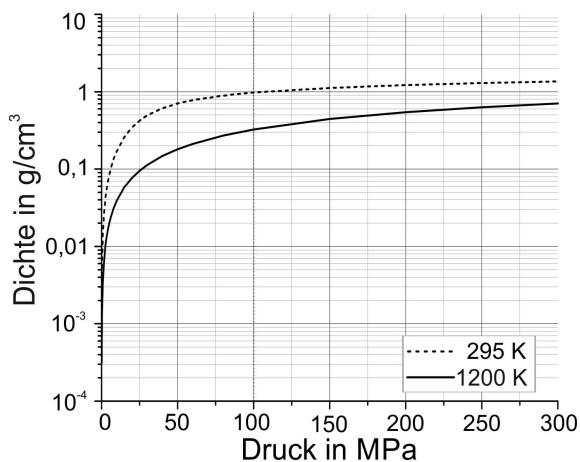


Abbildung B.10.: Dichte ρ von Argon in Abhängigkeit von Temperatur und Druck, Grafik erstellt mit Daten aus [61].

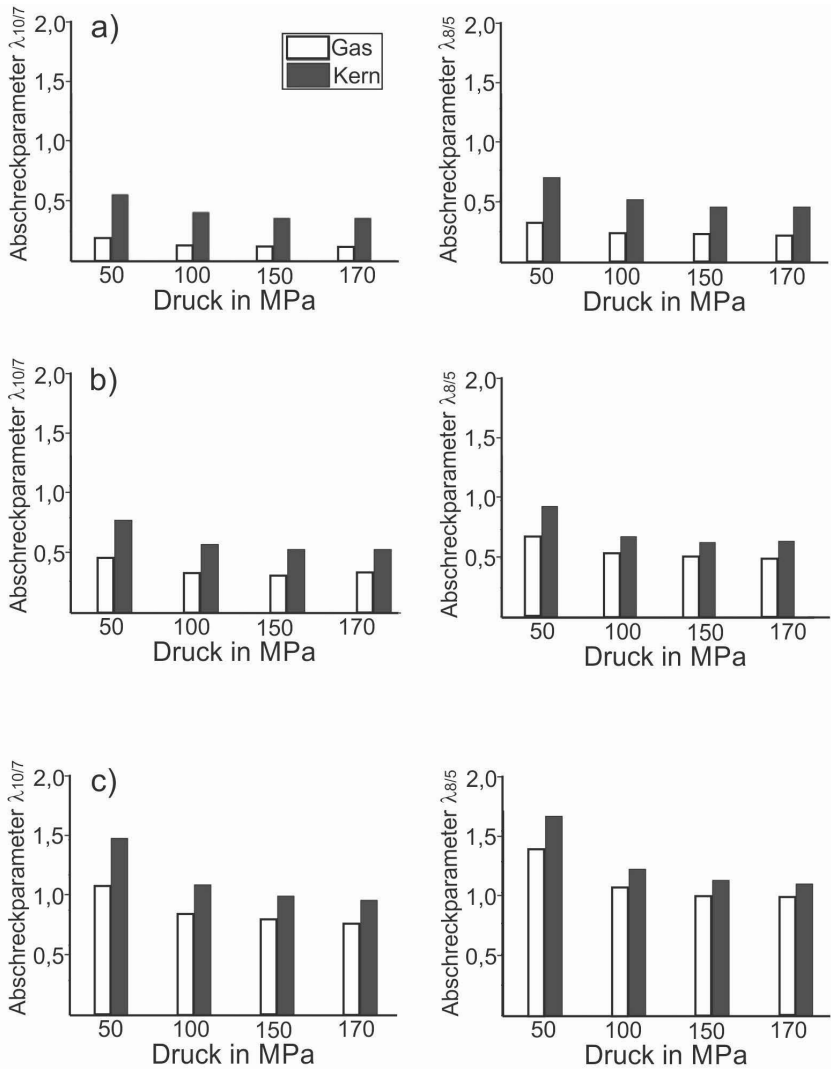


Abbildung B. 11.: Der Abkühlparameter λ ($= t_{8/5}/100$ bzw. $t_{10/7}/100$), der in der HIP an einem austenitischen Probekörper mit $\varnothing$ 30 mm mit Abschreckgas Argon im Mo-Ofen ermittelt wurde. a) Düsenquerschnitt 6 mm; b) Düsenquerschnitt 3,2 mm; c) Düsenquerschnitt 1,9 mm [63, 65]

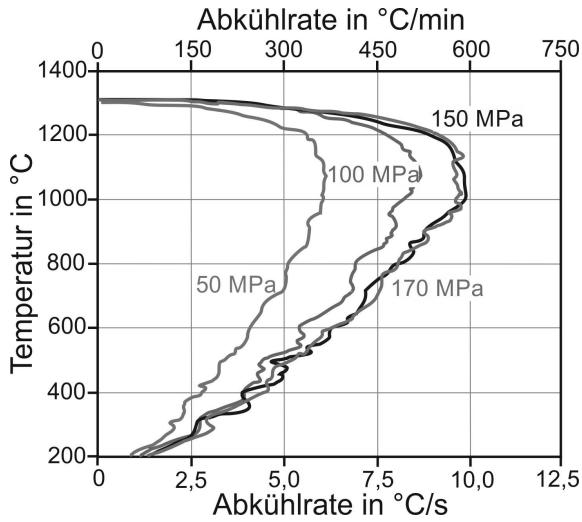


Abbildung B.12.: Abkühlrate in der Mitte eines austenitischen Probekörpers mit den Abmessungen $\varnothing 30 \times 90$ mm [67], Daten geglättet. Reproduziert aus eigener Veröffentlichung mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

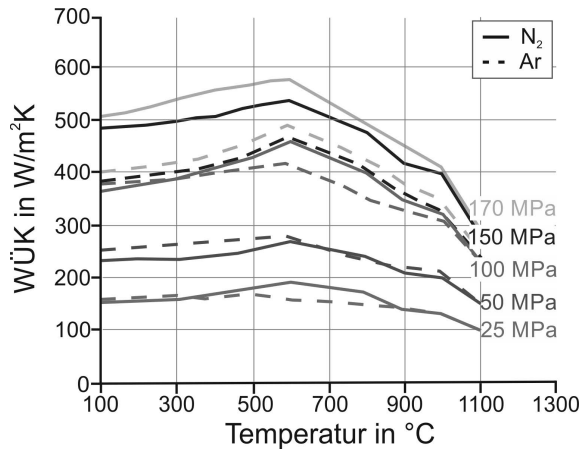


Abbildung B.13.: Mittels FEM-Berechnete Wärmeübergangskoeffizienten (WÜK) eines Probekörpers aus 1.4404 mit der Geometrie $\varnothing$ 80x60 mm bei Abschreckung in Argon und Stickstoff. Als Datenbasis wurden gemessene Abkühlraten an im Graphitofen stehenden Probekörpern herangezogen [64].

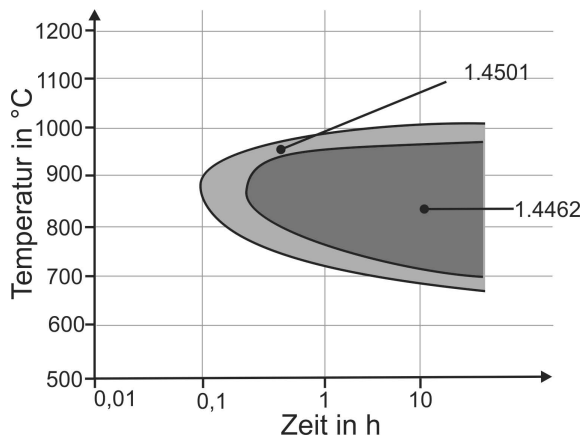


Abbildung B.14.: Isothermes ZTU-Diagramm zur Ausscheidung der Sigma-Phase in den Stählen 1.4501 (X2CrNiMoCuWN25-7-4) und 1.4462 (X2CrNiMoV22-5-3) [78]

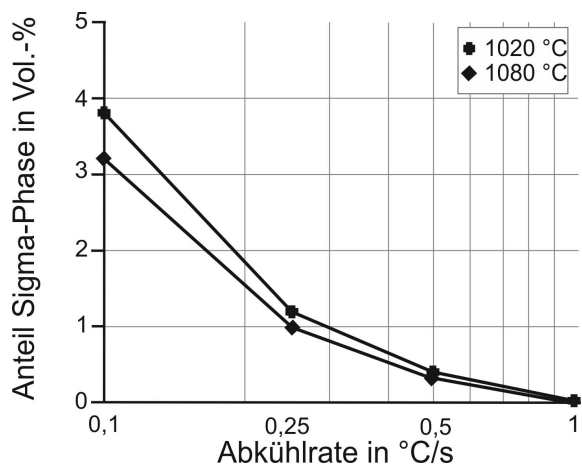


Abbildung B. 15.: Ausscheidungen der Sigma-Phase im X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462) bei Abkühlung mit unterschiedlichen Abkühlraten von zwei verschiedenen Lösungsglühtemperaturen (1020 °C und 1080 °C) [79]

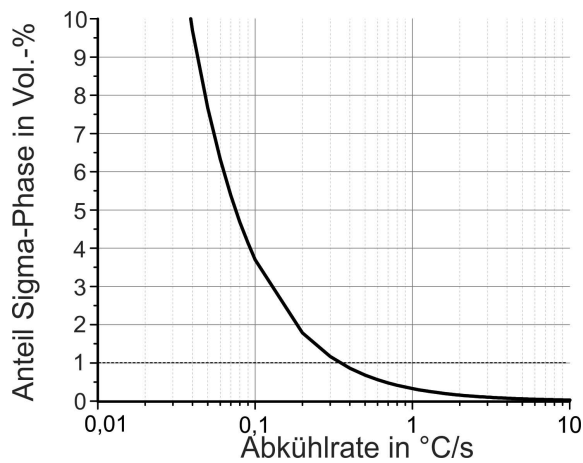


Abbildung B. 16.: Berechnung des Anteils der Sigma-Phase als Funktion über der Abkühlrate [80]

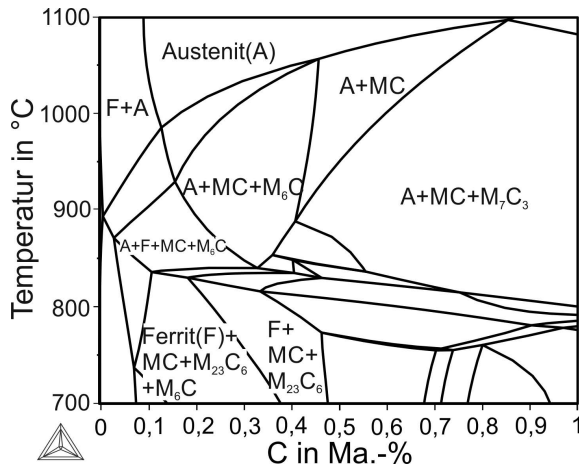


Abbildung B. 17.: Berechnetes Phasendiagramm des Stahls X38CrMoV5-3, erstellt mit Thermo-Calc[®] in der Version 2016a in Kombination mit der Datenbank TCFE8.

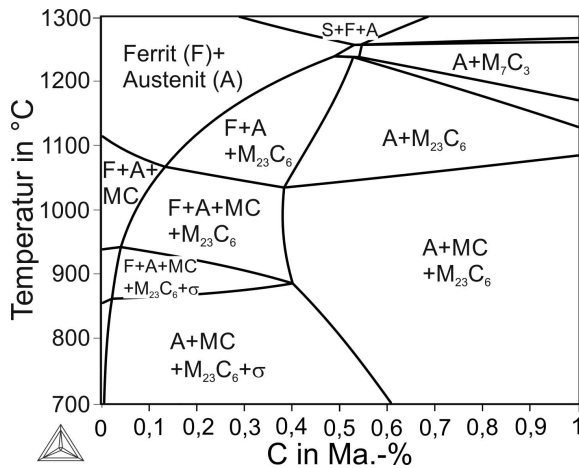


Abbildung B. 18.: Berechnetes Phasendiagramm des Stahls X2CrNiMoN22-5-3, erstellt mit Thermo-Calc[®] in der Version 2016a in Kombination mit der Datenbank TCFE8.

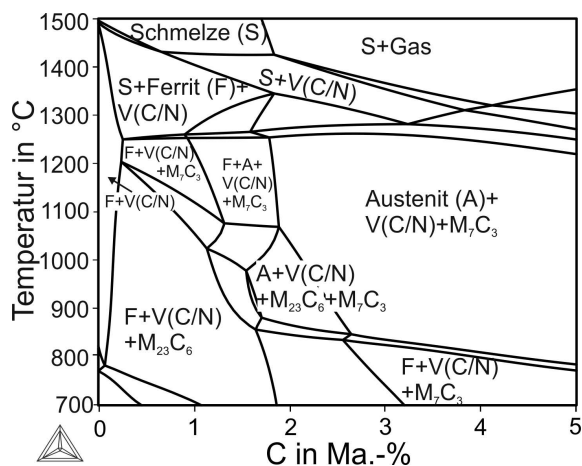


Abbildung B.19.: Berechnetes Phasendiagramm des Stahls X190CrVMoW20-4-1, erstellt mit Thermo-Calc[®] in der Version 2016a in Kombination mit der Datenbank TCFE8.

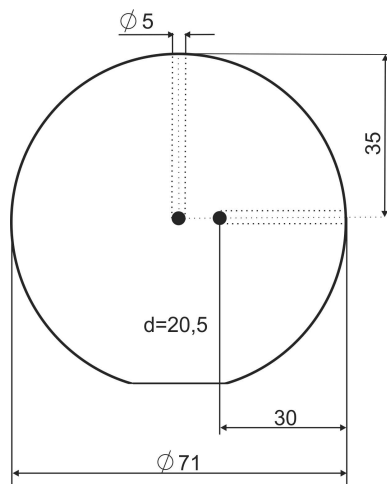


Abbildung B.20.: Probengeometrie des Blockes aus X40CrMoV5-1 zur Messung der latenten Wärme während der Phasenumwandlung. Die Punkte geben die Lage der 4 genutzten Thermoelemente an.

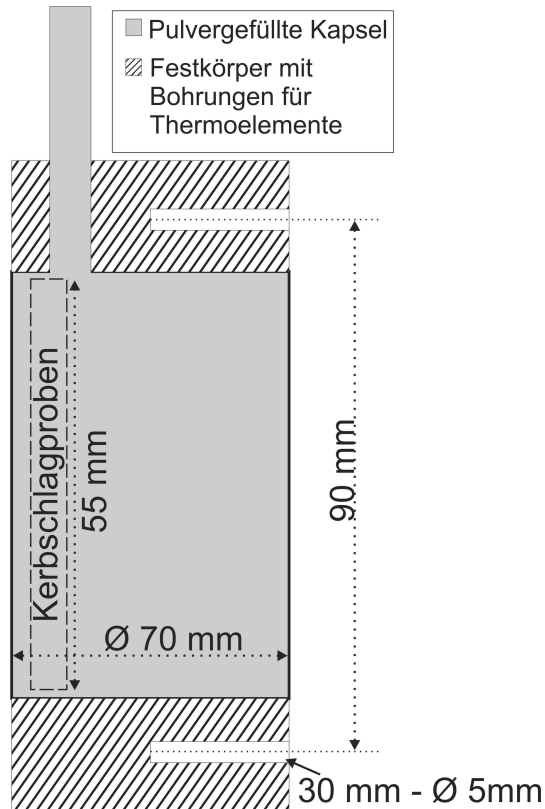


Abbildung B. 21.: Schematische Zeichnung der Sonderfertigung einer HIP-Kapsel zur Überprüfung der Abschreckrate. Die zwei Bohrungen für Thermoelemente sind eingezeichnet. Die hellgrauen Bereiche sind mit dem Duplex-Pulver X2CrNiMoCuWN25-7-4 befüllt. Die Entnahmerichtung einer Kerbschlagprobe ist beispielhaft eingezeichnet.



Abbildung B. 22.: HIP-Anlage QIH9 der Firma Quintus

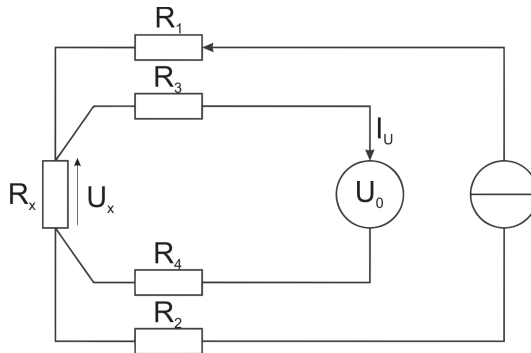


Abbildung B. 23.: Blockschaltbild der Vierleitermessmethode. Die Stromzufuhr und die Spannungsmessung erfolgen über zwei getrennte Leiter. Die Widerstände R_3 und R_4 stellen unerwünschte aber unvermeidliche Kontakt- und Leitungswiderstände dar, die sogar größer sein können als der eigentlich zu ermittelnde Widerstand R_x . Da durch das Voltmeter aber ein deutlich kleinerer Strom I_U fließt als durch die zu messende Probe, sind die Spannungsabfälle an den Leitungswiderständen der Spannungsmessung vernachlässigbar klein.

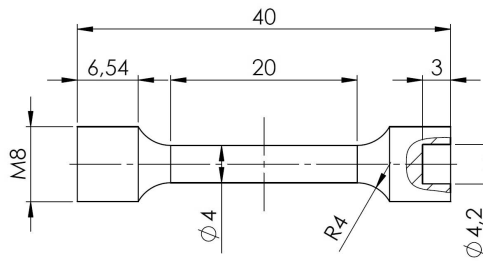


Abbildung B.24.: Skizze der für die Zugproben verwendeten Geometrie.

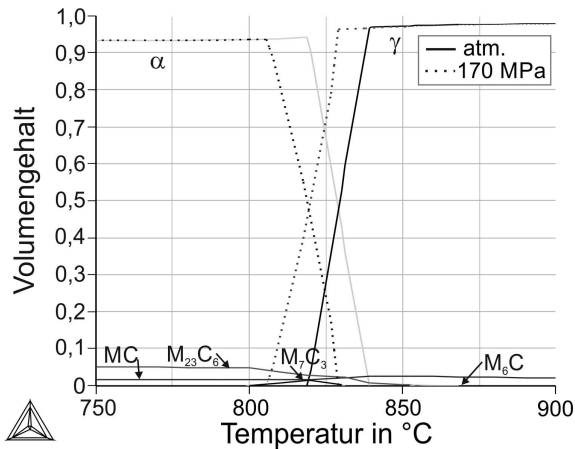


Abbildung B.25.: Phasenanteile des X38CrMoV5-3 über der Temperatur, berechnet mit Thermo-Calc[®] in der Version 2016a in Kombination mit der Datenbank TCFE8. Die Gehalte der Matrixphasen sind sowohl unter atmosphärischem Druck (durchgezogene Linie) als auch unter 170 MPa (gestrichelte Linie) angegeben. Das Phasendiagramm des X38CrMoV5-3 ist in Abbildung B.17 zu sehen. Die berechneten druckbedingten Änderungen der Karbidanteile sind hier zu gering für eine unterscheidbare Darstellung.

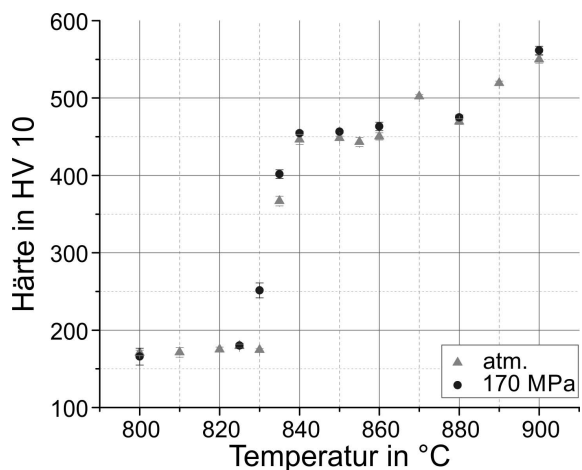


Abbildung B. 26.: Härte des X38CrMoV5-3 nach dem Halten bei Temperaturen zwischen 800 und 900 °C unter atmosphärischem Druck und 170 MPa.

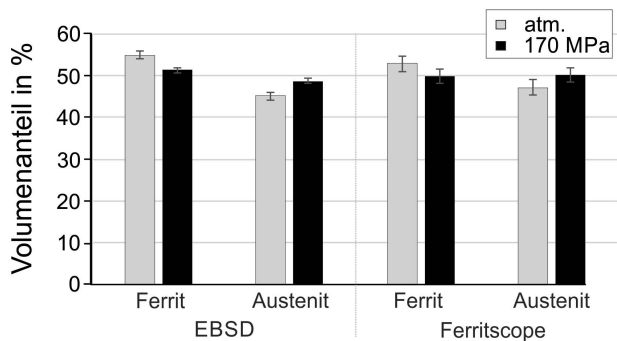


Abbildung B. 27.: Mit EBSD und Ferriscope ermittelte Phasenanteile von Ferrit und Austenit an unter 170 MPa und unter atmosphärischem Druck lösungsgeglühtem Duplexstahl X2CrNiMoN22-5-3.

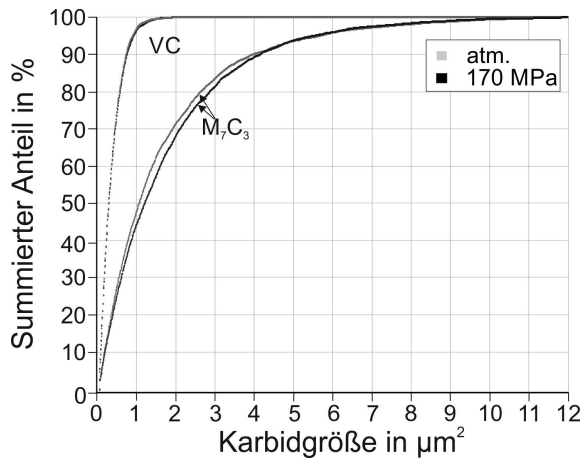


Abbildung B. 28.: Karbidgrößenverteilung der VC und M_7C_3 -Karide nach 3-stündiger Auslagerung auf 1100 °C unter atmosphärischem Druck bzw. unter 170 MPa.

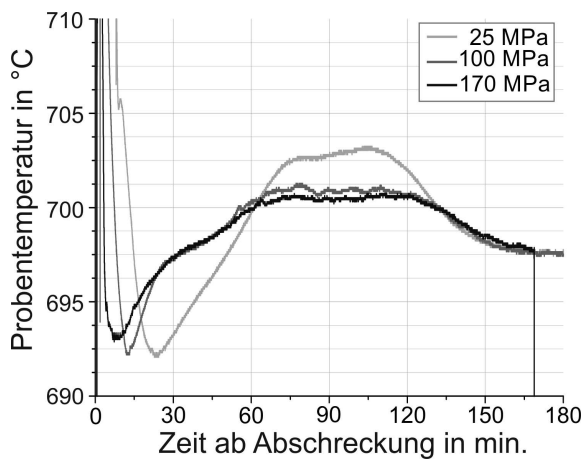


Abbildung B. 29.: Temperatur innerhalb der Probe X40CrMoV5-1 nach Abschreckung von 1050°C, während die Ofentemperatur auf 700 °C gehalten wurde.

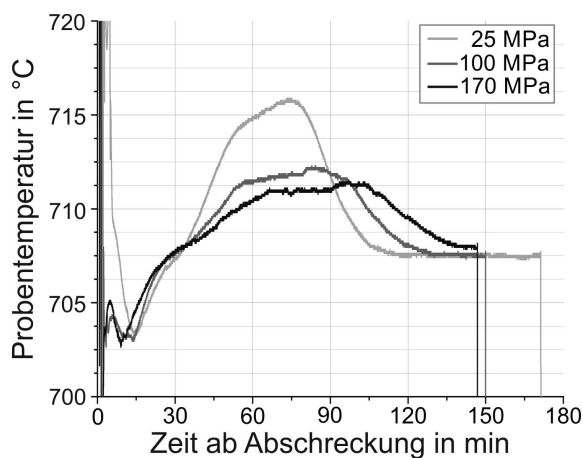


Abbildung B.30.: Temperatur innerhalb der Probe X40CrMoV5-1 nach Abschreckung von 1050 °C, während die Ofentemperatur auf 710 °C gehalten wurde.

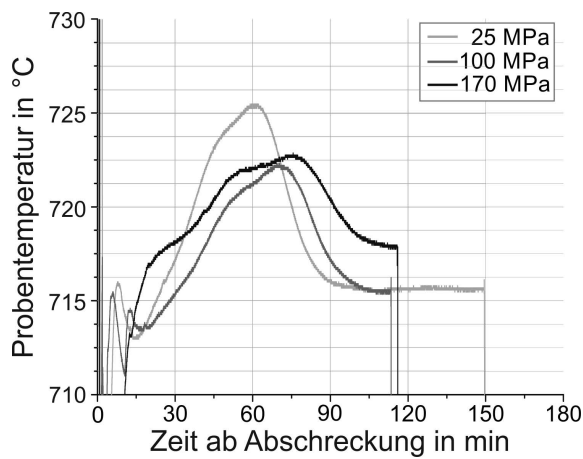


Abbildung B.31.: Temperatur innerhalb der Probe X40CrMoV5-1 nach Abschreckung von 1050 °C, während die Ofentemperatur auf 720 °C gehalten wurde.

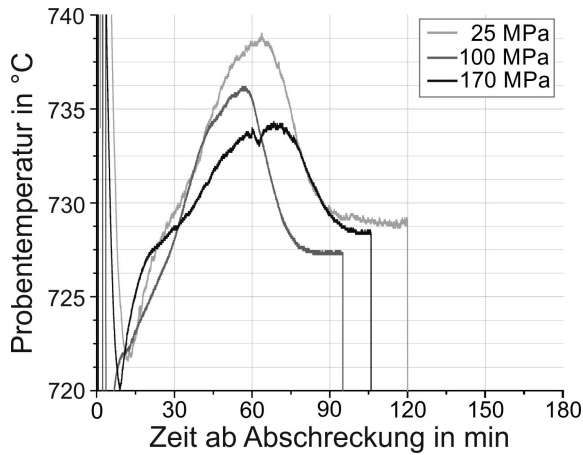


Abbildung B. 32.: Temperatur innerhalb der Probe X40CrMoV5-1 nach Abschreckung von 1050°C, während die Ofentemperatur auf 730 °C gehalten wurde.

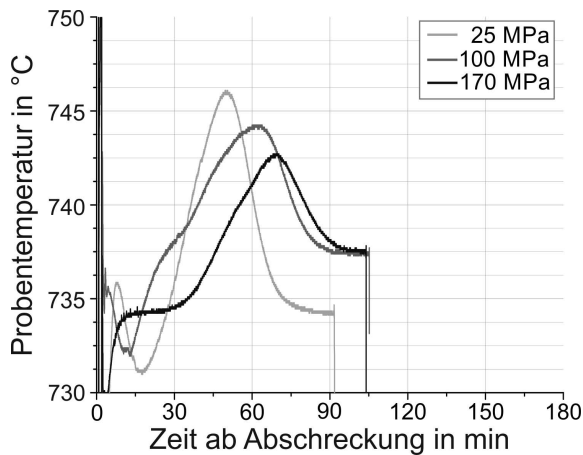


Abbildung B. 33.: Temperatur innerhalb der Probe X40CrMoV5-1 nach Abschreckung von 1050°C, während die Ofentemperatur auf 740 °C gehalten wurde.

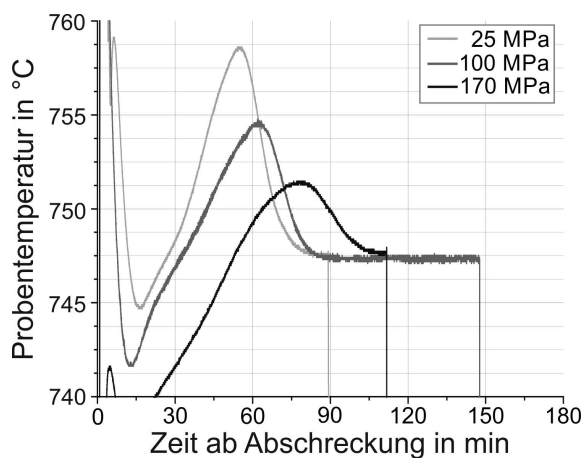


Abbildung B.34.: Temperatur innerhalb der Probe X40CrMoV5-1 nach Abschreckung von 1050°C, während die Ofentemperatur auf 750 °C gehalten wurde.

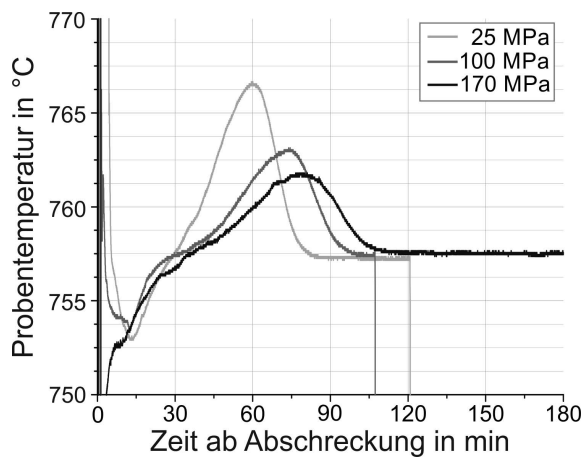


Abbildung B.35.: Temperatur innerhalb der Probe X40CrMoV5-1 nach Abschreckung von 1050°C, während die Ofentemperatur auf 760 °C gehalten wurde.

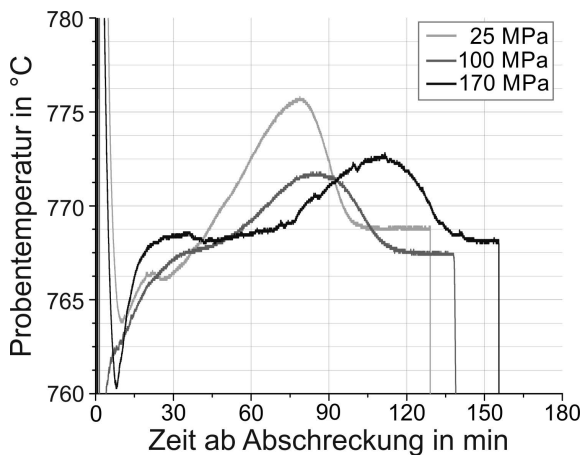


Abbildung B. 36.: Temperatur innerhalb der Probe X40CrMoV5-1 nach Abschreckung von 1050°C, während die Ofentemperatur auf 770 °C gehalten wurde.

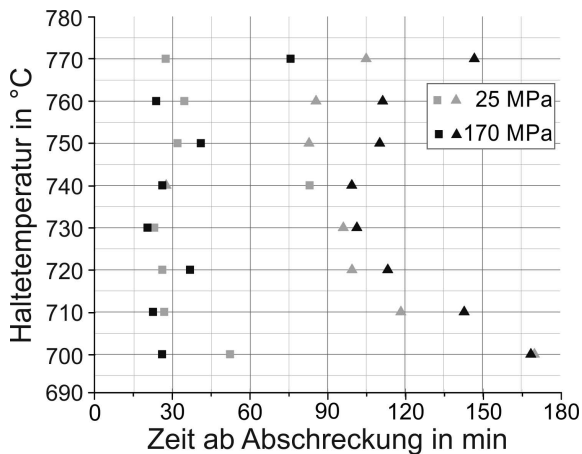


Abbildung B. 37.: Beginn und Ende des Temperaturanstieges während der perlitischen Umwandlung auf isothermer Haltetemperatur nach dem Austenitisieren des X40CrMoV5-1 unter 25 und 170 MPa.

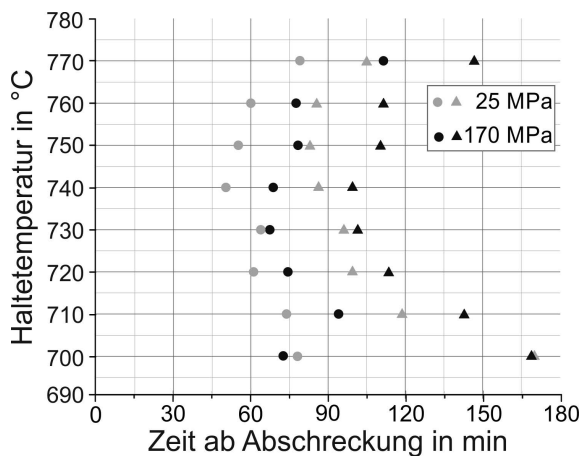


Abbildung B.38.: Maximum und Ende der Abgabe exothermer Wärmeenergie während der perlitischen Umwandlung auf isothermer Haltetemperatur nach dem Austenitisieren des X40CrMoV5-1 unter 25 und 170 MPa.

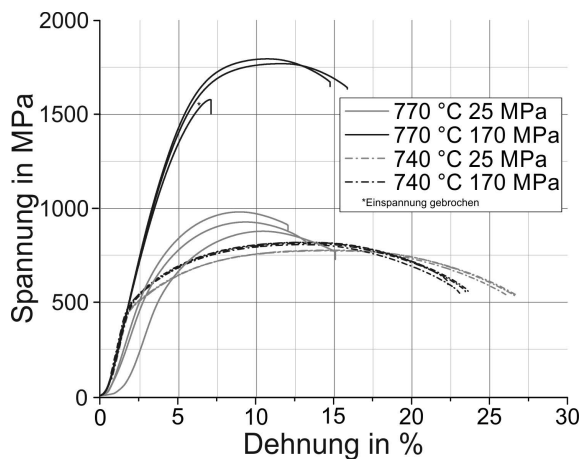


Abbildung B.39.: Technische Spannungs-Dehnungskurven der Zugproben aus X40CrMoV5-1, die in der HIP bei gleicher Temperatur unter verschiedenen Drücken in der Perlitstufe isotherm ausgelagert wurden. Die Austenitisierungstemperatur betrug 1050 °C.

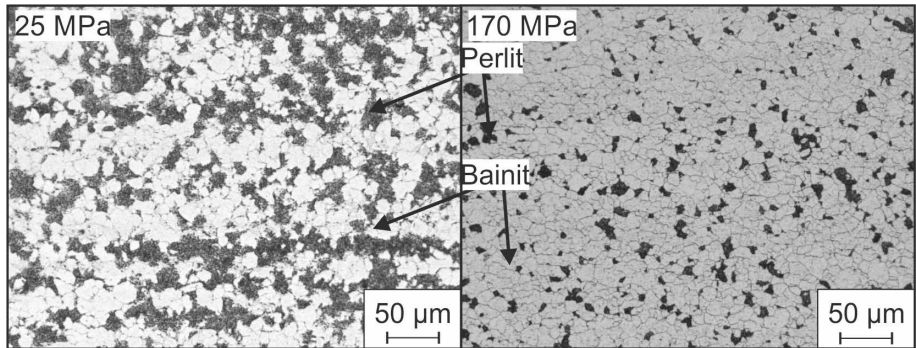


Abbildung B. 40.: Das Gefüge nach isothermen Halten auf 770 °C unter 25 MPa enthält deutlich mehr Perlit als unter 170 MPa. Der Werkstoff X40CrMoV5-1 wurde bei 1050 °C austenitisiert.

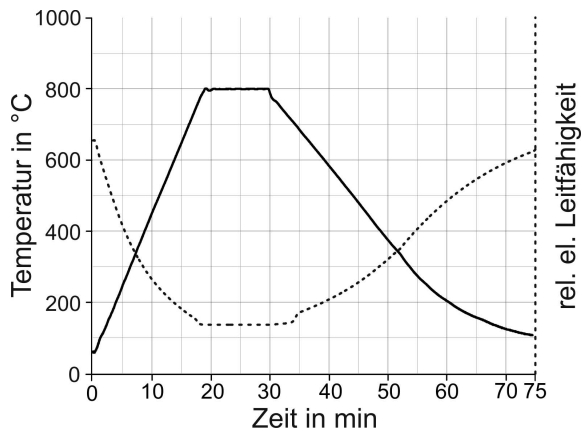


Abbildung B. 41.: Aufzeichnung der elektrischen Leitfähigkeit und der Temperatur über der gesamten Versuchszeit. Der Draht aus 100V1 wurde unter 170 MPa wärmebehandelt und durch Ofenabkühlung abgekühlt.

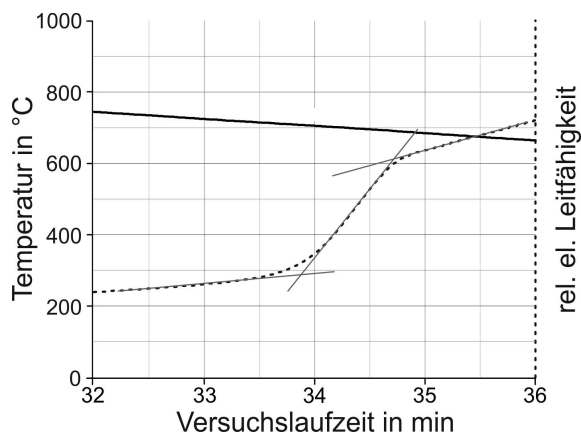


Abbildung B. 42.: Detailansicht der Leitfähigkeitsänderung während der Phasenumwandlung des 100V1 unter 170 MPa während der Ofenabkühlung. Mithilfe der Tangentenmethode wurden die Umwandlungspunkte ausgewertet.

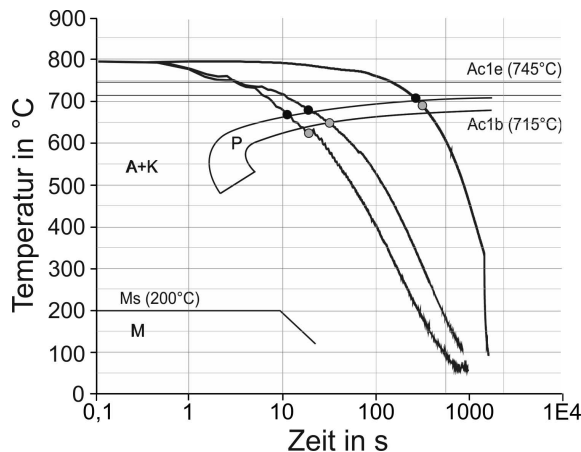


Abbildung B. 43.: Kontinuierliches ZTU-Diagramm des 100V1 für atmosphärischen Druck [156]. Eingezeichnet sind die gefahrenen Abkühlkurven zusammen mit den mittels der elektrischen Leitfähigkeit ausgewerteten Start- und Endpunkten der perlitischen Umwandlung bei dem Startdruck von 25 MPa.

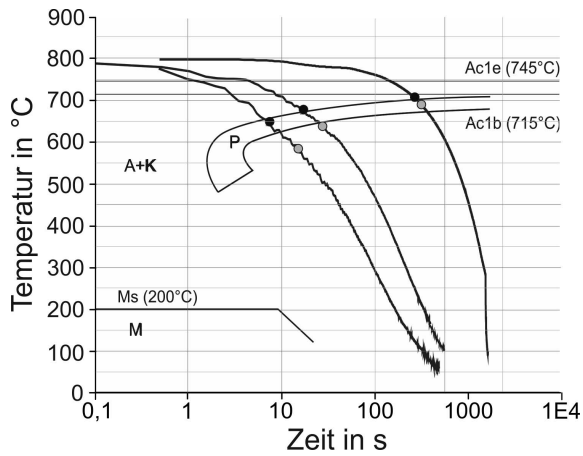


Abbildung B.44.: Kontinuierliches ZTU-Diagramm des 100V1 für atmosphärischen Druck [156]. Eingezeichnet sind die gefahrenen Abkühlkurven zusammen mit den mittels der elektrischen Leitfähigkeit ausgewerteten Start- und Endpunkten der perlitischen Umwandlung bei dem Startdruck von 50 MPa.

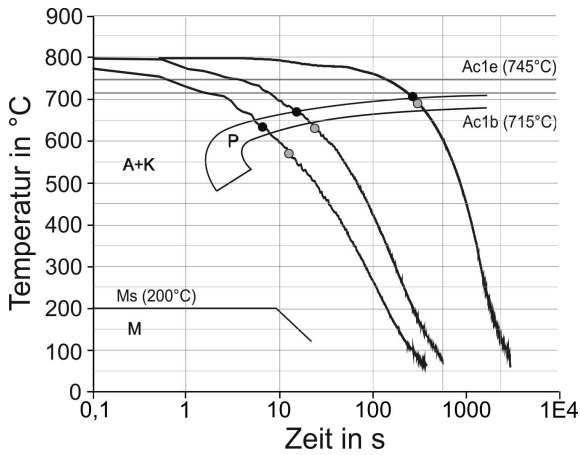


Abbildung B. 45.: Kontinuierliches ZTU-Diagramm des 100V1 für atmosphärischen Druck [156]. Eingezeichnet sind die gefahrenen Abkühlkurven zusammen mit den mittels der elektrischen Leifähigkeit ausgewerteten Start- und Endpunkten der perlitischen Umwandlung bei dem Startdruck von 75 MPa.

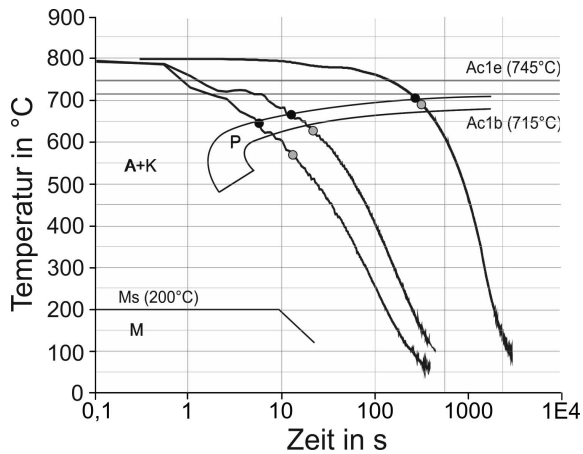


Abbildung B. 46.: Kontinuierliches ZTU-Diagramm des 100V1 für atmosphärischen Druck [156]. Eingezeichnet sind die gefahrenen Abkühlkurven zusammen mit den mittels der elektrischen Leitfähigkeit ausgewerteten Start- und Endpunkten der perlitischen Umwandlung bei dem Startdruck von 100 MPa.

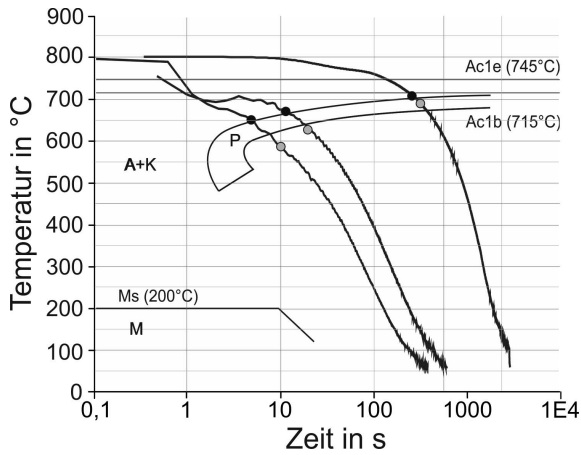


Abbildung B. 47.: Kontinuierliches ZTU-Diagramm des 100V1 für atmosphärischen Druck [156]. Eingezeichnet sind die gefahrenen Abkühlkurven zusammen mit den mittels der elektrischen Leifähigkeit ausgewerteten Start- und Endpunkten der perlitischen Umwandlung bei dem Startdruck von 150 MPa.

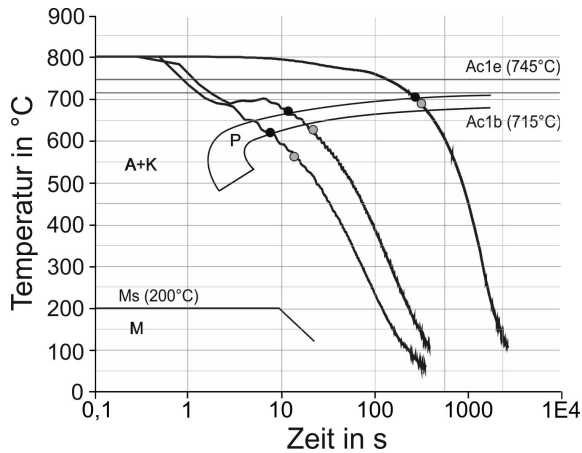


Abbildung B. 48.: Kontinuierliches ZTU-Diagramm des 100V1 für atmosphärischen Druck [156]. Eingezeichnet sind die gefahrenen Abkühlkurven zusammen mit den mittels der elektrischen Leitfähigkeit ausgewerteten Start- und Endpunkten der perlitischen Umwandlung bei dem Startdruck von 170 MPa.

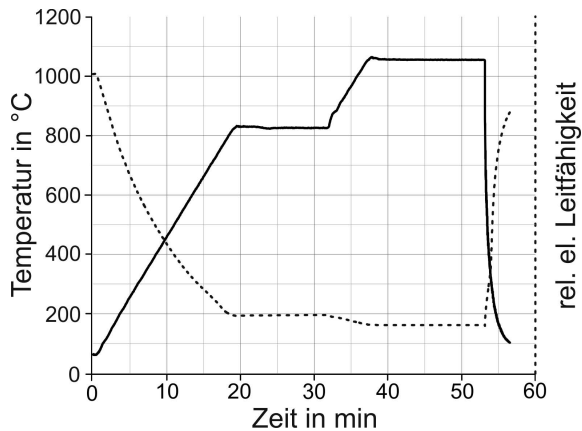


Abbildung B. 49.: Aufzeichnung der elektrischen Leitfähigkeit und der Temperatur über der gesamten Versuchszeit. Der Draht aus CP2M wurde unter 170 MPa wärmebehandelt und durch Rapid Quenching abgekühlt.

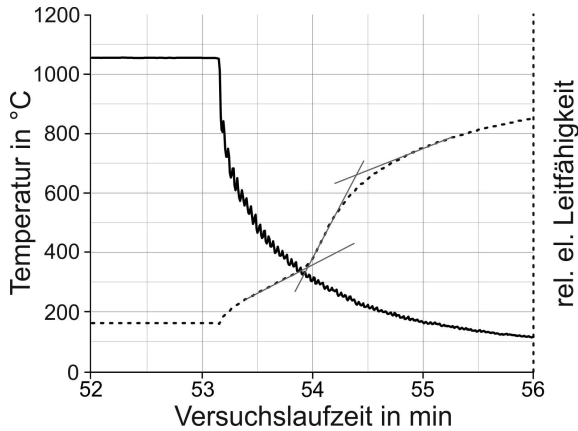


Abbildung B.50.: Detailansicht der Leitfähigkeitsänderung während der Phasenumwandlung des CP2M unter 170 MPa bei der Schnellabschreckung. Mithilfe der Tangentenmethode wurden die Umwandlungspunkte ausgewertet. Die Temperaturstöße während des Rapid Quenching bedingen eine Auswertung bei einer interpolierten Temperatur.

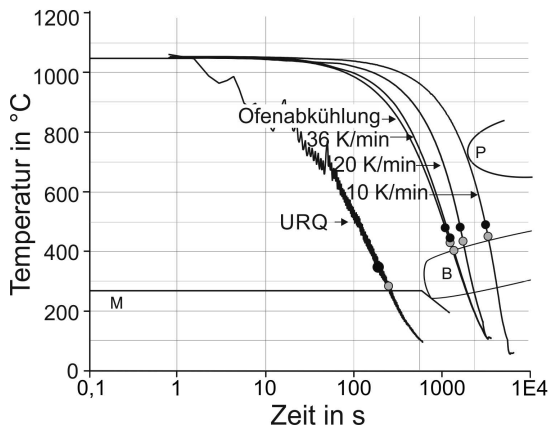


Abbildung B.51.: Kontinuierliches ZTU-Diagramm des CP2M für atmosphärischen Druck [142]. Abkühlkurven des CP2M, ermittelt unter 25 MPa mit Startwerten (dunkel) und Endwerten (hell) der Umwandlungen.

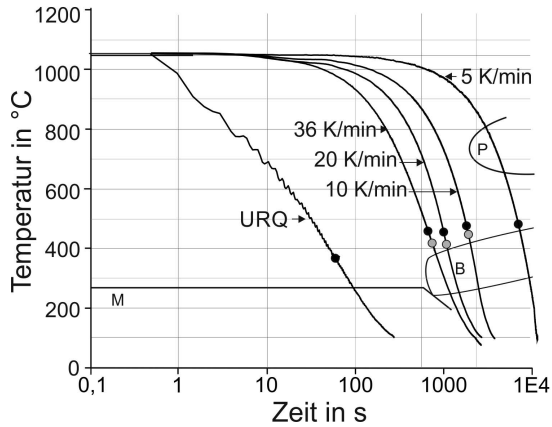


Abbildung B.52.: Kontinuierliches ZTU-Diagramm des CP2M für atmosphärischen Druck [142]. Abkühlkurven des CP2M, ermittelt unter 100 MPa mit Startwerten (dunkel) und Endwerten (hell) der Umwandlungen.

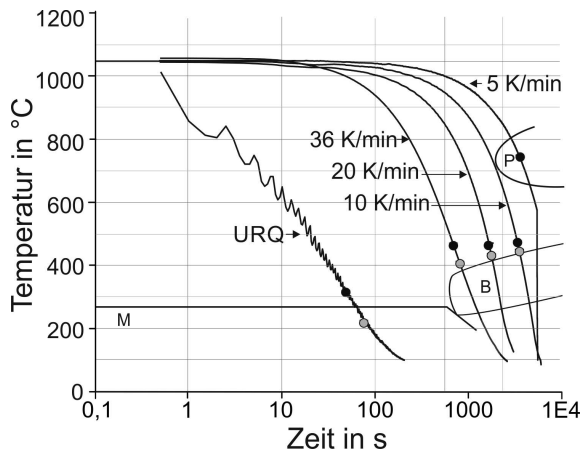


Abbildung B.53.: Kontinuierliches ZTU-Diagramm des CP2M für atmosphärischen Druck [142]. Abkühlkurven des CP2M, ermittelt unter 170 MPa mit Startwerten (dunkel) und Endwerten (hell) der Umwandlungen.

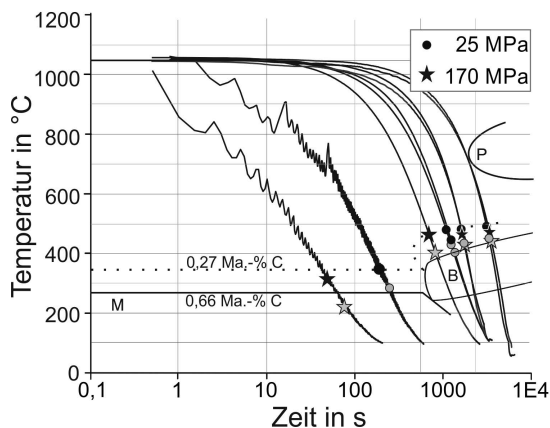


Abbildung B. 54.: Differenz der Umwandlungszeitpunkte des CP2M unter 170 MPa im Vergleich zu 25 MPa, mit Startwerten (dunkel) und Endwerten (hell). Kontinuierliches ZTU-Diagramm des CP2M für atmosphärischen Druck entstammt Quelle [142].

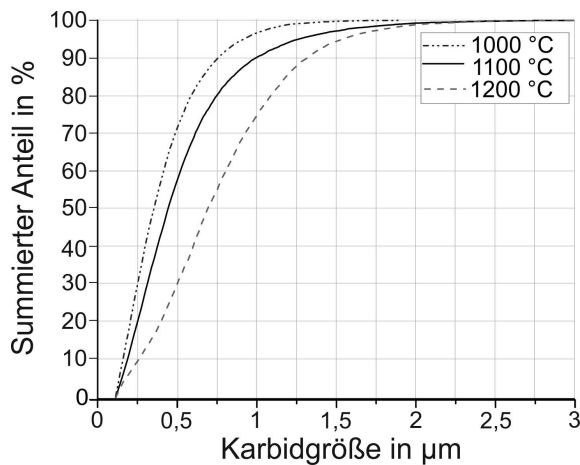


Abbildung B. 55.: Karbidgrößenverteilung nach optischer Analyse an Niobkarbiden, die sich in situ im X2CrNbMo12-11-3 unter konstantem Druck von 100 MPa bei Variation der Temperatur gebildet haben.

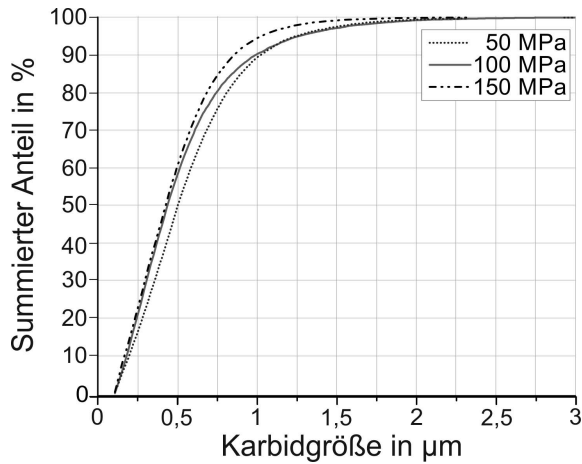


Abbildung B.56.: Karbidgrößenverteilung nach optischer Analyse an Niobkarbiden, die sich in situ im X2CrNbMo12-11-3 bei konstanter Temperatur von 1100 °C unter Variation des Druckes gebildet haben.

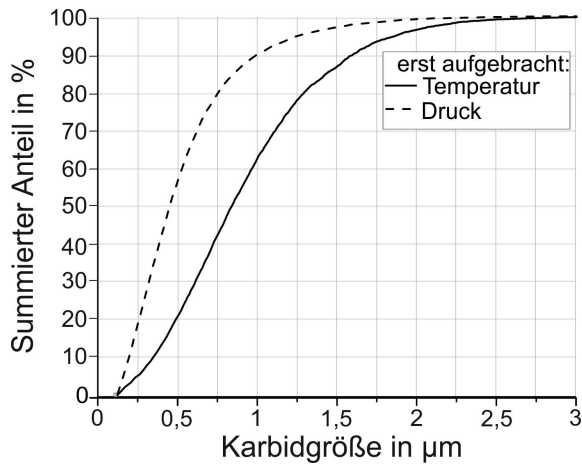


Abbildung B.57.: Karbidgrößenverteilung nach optischer Analyse an Niobkarbiden, die sich in situ im X2CrNbMo12-11-3 bei 1100 °C und 100 MPa gebildet haben, wobei ein Parameter (T/p) vollständig aufgebracht wurde, bevor mit Aufbringen des zweiten begonnen wurde.

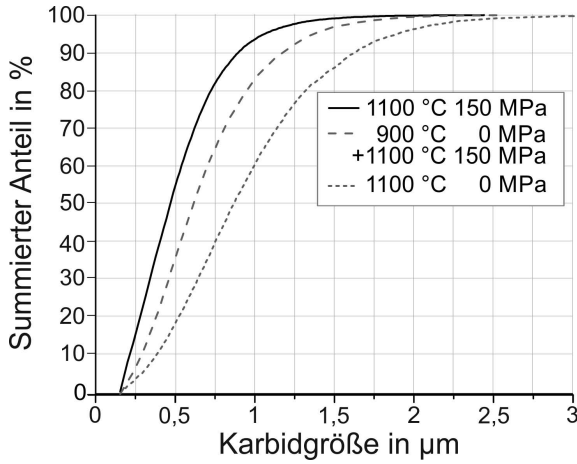


Abbildung B. 58.: Karbidgeößenverteilung nach optischer Analyse an Niobkarbiden, die sich in situ im X2CrNbMo12-11-3 gebildet haben. Getestet wurde der Einfluss einer drucklosen Zwischenglühung bei 900 °C.

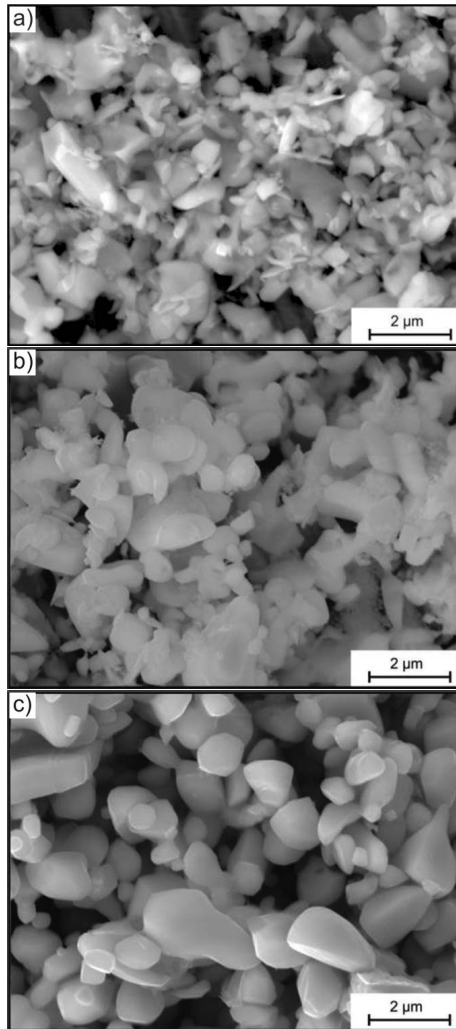


Abbildung B.59.: Rückstandsisolat der bei 100 MPa und a) 1000 °C; b) 1100 °C und c) 1200 °C in situ in X2CrNbMo12-11-3 gebildeten Karbide [208].

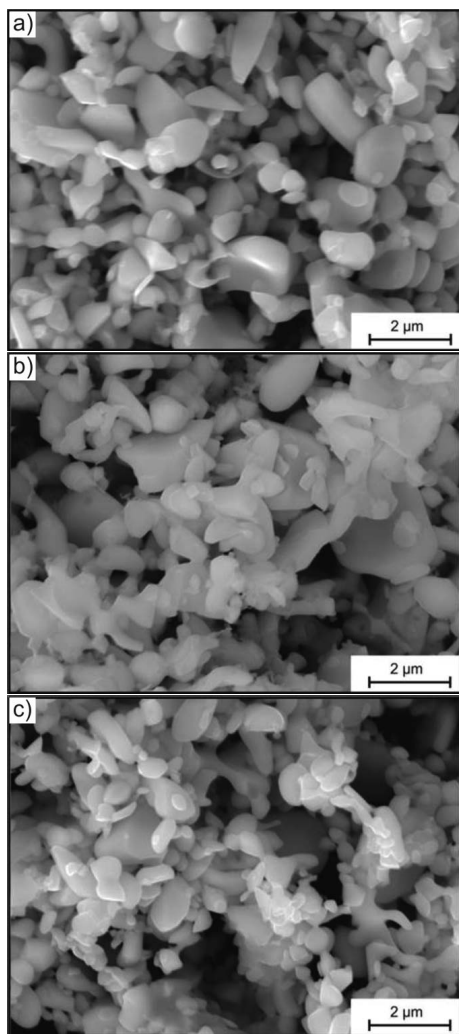


Abbildung B. 60.: Rückstandsisolat der bei 1100 °C und a) 50 MPa; b) 100 MPa und c) 150 MPa in situ in X2CrNbMo12-11-3 gebildeten Niobkarbide [208].

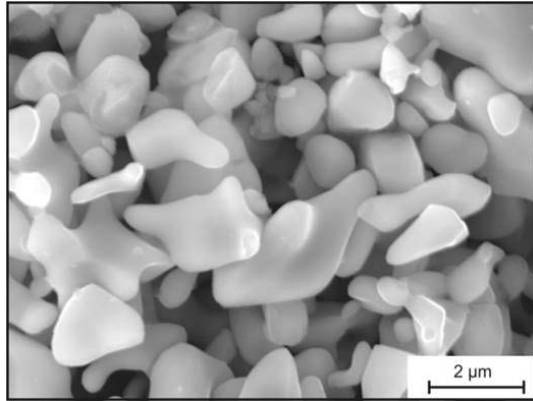


Abbildung B.61.: Rückstandsisolat der bei 1100 °C in situ in X2CrNbMo12-11-3 gebildeten Karbide; Der Druck von 100 MPa wurde erst aufgebracht, nachdem die Temperatur von 1100 °C erreicht war [208].

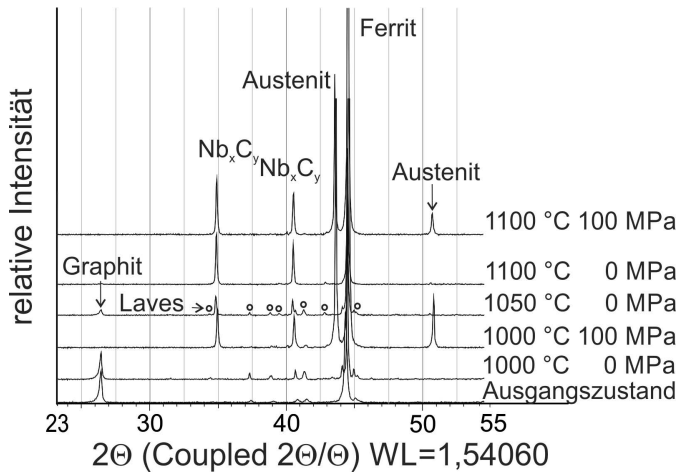


Abbildung B.62.: Röntgeographische Untersuchung der in situ Karbidbildung in X2CrNbMo12-11-3 unter Druck von 100 MPa bzw. unter leichtem Vakuum in Glaskapseln. Die Proben wurden bei 1000 bis 1100 °C wärmebehandelt.

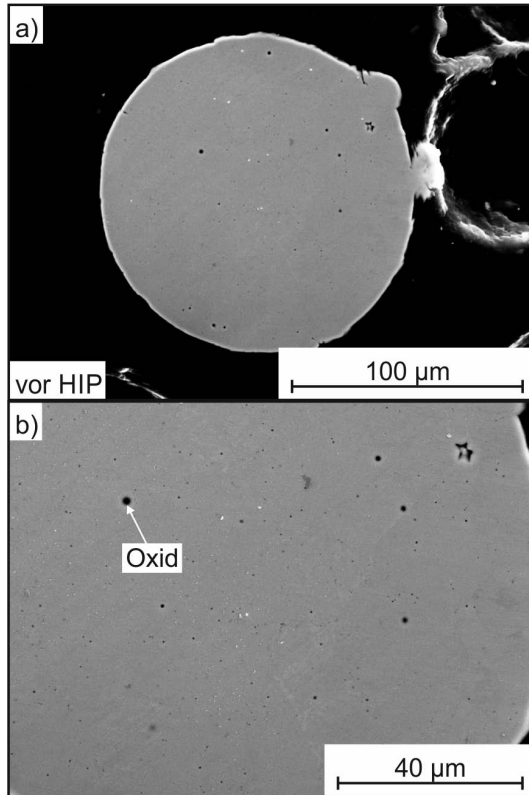


Abbildung B. 63.: REM-Aufnahmen des X3CrMo15-1-Pulvers vor dem Mischen und Hippen in a) und b). Die Matrix ist ausscheidungsfrei mit wenigen eingelagerten Oxiden.

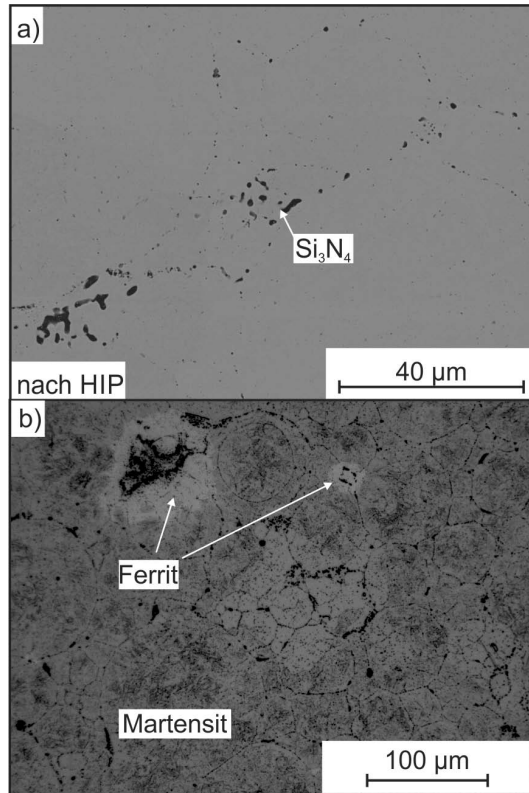


Abbildung B. 64.: REM-Aufnahme des Stahls X3CrMo15-1+ Si_3N_4 nach dem Hippen. Das Si_3N_4 ist zwischen den ehemaligen Pulverkörnern wiederzufinden, wie a) zeigt. Bild b) zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme nach Ätzen mit V2A-Beize. Es sind martensitische und ferritische Bereiche (nicht angeätzt) zu erkennen.

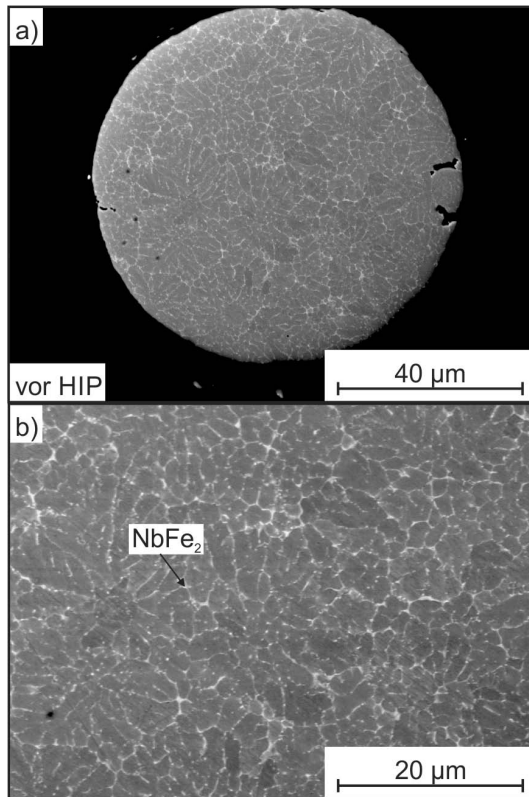


Abbildung B. 65.: REM-Aufnahmen des X4CrNbMo15-5-1-Pulvers vor dem Mischen und Hippen in a) und b). Das Pulverkorn ist von einem feinen Netzwerk eutektischer Laves-Phase NbFe₂ durchzogen.

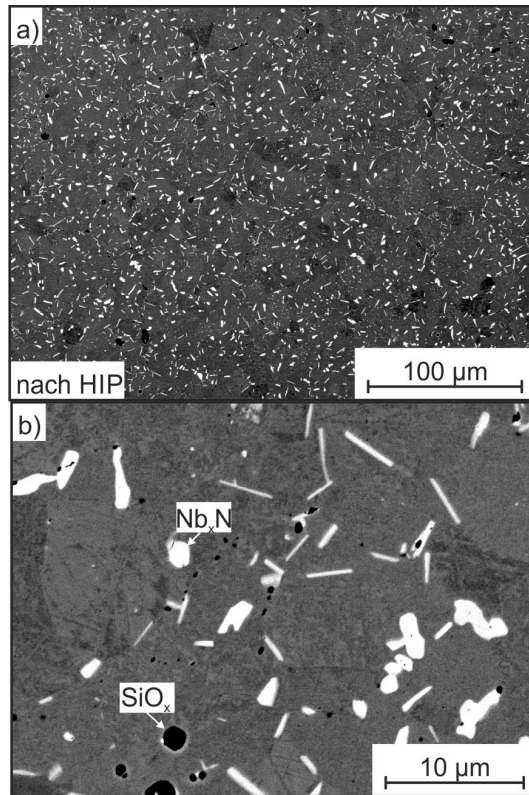


Abbildung B. 66.: REM-Aufnahmen des Stahls X3CrMo15-1+Si₃N₄ nach dem Hippen. Es haben sich sehr feine und gleichmäßig verteilte Niobnitride im Größenspektrum von einem μm gebildet. Diese erscheinen im Bild heller. Zum Teil sind auch ehemalige Pulverkorngrenzen mit Nitriden belegt. Silizium ist vermehrt in Oxiden aufzufinden.

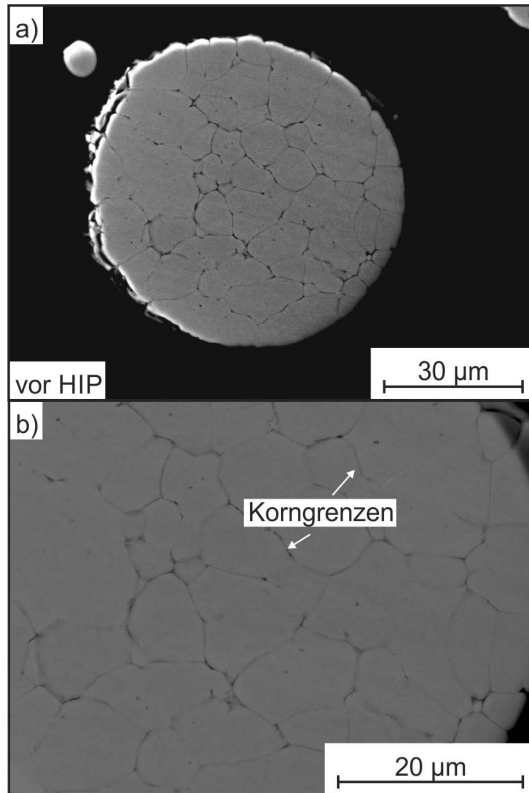


Abbildung B. 67.: REM-Aufnahme des X8CrVMo16-6-1-Pulvers vor dem Mischen und Hippen in a) und b). Das Pulverkorn ist ausscheidungsfrei und nur die metallurgischen Korngrenzen sind deutlich zu erkennen.

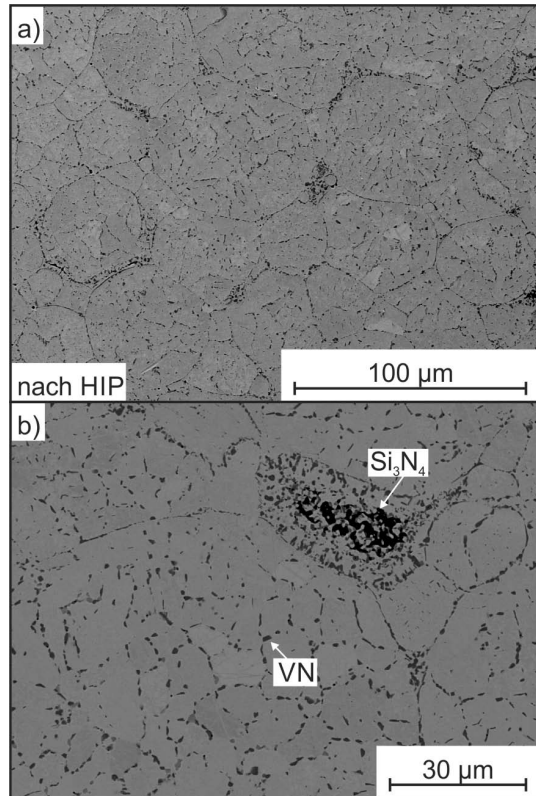


Abbildung B.68.: Der Zustand des Stahls X8CrVMo16-6-1-Pulvers nach dem Mischen mit Si_3N_4 und Hippen ist in a) und b) gezeigt. Die gebildeten Vanadiumnitride sind dunkler als die Matrix. Stellenweise ist unvollständig aufgelöstes Si_3N_4 zu sehen.

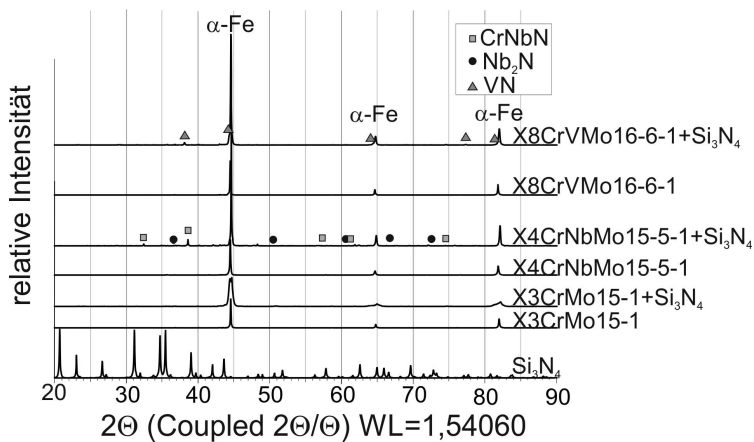


Abbildung B. 69.: Diffraktogramme der Pulver X4CrNbMo15-5-1, X8CrVMo16-6-1 und X3CrMo15-1 vor und nach dem Mischen mit Si_3N_4 und Hippen sowie Si_3N_4 im Ausgangszustand.

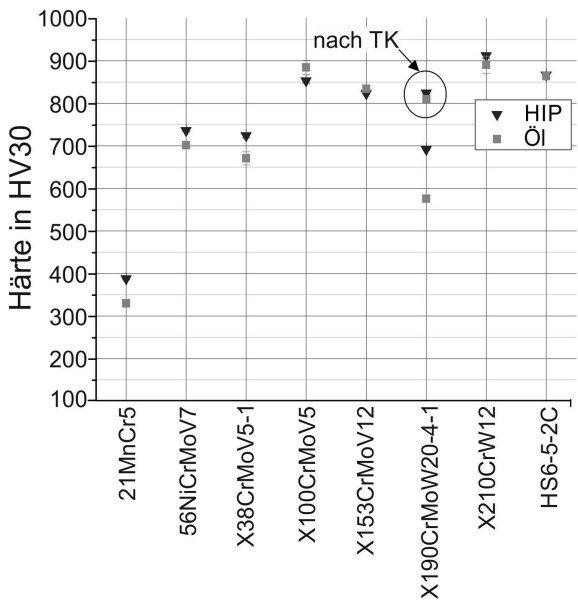


Abbildung B. 70.: Vergleich der Härte nach dem Härten mit dem URQ in der HIP bzw. in Öl nach einer Wärmebehandlung im Ofen.

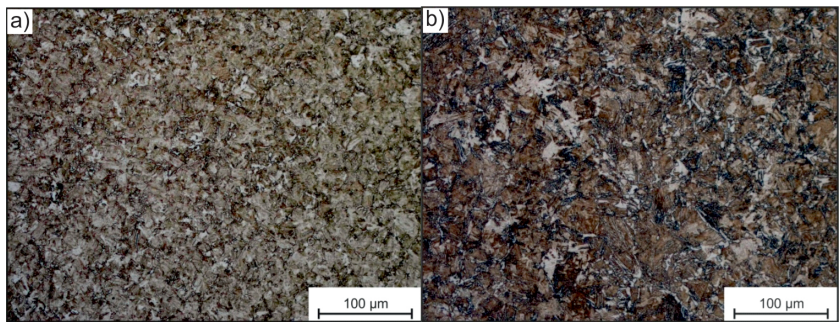


Abbildung B.71.: Das Gefüge des 21MnCr5 nach a) Härten in der HIP und b) nach Ofenwärmebehandlung und Härtung in Öl. Lichtmikroskopische Aufnahmen nach Ätzung mit Nital.

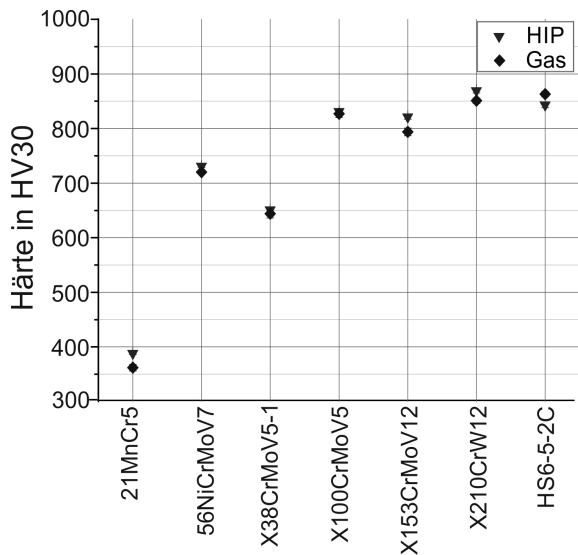


Abbildung B.72.: Vergleich der Härte nach dem Härten mit dem URQ in der HIP und bei gleicher Abschreckgeschwindigkeit mit Gasabschreckung im Dilatometer, die Austenitisierungstemperatur wurde niedrig gewählt, vgl. Tabelle A.12.

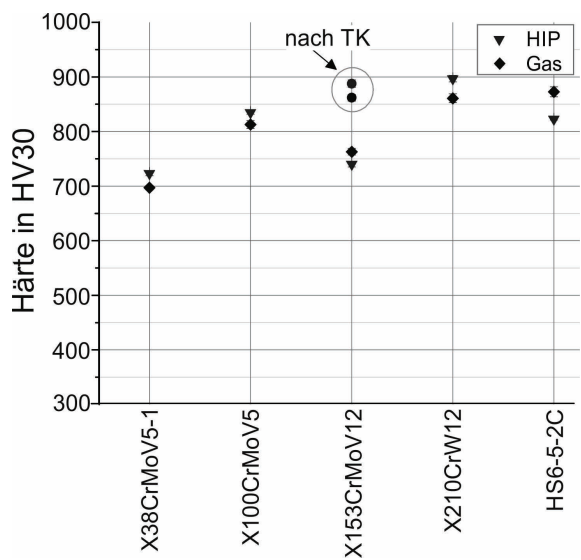


Abbildung B. 73.: Vergleich der Härte nach dem Härten mit dem URQ in der HIP und bei gleicher Abschreckgeschwindigkeit mit Gasabschreckung im Dilatometer, die Austenitisierungstemperatur wurde hoch gewählt, vgl. Tabelle A. 12.

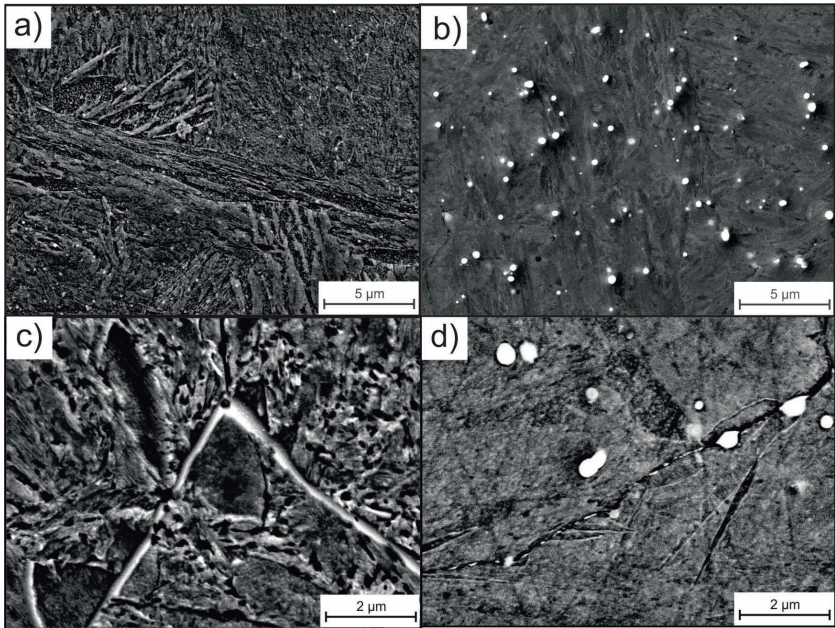


Abbildung B. 74.: REM-Aufnahme des X38CrMoV5-1 nach dem Austenitisieren bei 1100 °C mit anschließender Haltestufe auf 700 °C für 20 Minuten, Ätzung mit V2A-Beize. a) und c) zeigen das Gefüge nach der Wärmebehandlung in der HIP, b) und d) zeigen das Gefüge nach der Wärmebehandlung im Dilatometer.

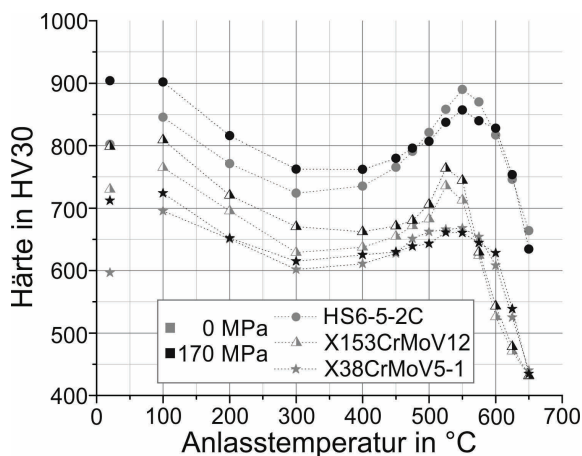


Abbildung B. 75.: Härte-Anlasskurven der Stähle HS6-5-2C, X153CrMoV12 und X38CrMoV5-1 nach Härten bei hoher Härtetemperatur; X38CrMoV5-1 und X153CrMoV12 wurden von 1100 °C gehärtet, HS6-5-2C von 1200 °C. Verglichen wurde eine Härtung unter 170 MPa mit Härtung unter atmosphärischem Druck. Das Anlassen verlief drucklos.

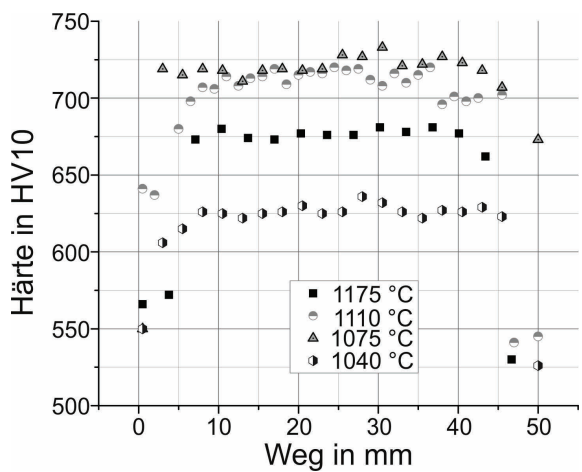


Abbildung B. 76.: Die Härteverläufe längs und quer über dem Probenquerschnitt des bei 1040, 1075, 1110 und 1150 °C verdichteten und anschließend mit URQ gehärteten X40CrMoV5-1.

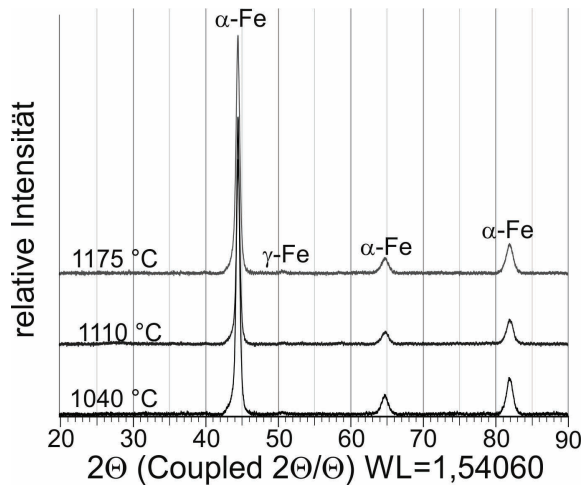


Abbildung B. 77.: Röntgendiffraktometrische Untersuchung des bei 1040, 1075, 1110 und 1150 °C verdichteten und anschließend mit URQ gehärteten X40CrMoV5-1.

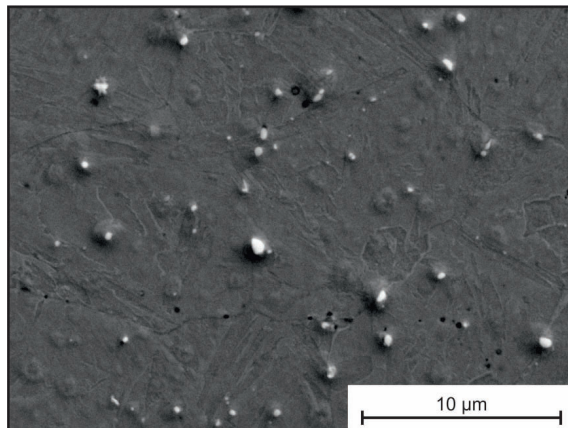


Abbildung B. 78.: REM-Aufnahme des PM-X40CrMoV5-1 nach Verdichtung und Härtung in der HIP-Anlage. Es ist ein martensitisches Gefüge mit hellen Karbiden und dunklen Oxiden sichtbar.

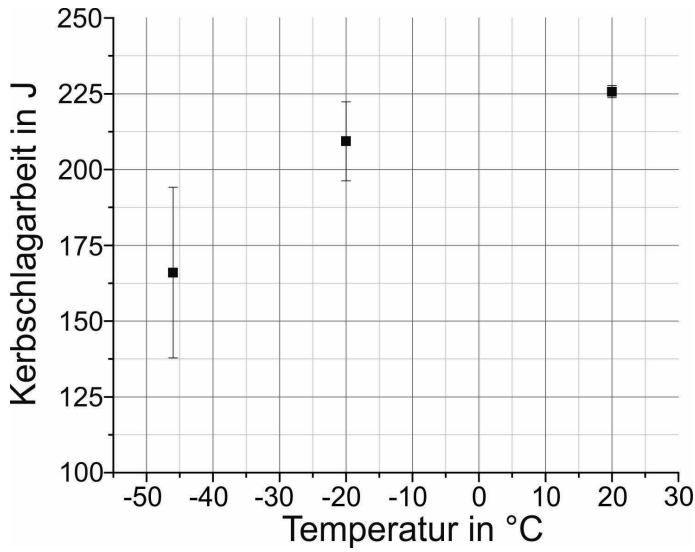


Abbildung B. 79.: Kerbschlagarbeit des PM X2CrNiMoCuWN25-7-4 über der Temperatur nach der Kombination von Lösungsglühung und Verdichtung unter 170 MPa und 1040 °C in der HIP. Für die Abschreckung wurde auf 100 MPa entspannt.

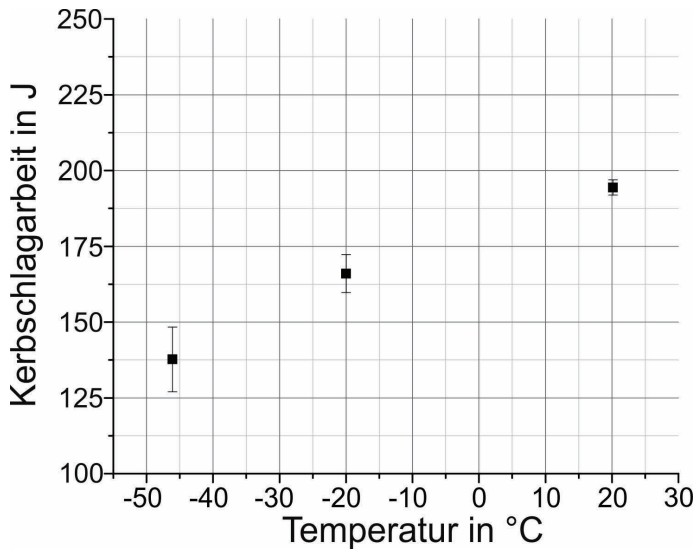


Abbildung B. 80.: Kerbschlagarbeit des PM X2CrNiMoCuWN25-7-4 über der Temperatur nach der Kombination von Lösungsglühung und Verdichtung in der HIP. Die Verdichtung erfolgte bei 1120 °C für 2 Stunden, woraufhin direkt die Lösungsglühung bei 1040 °C folgte. Beides fand unter 170 MPa statt, wohingegen für die Abschreckung auf 100 MPa entspannt wurde.

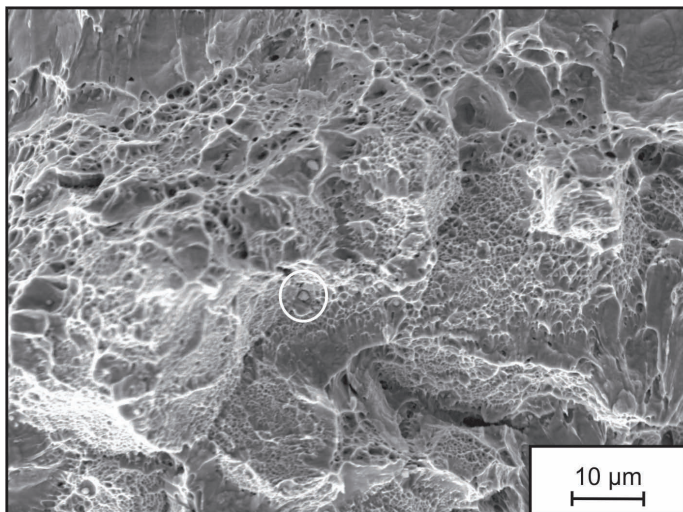


Abbildung B.81.: Bruchfläche einer bei RT geschlagenen Probe aus Kapsel 2 des PM X2CrNiMoCuWN25-7-4 in 3000-facher Vergrößerung. Duktiler Wabenbruch; selten konnten oxidische Einschlüsse in den Waben gefunden werden.

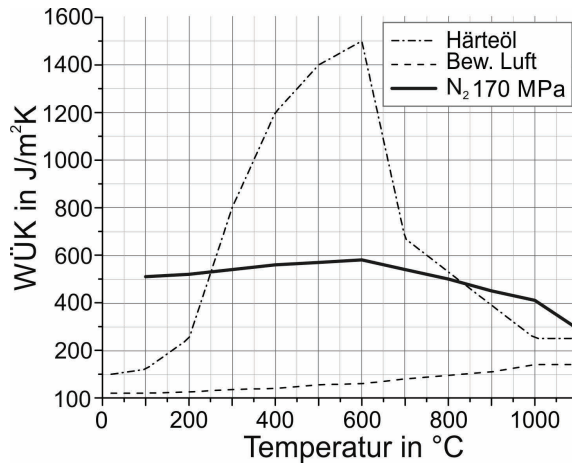


Abbildung B.82.: Vergleich der mit der inversen Temperaturfeldmethode berechneten Wärmeübergangskoeffizienten für Härteöl, bewegte Luft und die Abschreckung in der HIP unter Verwendung von Stickstoffgas bei 170 MPa [64, 69].

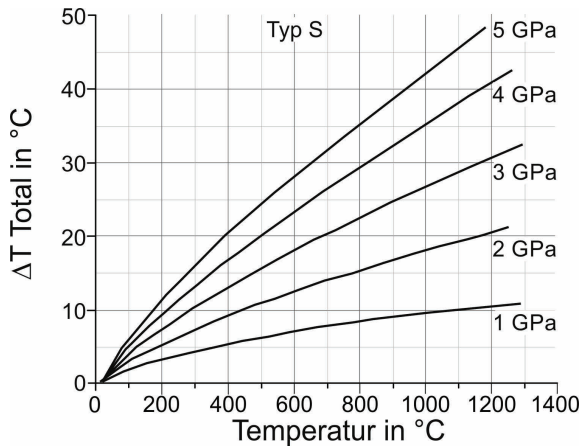


Abbildung B.83.: Fehler in der Temperaturmessung ($=\Delta T$ Total) durch den Einfluss von Druck im GPa-Bereich auf Thermoelemente des Typs S, nach [209]. Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von AIP Publishing LLC.

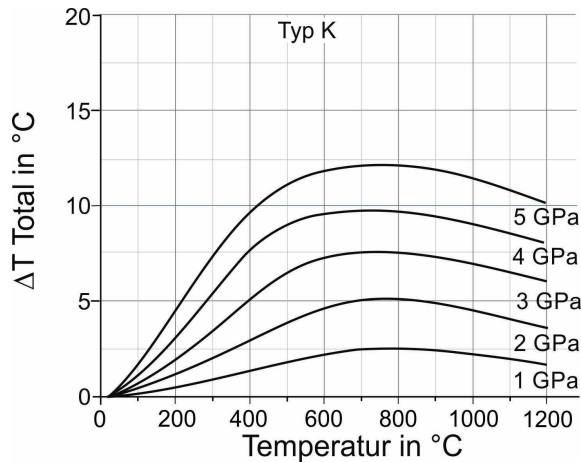


Abbildung B. 84.: Fehler in der Temperaturmessung ($=\Delta T$ Total) durch den Einfluss von Druck im GPa-Bereich auf Thermoelemente des Typs K, nach [209]. Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von AIP Publishing LLC.

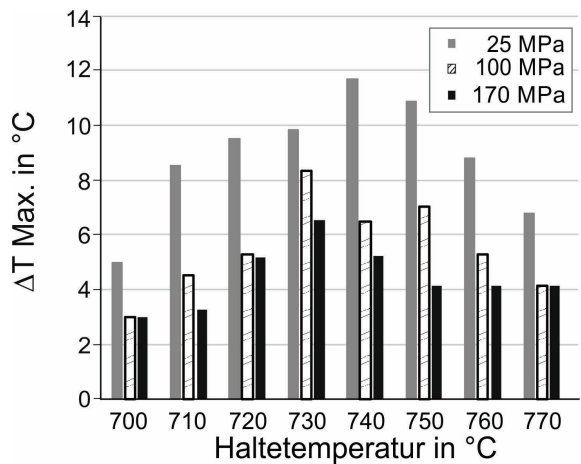


Abbildung B. 85.: Differenz der Kerntemperatur zwischen dem Maximum während der Umwandlung und der Kerntemperatur nach Ende der Umwandlung. Die Kerntemperatur liegt stets wenige °C unterhalb der Ofentemperatur, während keine Umwandlung stattfindet.

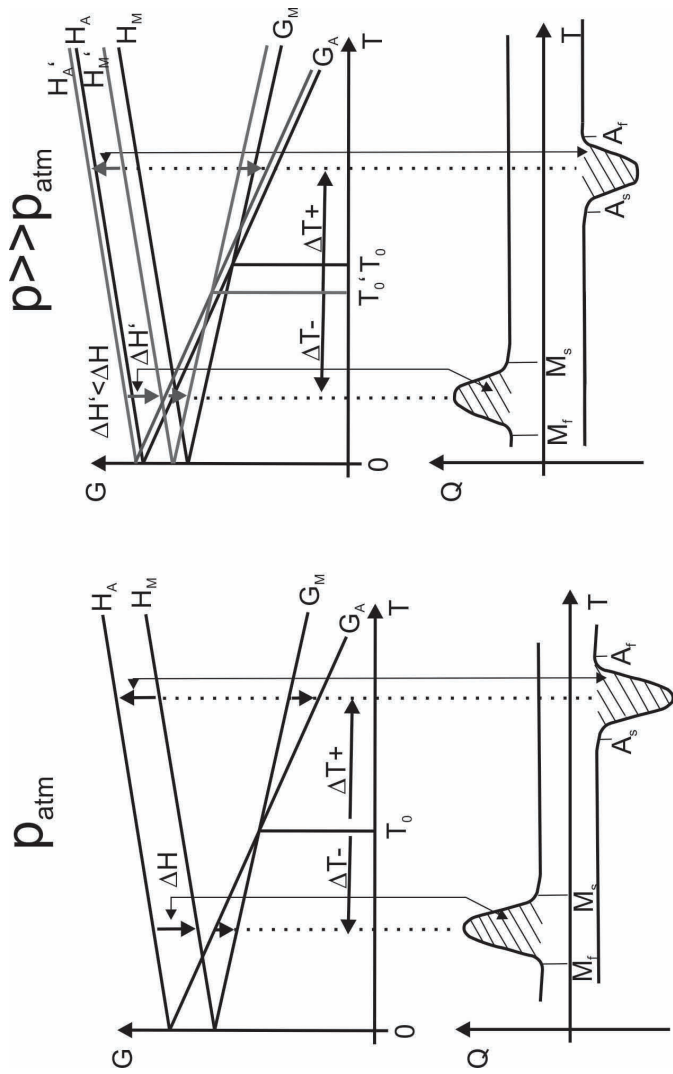


Abbildung B. 86.: Graphische Entwicklung der Enthalpiedifferenzen zwischen Austenit und Martensit unter zwei verschiedenen Drücken. Abbildung zusammengefasst und fortgeführt aus [183] und [27].

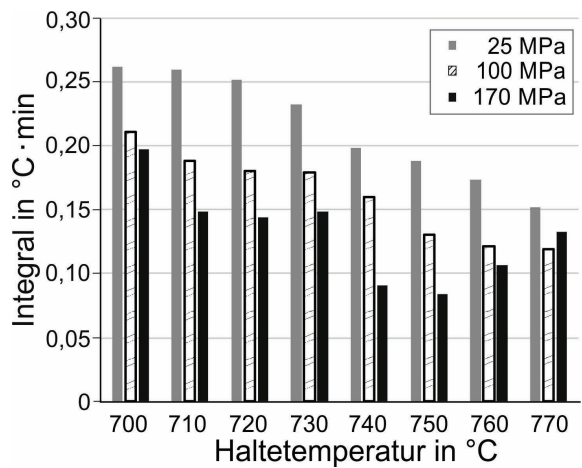


Abbildung B.87.: Integral unter der Kurve, die beim isothermen Halten des X40CrMoV5-1 in der Perlitstufe aufgezeichnet wurde.

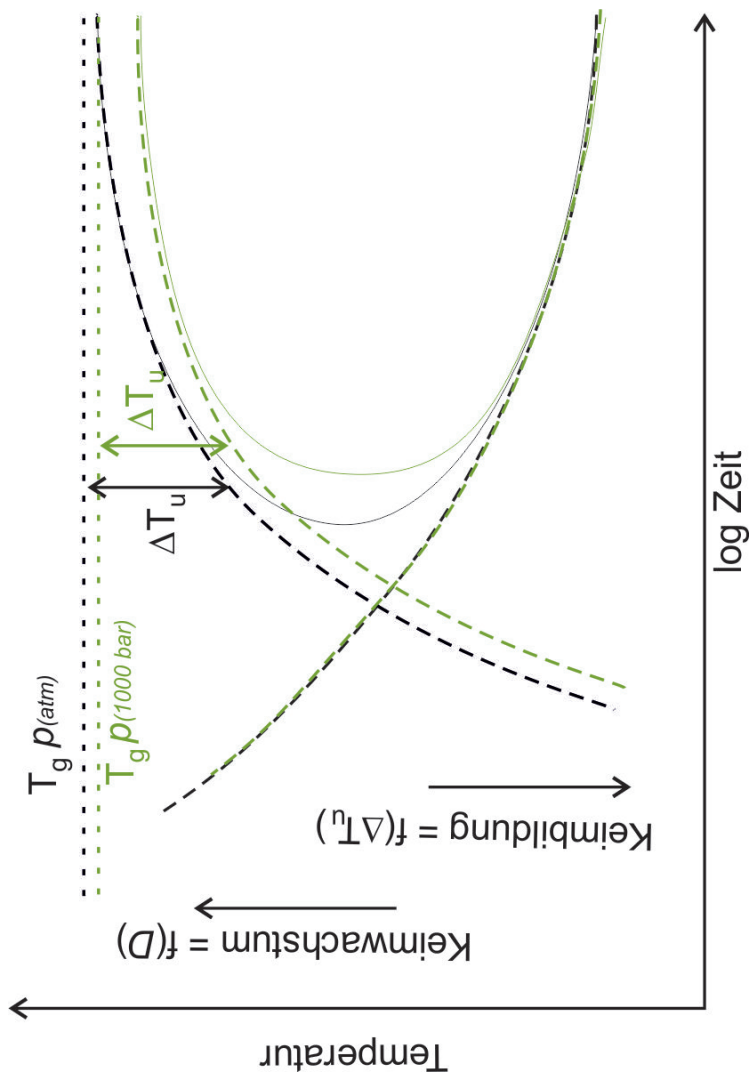


Abbildung B. 88.: Einfluss von Keimbildungsenergie und Diffusionsgeschwindigkeit auf die Bildung und das Wachstum von Perlit (schwarz) [25, 210] und ein möglicher Einfluss eines erhöhten Druckes (grün).

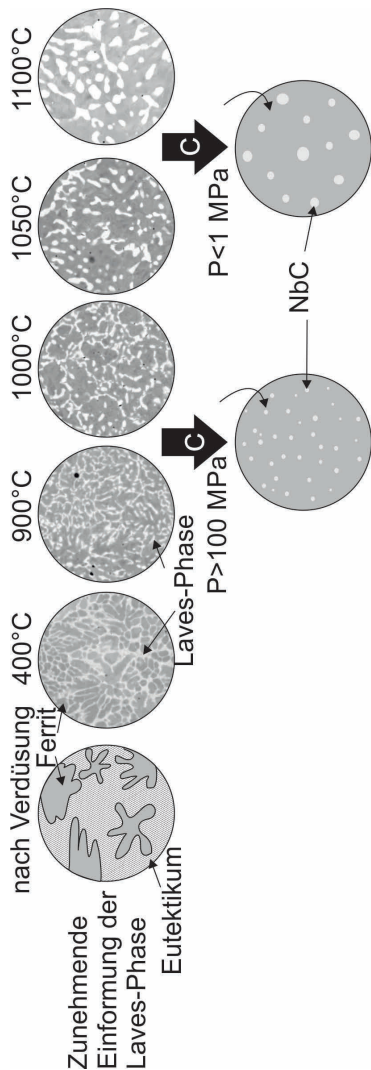


Abbildung B. 89.: Die intermetallische Laves-Phase im X2CrNbMo12-11-3 vergrößert mit steigender Temperatur. Bei höherem Druck findet der Kohlenstoffübergang bei niedrigerer Temperatur statt, weshalb mehr Keimstellen zur Karbidbildung zur Verfügung stehen und somit feinere Karbide gebildet werden.

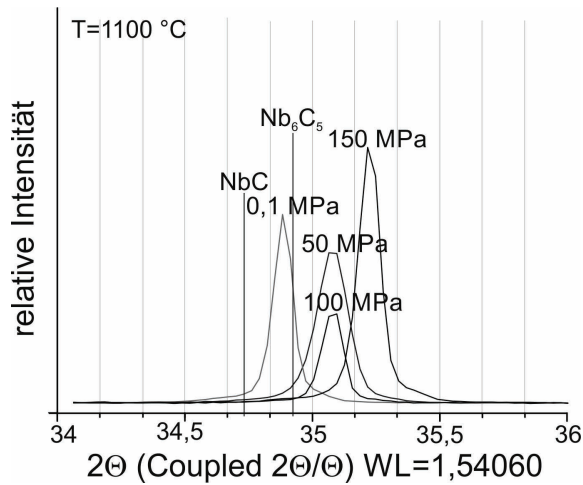


Abbildung B.90.: Nahaufnahme des 100% Peaks (2,0,0) der kubischen Nb_xC_y -Karbide, die bei 1100 °C gebildet wurden. Die Messung wurde nach der Rückstandsisolierung durchgeführt.

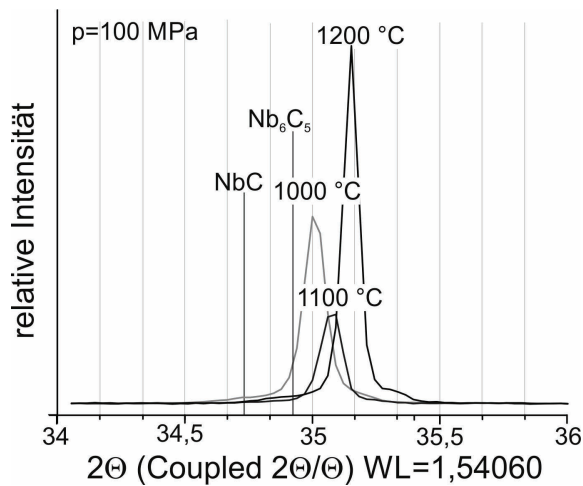


Abbildung B.91.: Nahaufnahme des 100% Peaks (2,0,0) der kubischen Nb_xC_y -Karbide, die unter 100 MPa gebildet wurden. Die Messung wurde nach der Rückstandsisolierung durchgeführt.

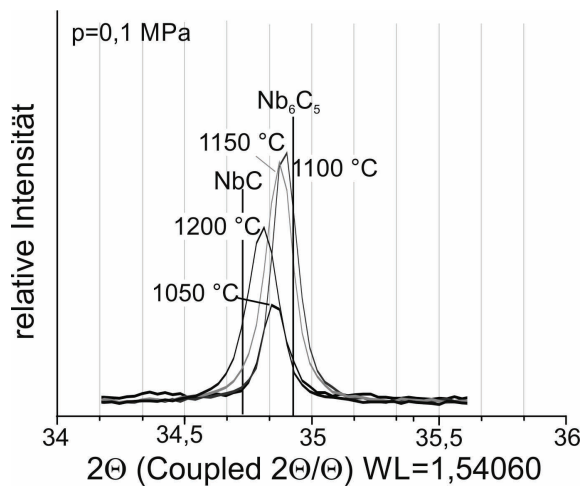


Abbildung B. 92.: Reflexlage des kubischen Niobkarbides nach druckloser Bildung. Die Reflexposition ändert sich sehr geringfügig.

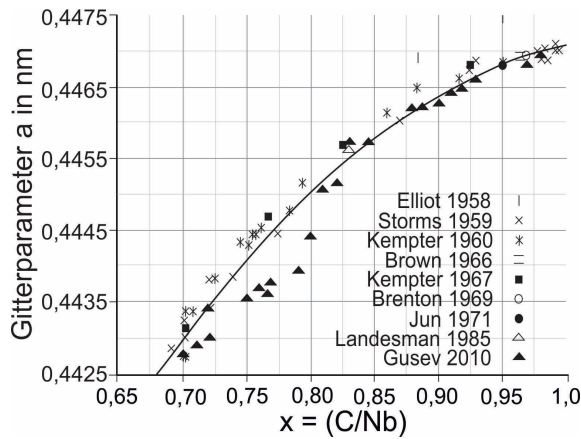


Abbildung B. 93.: Abhängigkeit des Gitterparameters von dem C/Nb-Verhältnis im Karbid, aus [187] (MDPI Open Access).

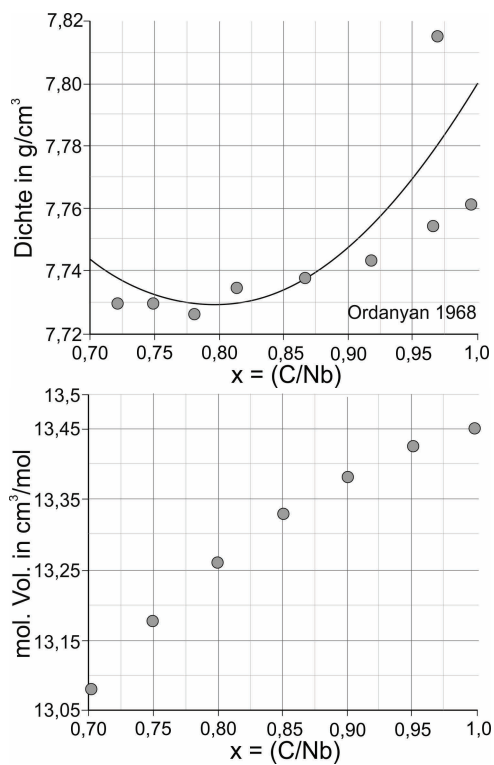


Abbildung B.94.: Dichte [187] (MDPI Open Access) und molares Volumen des NbC-Niobkarbides über dem Verhältnis von C zu Nb.

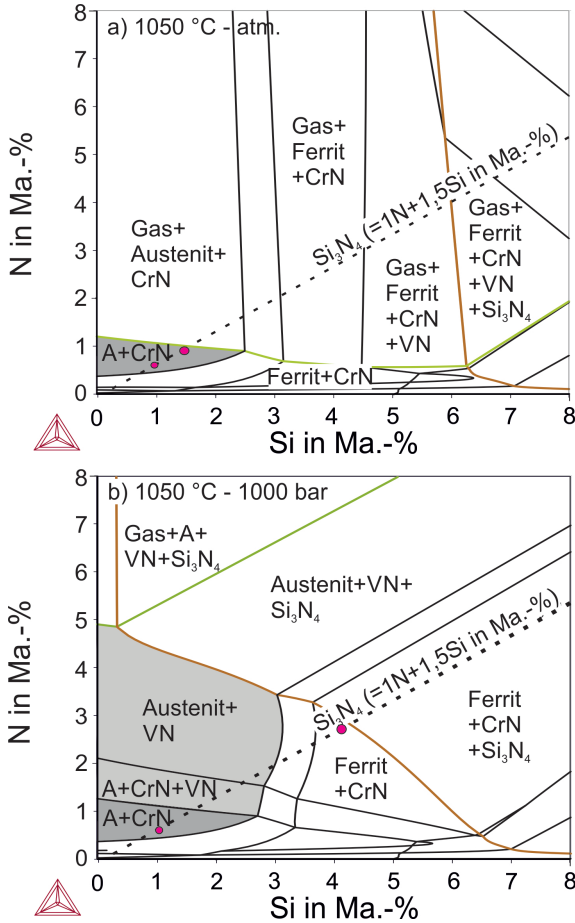


Abbildung B. 95.: Thermo-Calc[®]-Berechnung der Phasengehalte des X5CrMo15-5 in Abhängigkeit der Gehalte an Silizium und Stickstoff in Ma.-% bei 1050 °C unter Druck von a) 1 atm und b) 1000 bar. Die gestrichelte Linie zeigt den Massenanteil, der durch Zugabe von Si₃N₄ eingestellt werden kann. Die roten Punkte zeigen den Probengehalt von Si und N bzw. den maximal durch Zugabe von Si₃N₄ möglichen Gehalt an. Hervorgehoben sind die Linien der Gasbildung (Grün) und des stabilen Si₃N₄ (Orange).

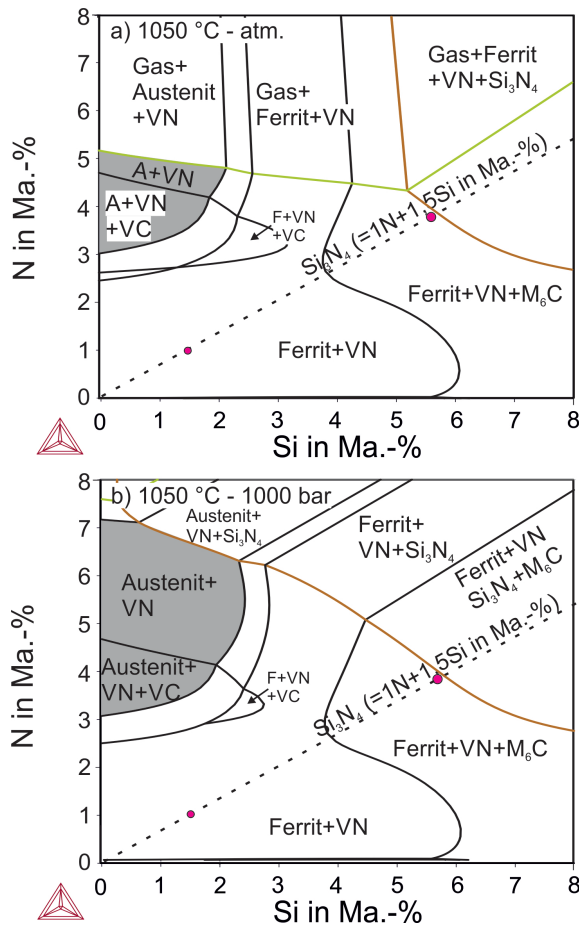


Abbildung B.96.: Thermo-Calc®-Berechnung der Phasengehalte des X8CrVMo16-6-1 in Abhängigkeit der Gehalte an Silizium und Stickstoff in Ma.-% bei 1050 °C unter Druck von a) 1 atm und b) 1000 bar. Die gestrichelte Linie zeigt den Massenanteil, der durch Zugabe von Si₃N₄ eingestellt werden kann. Die roten Punkte zeigen den Probengehalt von Si und N bzw. den maximal durch Zugabe von Si₃N₄ möglichen Gehalt an. Hervorgehoben sind die Linien der Gasbildung (Grün) und des stabilen Si₃N₄ (Orange).

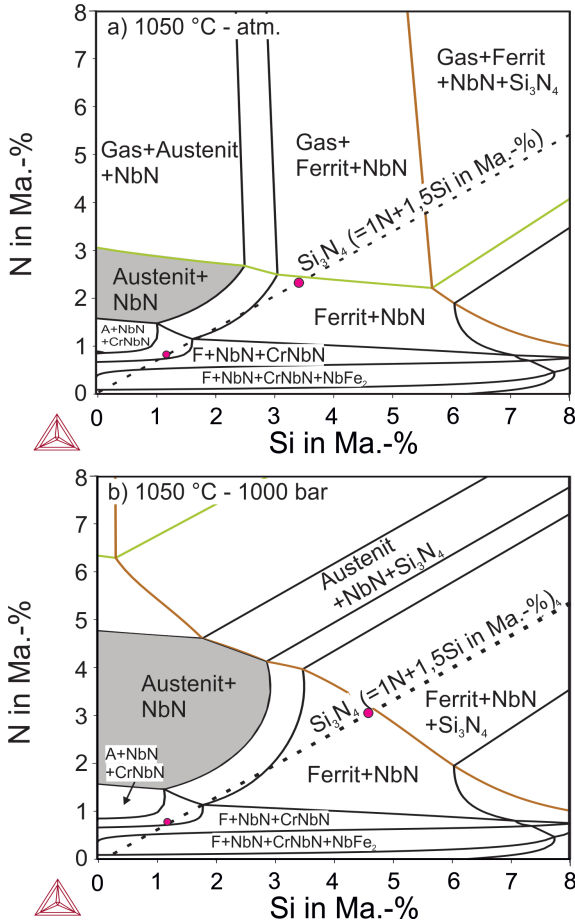


Abbildung B. 97.: Thermo-Calc[®]-Berechnung der Phasengehalte des X4CrNbMo15-5-1 in Abhängigkeit der Gehalte an Silizium und Stickstoff bei 1050 °C unter Druck von a) 1 atm und b) 1000 bar. Die gestrichelte Linie zeigt den Massenanteil, der durch Zugabe von Si₃N₄ eingestellt werden kann. Die roten Punkte zeigen den Probengehalt von Si und N bzw. den maximal durch Zugabe von Si₃N₄ möglichen Gehalt an. Hervorgehoben sind die Linien der Gasbildung (Grün) und des stabilen Si₃N₄ (Orange).

Literaturverzeichnis

- [1] SCHATT, W.: *Sintervorgänge*, Springer Berlin, 1992.
- [2] SWINKELS, F. B. u. a.: „Mechanisms of Hot-Isostatic Pressing“, in: *Acta Metallurgica* 31 (11) (1983), S. 1829–1840.
- [3] ARZT, E., ASHBY, M. F. und EASTERLING, K. E.: „Practical Applications Of Hot-Isostatic Pressing Diagrams - 4 Case Studies“, in: *Metallurgical Transactions* 14 (2) (1983), S. 211–221.
- [4] ATKINSON, H. V. und RICKINSON, B. A.: *Hot isostatic processing*, The Adam Hilger series on new manufacturing processes and materials, Bristol, England und Philadelphia: A. Hilger, 1991.
- [5] BOCANEGRA-BERNAL, H. M.: „Review Hot Isostatic Pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics“, in: *Journal of Materials Science* 39 (2004), S. 6399–6420.
- [6] BROECKMANN, C.: „Entwicklung der HIP-Anlagentechnik“, in: *Sintern- der zentrale Prozess in der Pulvermetallurgie*, hrsg. von KOLASKA, H., Bd. 27, 2011, S. 123–144.
- [7] SATIR-KOLORZ, A., FEICHTINGER, H. K. und SPEIDEL, M. O.: „Über die Löslichkeit von Stickstoff in Eisen- und Stahlgußlegierungen unter erhöhtem Druck“, in: *Gießereiforschung* 41 (4) (1989), S. 149–165.

- [8] WANG, G.: „Härtbare nichtrostende PM-Stähle und Stahlverbunde mit hohem Stickstoffgehalt/Hardenable high nitrogen stainless PM-steels and composites“, Dissertation, Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 1992.
- [9] WEWERS, B.: „Verschleissbeständige Metallmatrix-Composites (MMC) mit in situ TiC-Partikeln“, Dissertation, Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 2002.
- [10] SCHNEIDERS, T.: „Neue pulvermetallurgische Werkzeugstähle“, Dissertation, Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 2005.
- [11] HUTH, S.: „Entwicklung neuer pulvermetallurgischer Stähle für Anwendungen unter Verschleiß- und Korrosionsbeanspruchung“, Dissertation, Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 2009.
- [12] SEIFERT, M.: „Stickstoffhaltige nichtrostende martensitische Stähle - Entwicklung, Charakterisierung und großtechnische Umsetzung“, Dissertation, Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 2015.
- [13] ACKERBERG, A.: „The difference between URQ and U²RC“, in: *HIP '14*, 2014.
- [14] AHLFORS, M.: „The Possibilities and Advantages with Heat Treatments in HIP“, in: *HIP '14*, 2014.
- [15] MASHL, S. J., EKLUND, A. und AHLFORS, M.: „Evaluation of Ultra-High Gas Pressure Quenching During HIP“, in: *Proceedings of the 28th ASM Heat Treating Society Conference*, hrsg. von INTERNATIONAL, A. S., 2015, S. 556–561.
- [16] LARKER, R. und RUBIN, P.: „Austempering Treatment in HIP Improves Ausferritic Steels and Ductile Irons“, in: *Proceedings of the 28th ASM Heat Treating Society Conference*, hrsg. von INTERNATIONAL, A. S., 2015, S. 41–47.
- [17] BUNDY, F. P.: „Pressure—Temperature Phase Diagram of Iron to 200 kbar, 900°C“, in: *Journal of Applied Physics* 36 (2) (1965), S. 616.
- [18] HILLIARD, J. E.: „Iron-Carbon Phase Diagram: Isobaric Sections of the Eutectoid Region at 30, 50, and 65 Kilobars“, in: *Transactions of the metallurgical society of AIME* 227 (1963), S. 429–438.

- [19] JELLINGHAUS, W. und FRIEDWOLD, H.: „Einfluss eines allseitigen Drucks auf Gefügeumwandlungen in Stahl“, in: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 31 (5) (1960), S. 309–317.
- [20] JOHNSON, P. C., STEIN, B. A. und DAVIS, R. S.: „Temperature Dependence of Shock-Induced Phase Transformations in Iron“, in: *Journal of Applied Physics* 33 (2) (1962), S. 557.
- [21] CLAUSIUS, R.: „Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen“, in: *Annalen der Physik und Chemie* 155 (4) (1850), S. 500–524.
- [22] RADCLIFFE, S. V. und SCHATZ, M.: „Effects of High Pressure on the Strength and Structure of Martensites“, in: *Nature* 200 (4902) (1963), S. 161–163.
- [23] PATEL, J. R. und COHEN, M.: „Criterion for the action of applied stress in the martensitic transformation“, in: *Acta Metallurgica* 1 (5) (1953), S. 531–538.
- [24] ZENER, C.: „Equilibrium relations in medium-alloy steels“, in: *Transactions AIME* 167 (1945), S. 513–534.
- [25] ZENER, C.: „Kinetics of decomposition of austenite“, in: *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 167 (1946), S. 550–595.
- [26] KAKESHITA, T. und SHIMIZU, K.: „Effects of Hydrostatic Pressure on Martensitic Transformation: Overview“, in: *Materials Transactions* 38 (8) (1997), S. 668–681.
- [27] KAKESHITA, T., SABURI, T. und SHIMIZU, K.: „Effects of hydrostatic pressure and magnetic field on martensitic transformations“, in: *Materials Science and Engineering A* (273-275) (1999), S. 21–39.
- [28] RADCLIFFE, S. und SCHATZ, M.: „The effect of high pressure on the martensitic reaction in iron-carbon alloys“, in: *Acta Metallurgica* 10 (3) (1962), S. 201–207.

- [29] RADCLIFFE, S. V., SCHATZ, M. und KULIN, S. A.: „The Effect of High Pressure on the Isothermal Transformation of Austenite in Iron-Carbon Alloys“, in: *Journal of The Iron and Steel Institute* 21 (1963), S. 143–153.
- [30] KAKESHITA, T. u. a.: „A New Model Explainable for Both the Athermal and Isothermal Natures of Martensitic Transformations in Fe–Ni–Mn Alloys“, in: *Materials Transactions, JIM* 34 (5) (1993), S. 423–428.
- [31] KAKESHITA, T. u. a.: „Effect of Magnetic Fields on Athermal and Isothermal Martensitic Transformations in Fe-Ni-Mn Alloys“, in: *Materials Transactions, JIM* 34 (5) (1993), S. 415–422.
- [32] SUNDQUIST, B.: „The effect of alloying elements and pressure on the growth of pearlite“, in: *Acta Metallurgica* 17 (8) (1969), S. 967–978.
- [33] FUJITA, M. und SUZUKI, M.: „The Effect of High Pressure on the Isothermal Transformation in High Purity Fe-C Alloys and Commercial Steels“, in: *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* 14 (1974), S. 44–53.
- [34] SCHMIDTMANN, E.: „Einfluss von hohem allseitigem Druck auf das Umwandungsverhalten von Stählen“, in: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 41 (6) (1970), S. 569–575.
- [35] NILAN, T. G.: „Morphology and Kinetics of Austenite Decomposition at High Pressure“, in: *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 239 (1967), S. 898–909.
- [36] SCHMIDTMANN, E. und GRAVE, H.: „Einfluß unterschiedlicher Chromgehalte und eines allseitigen Druckes von 25 kbar auf das Umwandlungsverhalten von Stählen mit 0,45% C“, in: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 48 (8) (1977), S. 431–435.
- [37] BLANK, V. und ESTRIN, E. I.: *Phase transitions in solids under high pressure*, Boca Raton: CRC Press, 2014.
- [38] BERNS, H. und THEISEN, W.: *Eisenwerkstoffe - Stahl und Gusseisen*, 4. bearb. Aufl., Berlin: Springer, 2008.

- [39] KINSMAN, K. R. und AARONSON, H. I.: „Influence of Al, Co, and Si upon the kinetics of the proeutectoid ferrite reaction“, in: *Metallurgical Transactions* 4 (4) (1973), S. 959–967.
- [40] COATES, D. E.: „Diffusional growth limitation and hardenability“, in: *Metallurgical Transactions* 4 (10) (1973), S. 2313–2325.
- [41] BHADESHIA, H.: „Diffusional formation of ferrite in iron and its alloys“, in: *Progress in Materials Science* 29 (4) (1985), S. 321–386.
- [42] ODQVIST, J., HILLERT, M. und AGREN, J.: „Effect of alloying elements on the gamma to alpha transformation in steel. I“, in: *Acta Materialia* 50 (12) (2002), S. 3211–3225.
- [43] QIU, C., ZUROB, H. S. und HUTCHINSON, C. R.: „The coupled solute drag effect during ferrite growth in Fe–C–Mn–Si alloys using controlled decarburization“, in: *Acta Materialia* 100 (2015), S. 333–343.
- [44] DANOIX, F. u. a.: „A direct evidence of solute interactions with a moving ferrite/austenite interface in a model Fe–C–Mn alloy“, in: *Scripta Materialia* 121 (2016), S. 61–65.
- [45] VAN LANDEGHEM, H. P. u. a.: „Investigation of solute/interphase interaction during ferrite growth“, in: *Acta Materialia* 124 (2017), S. 536–543.
- [46] PANDIT, A. S. und BHADESHIA, H.: „Mixed diffusion-controlled growth of pearlite in binary steel“, in: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 467 (2126) (2010), S. 508–521.
- [47] PANDIT, A. S. und BHADESHIA, H.: „Diffusion-controlled growth of pearlite in ternary steels“, in: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 467 (2134) (2011), S. 2948–2961.
- [48] MEHRER, H.: „The Effect of Pressure on Diffusion“, in: *Defect and Diffusion Forum* 129–130 (1996), S. 57–76.

- [49] BOSMAN, A. J. u. a.: „The influence of pressure on the mean time of stay of interstitial carbon in iron“, in: *Physica* 26 (7) (1960), S. 533–538.
- [50] BOSMAN, A. J., BROMMER, P. E. und RATHENAU, G. W.: „The influence of pressure on the mean time of stay of interstitial nitrogen in iron“, in: *Physica* 23 (6-10) (1957), S. 1001–1006.
- [51] COX, J. F. und HOMAN, C. G.: „Pressure Effect on the Diffusion of Carbon in a -Iron“, in: *Physical Review B* 5 (12) (1972), S. 4755–4761.
- [52] TORNBERG, C. und FÖLZER, A.: „New Optimised Manufacturing Route for PM Tool Steels and High Speed Steels“, in: *The Use of Tool Steels: Experience and Research*, hrsg. von BERGSTRÖM, J. u. a., Bd. 1, Motala: Motala Grafiska AB, 2002, S. 363–376.
- [53] BERGMAN, C., WESTERLUND, J. und ZIMMERMAN, F. X.: „HIP Quenching Technology“, in: *Proceedings of the International Conference on Hot Isostatic Pressing*, hrsg. von FROES, F. H., HEBEISEN, J. und WIDMER, R., ASM Internat, 1996, S. 87–90.
- [54] GÄRDIN, M.: „New Opportunities, using the next Generation HIP Equipment“, in: *2011 International Conference on Hot Isostatic Pressing*, 2011, S. 169–172.
- [55] FOURIER, J. B. J.: *Théorie de la chaleur*, Paris: Libraries pour les mathematiques, l’architecture hydraulique et la marine, 1822.
- [56] BAEHR, H. D. und STEPHAN, K.: *Wärme- und Stoffübertragung*, 6. Auflage, Berlin: Springer, 2009.
- [57] *VDI-Wärmeatlas*, VDI-Buch, Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2013.
- [58] LISCIC, B., TENSİ, H. M. und LUTY, M., Hrsg.: *Theory and Technology of Quenching*, Springer-Verlag.
- [59] HAUSEN, H.: *Wärmeübertragung im Gegenstrom, Gleichstrom und Kreuzstrom*, 2. Aufl., Berlin Heidelberg: Springer, 1976.

- [60] HANLEY, H. J. M., MCCARTY, R. D. und HAYNES, W. M.: „The Viscosity and Thermal Conductivity Coefficients for Dense Gaseous and Liquid Argon, Krypton, Xenon, Nitrogen, and Oxygen“, in: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 3 (4) (1974), S. 979–1018.
- [61] STEWART, R. B. und JACOBSEN, R. T.: „Thermodynamic Properties of Argon from the Triple Point to 1200 K with Pressures to 1000 MPa“, in: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 18 (2) (1989), S. 639–798.
- [62] BERNS, H.: „Die Bedeutung der t_{10/7}-Zeit für die Wärmebehandlung hochlegierter Stähle“, in: *Journal of Heat Treatment and Materials* 65 (4) (2010), S. 182–188.
- [63] WULBIETER, N.: „Ermittlung von Abkühlraten beim heißisostatischen Pressen mit URQ und deren Anwendbarkeit auf das Härten von Werkzeugstahl“, Masterarbeit, Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 2015.
- [64] GÖKDAL, T.: „Ermittlung von Abschreckparametern in der Heißisostatischen Presse (HIP) unter Zuhilfenahme von FEM-Simulation“, Masterarbeit, Bochum: Ruhr-Universität, 2016.
- [65] WEDDELING, A., WULBIETER, N. und THEISEN, W.: „Densifying and Hardening of Martensitic Steel Powders in HIP Units Providing High Cooling Rates“, in: *Euro PM2015 Proceedings*, hrsg. von ASSOCIATION, E. P. M., 2015.
- [66] AKERBERG, A.: „CFD analyses of the gas flow inside the vessel of a hot isostatic press“, Master of Science Thesis, Stockholm: KTH Industrial Engineering and Management, 2012.
- [67] WEDDELING, A. und THEISEN, W.: „Energy and time saving processing: A combination of hot isostatic pressing and heat treatment“, in: *Metal Powder Report* (2016).
- [68] HÖFTER, A.: „Numerische Simulation des Härtens von Stahlbauteilen mit verschleißbeständigen Schichten“, Diss., Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 2005.

- [69] HÖFTER, A., THEISEN, W. und BROECKMANN, C.: „Numerische Simulation der Wärmebehandlung von Stahlbauteilen mit verschleißbeständigen grob zweiphasigen Schichten“, in: *Journal of Heat Treatment and Materials* 59 (4) (2004), S. 241–250.
- [70] BUCHMAYR, B.: *Werkstoff- und Produktionstechnik mit Mathcad: Modellierung und Simulation in Anwendungsbeispielen*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, Imprint und Springer, 2002.
- [71] TOTTEN, G. E. und HOWES, M. A. H., Hrsg.: *Steel Heat Treatment Handbook: Metallurgy and Technologies*, Marcel Dekker Inc.
- [72] VANCO, M. R.: *Analytical comparison of relative heat-transfer coefficients and pressure drops of inert gases and their binary mixtures*, hrsg. von AERONAUTICS, N. und ADMINISTRATION, S., Washington D.C., 1965.
- [73] HILL, J. H.: „High-Pressure Gas Cooling: The Case For Hydrogen“, in: *Heat Treating Progress* (2006), S. 30–32.
- [74] MASHL, S. J., HEBEISEN, J. C. und HJORTH, C. G.: „Producing large P/M near-net shapes using hot isostatic pressing“, in: *JOM* 51 (7) (1999), S. 29–31.
- [75] DELONG, W. T.: „Ferrite in Austenitic Stainless-Steel Weld Metal“, in: *Welding Journal* 53 (7) (1974), S. 273–286.
- [76] KNYAZEVA, M. und POHL, M.: „Duplex Steels: Part I: Genesis, Formation, Structure“, in: *Metallography, Microstructure, and Analysis* 2 (2) (2013), S. 113–121.
- [77] NILSSON, J.-O.: „Super duplex stainless steels“, in: *MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY* (8) (1992), S. 685–699.
- [78] POHL, M., STORZ, O. und GLOGOWSKI, T.: „Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel“, in: *Materials Characterization* 58 (1) (2007), S. 65–71.

- [79] CHEN, T. und YANG, J.: „Effects of solution treatment and continuous cooling on s-phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel“, in: *Materials Science and Engineering: A* 311 (1-2) (2001), S. 28–41.
- [80] SIEURIN, H. und SANDSTRÖM, R.: „Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205“, in: *Materials Science and Engineering: A* 444 (1-2) (2007), S. 271–276.
- [81] MASHL, S. J. und HALL, J. D.: „Control of Sigma Phase Formation in a Superduplex Stainless Steel Through Rapid Cool HIP Processing“, in: *Proceedings of the International Conference on Hot Isostatic Pressing*, hrsg. von ALLOYS, A.-R.I.O. L., 2002.
- [82] HANES, H. D., SEIFERT, D. A. und WATTS, C. R.: *Hot isostatic processing*, Columbus, Ohio: Battelle Press, 1979.
- [83] NEUMEYER, T. A. und KASAK, A.: „Grain size of high-speed tool steels“, in: *Metallurgical Transactions* 3 (8) (1972), S. 2281–2287.
- [84] BAYER, E. und SEILSTORFER, H.: „Pulvermetallurgisch durch heißisostatisches Pressen hergestellter Warmarbeitsstahl X40CrMoV5-1“, in: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 55 (4) (1984), S. 169–176.
- [85] LARKER, R. und RUBIN, P.: „Uniform Rapid Quenching enables Austempering Heat Treatment in HIP“, in: *Proceedings from the 6th International Quenching and Control of Distortion Conference*, hrsg. von SCOTT MACKENZIE, D., ASM International, 2012, S. 329–340.
- [86] KOBAYASHI, T. und YAMAMOTO, H.: „Development of high toughness in austempered type ductile cast iron and evaluation of its properties“, in: *Metallurgical Transactions* 19 (2) (1988), S. 319–327.
- [87] THEISEN, W.: „HIP Cladding of Tools“, in: *The Use of Tool Steels: Experience and Research*, hrsg. von BERGSTRÖM, J. u. a., Bd. 1, Motala: Motala Grafiska AB, 2002.

- [88] THEISEN, W. und BROECKMANN, C.: „HIP claddings for application in mining and mineral processing“, in: *6th International Tribology Conference 2002*, S. 375–381.
- [89] C, B., HÖFTER, A. und THEISEN, W.: „Tools for Roller Presses made by HIP Cladding: International Conference on Hot Isostatic Pressing“, in: *HIP2005*, S. 22–25.
- [90] LINDWALL, G. u. a.: „Experimental and Theoretical Investigations of Hot Isostatically Pressed–Produced Stainless Steel/High Alloy Tool Steel Compound Materials“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 42 (5) (2011), S. 1165–1172.
- [91] SEILSTORFER, H. und MOSER, G.: „Die heißisostatische Preßtechnik (HIP) - Teil 1“, in: *Metallwissenschaft und Technik* 34 (10) (1980), S. 925–929.
- [92] HORT, N. und KAINER, K. U.: „Pulvermetallurgisch hergestellte Metall-Matrix-Verbundwerkstoffe“, in: *Metallische Verbundwerkstoffe*, hrsg. von KAINER, K. U., Weinheim: Wiley-VCH, 2003, S. 260–395.
- [93] WANG, Q., APELIAN, D. und LADOS, D.: „Fatigue behavior of A356-T6 aluminum cast alloys. Part I. Effect of casting defects“, in: *Journal of Light Metals* 1 (1) (2001), S. 73–84.
- [94] WANG, Q., APELIAN, D. und LADOS, D.: „Fatigue behavior of A356/357 aluminum cast alloys. Part II – Effect of microstructural constituents“, in: *Journal of Light Metals* 1 (1) (2001), S. 85–97.
- [95] STALEY, J. T., TIRYAKIOĞLU, M. und CAMPBELL, J.: „The effect of hot isostatic pressing (HIP) on the fatigue life of A206-T71 aluminum castings“, in: *Materials Science and Engineering: A* 465 (1-2) (2007), S. 136–145.
- [96] ISLAM, M. A. und FARHAT, Z. N.: „The influence of porosity and hot isostatic pressing treatment on wear characteristics of cast and P/M aluminum alloys“, in: *Wear* 271 (9-10) (2011), S. 1594–1601.

- [97] DIEM, M. M., MASHL, S. J. und SISSON, R. D.: „A Combination HIP+Heat Treat Process“, in: *Heat Treating Progress* (June/July) (2003), S. 1–4.
- [98] HAFENSTEIN, S. u. a.: „Combined hot isostatic pressing and heat treatment of aluminum cast alloys“, in: *AWT (Hg.) 2015 – Härtereikongress Heat Treatment Congress*, S. 38.
- [99] HAFENSTEIN, S. u. a.: „Combined Hot Isostatic Pressing and Heat Treatment of Aluminum A356 Cast Alloys“, in: *HTM Journal of Heat Treatment and Materials* 71 (3) (2016), S. 117–124.
- [100] CAO, L. u. a.: „The effect of HIPping pressure on phase transformations in Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr“, in: *Materials Science and Engineering: A* 598 (2014), S. 207–216.
- [101] HUANG, A. u. a.: „The influence of pressure on solid-state transformations in Ti–46Al–8Nb“, in: *Scripta Materialia* 56 (4) (2007), S. 253–256.
- [102] CHANG, J. C. u. a.: „Development of microstructure and mechanical properties of a Ni-base single-crystal superalloy by hot-isostatic pressing“, in: *Journal of Materials Engineering and Performance* 12 (4) (2003), S. 420–425.
- [103] LOPEZ-GALILEA, I. und HUTH, S.: „Effect of pressure, temperature and cooling rate on the micro-structural evolution of a single crystal Ni-based superalloy“, in: *International Foundry Research* 63 (3) (2011), S. 24–32.
- [104] LOPEZ-GALILEA, I., HUTH, S. und THEISEN, W.: „Effect of the cooling rate during heat treatment and hot isostatic pressing on the microstructure of a SX Ni-superalloy“, in: *MATEC Web of Conferences* 14 (2014), S. 13009.
- [105] MUJICA RONCERY, L. u. a.: „On the Effect of Hot Isostatic Pressing on the Creep Life of a Single Crystal Superalloys**: **The present work was funded by the German Research Association in the framework of the collaborative research center SFB/TR 103 through projects A1 and B4“, in: *Advanced Engineering Materials* 2016 (2016), S. 1–7.

- [106] LOPEZ-GALILEA, I. u. a.: „Effect of high pressure and high temperature on the microstructural evolution of a single crystal Ni-based superalloy“, in: *Journal of Materials Science* (2012).
- [107] ELOFF, P. C. und KAUFMAN, S. M.: „Hardenability Considerations in the Sintering of Low Alloy Iron Powder Preforms“, in: *Powder Metallurgy International* 3 (2) (1971), S. 71–75.
- [108] JEGLITSCH, F.: „Niobium in Tool Steels and Cemented Carbides“, in: *Niobium Science and Technology*, hrsg. von LIMITED, N., 2001, S. 1001–1039.
- [109] RIEDL, R. u. a.: „Developments in High Speed Tool Steels“, in: *Steel Research International* 58 (1987), S. 339–351.
- [110] HACKL, G., JEGLITSCH, F. und HRIBERNIK, B.: „Einfluß der Probengeometrie auf die Biegebruchfestigkeit am Beispiel nioblegierter Schnellarbeitsstähle“, in: *Neue Hütte* 35 (1990), S. 100–105.
- [111] HACKL, G.: „Problematik von hoch nioblegierten Schnellarbeitsstählen“, Dissertation, Leoben: Montanuniversität Leoben, 1991.
- [112] DÖNCH, J. D., SCHELBE, B. D. und ZIMMERMANN, W.: „Verfahren zur pulvermetallurgischen Herstellung von Nocken“, Pat..
- [113] LAKSHMANAN, V. K. und KIRKALDY, J. S.: „Solubility Product For Niobium Carbide In Austenite“, in: *Metallurgical Transactions* 15 (3) (1984), S. 541–544.
- [114] ZOU, H. und KIRKALDY, J. S.: „Niobium Carbide Precipitate Growth in a Microalloyed Steel“, in: *Canadian Metallurgical Quarterly* 28 (2) (2013), S. 171–177.
- [115] HEISTERKAMP, F. und KEOWN, S. R.: „Columbium in High Speed Tool Steels“, in: *Processing and Properties of High Speed Tool Steels*, hrsg. von WELLS, M. G. H. und LHERBIER, L. W., 1980, S. 104–123.

- [116] SAWAMOTO, A., OGI, K. und MATSUDA, K.: „Solidification Structures of Fe-C-Cr-Nb Alloys“, in: *Journal of the Japan Institute of Metals* 49 (6) (1985), S. 475–482.
- [117] SAWAMOTO, A., OGI, K. und MATSUDA, K.: „Solidification Structures of Fe-C-Cr-(V-Nb-W) Alloys“, in: *AFS Transactions* 94 (1986), S. 403–416.
- [118] HUTH, S. und THEISEN, W.: „Diffusion alloying - a new manufacturing method for PM tools steels“, in: *Powder Metallurgy* 52 (2) (2009), S. 91–94.
- [119] FREHSE, J. und KUBISCH, C.: „Metallurgie und Eigenschaften unter hohem Druck erschmolzender stickstoffhaltiger Stähle“, in: *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* (11) (1963), S. 369–380.
- [120] GAVRILJUK, V. G., SHANINA, B. D. und BERNIS, H.: „A physical concept for alloying steels with carbon+nitrogen“, in: *Materials Science and Engineering: A* 481-482 (2008), S. 707–712.
- [121] SHANINA, B. D., GAVRILJUK, V. G. und BERNIS, H.: „Atomic Interactions in Stainless Austenitic CrMn Steels Alloyed with C, N or (C+N)“, in: *Materials Science Forum* 539-543 (2007), S. 4993–4998.
- [122] SHANINA, B. D. u. a.: „Exchange Interaction between Electron Subsystems in Iron-Based F.C.C. Alloys Doped by Nitrogen or Carbon“, in: *Physica Status Solidi (a) (phys. stat. sol. (a))* (149) (1995), S. 711–722.
- [123] BERNIS, H., RIEDNER, S. und GAVRILJUK, V. G.: „High Interstitial Stainless Austenitic Steels, Part I: Constitution, Heat Treatment, Properties, Applications: Proceedings of 10-th International Conference on High Nitrogen Steels (HNS 09)“, in: *Proceedings of 10-th International Conference on High Nitrogen Steels*, hrsg. von SVYAZHIN, A. G., PROKOSHINA, V. G. und KOSSYREV, K. L., Moscow: MISIS, 2009, S. 129–139.
- [124] GAVRILJUK, V. G. u. a.: „Grain Boundary Strengthening in Austenitic Nitrogen Steels“, in: *Materials Science and Engineering A271* (1999), S. 14–21.

- [125] LORENZ, K. und MEDAWAR, G.: „Über das Korrosionsverhalten austenitischer Chrom-, Nickel- (Molybdän) Stähle mit und ohne Stickstoffzusatz unter besonderer Berücksichtigung ihrer Beanspruchbarkeit in chloridhaltigen Lösungen“, in: *Thyssenforschung* 1 (1969), S. 97–108.
- [126] BUNGARDT, K. und SPYRA, W.: „Untersuchung über Zustandänderungen von Eisen-Vanadium-Legierungen“, in: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 30 (2) (1959), S. 95–102.
- [127] RASSMANN, G. und WICH, H.: „Die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von Eisen-Aluminium-Legierungen im Zusammenhang mit ihrer Struktur“, in: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 33 (2) (1962), S. 115–122.
- [128] BUNGARDT, K. und SPYRA, W.: „Zustandsänderungen in titanhaltigen Eisen-Nickel-Chrom- und Nickel-Chrom-Legierungen“, in: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 33 (5) (1962), S. 301–310.
- [129] HEUBNER, U.: „Entmischung und Aushärtung von Legierungen des α -Eisens mit Beryllium“, in: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 34 (7) (1963), S. 547–554.
- [130] OHM, G. S.: „Bestimmung des Gesetzes, nach welchem Metalle die Contactelektricität leiten, nebst einem Entwurfe zur Theorie des Voltaischen Apparates und des Schweiggerschen Multiplikators“, in: *Journal für Chemie und Physik* (46) (1826), S. 137–166.
- [131] SCHMIDT, H.: „Der Einfluss der Kaltverformung und der Wärmebehandlung auf die elektrische Leitfähigkeit von Kupfer, Aluminium und Eisen“, in: *Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung* Bd. 10, Lfg. 10 (1928).
- [132] SCHENCK, H., SCHMIDTMANN, E. und BRANDIS, H.: „Einfluß unterschiedlicher Wärmebehandlungen auf das Verfestigungsverhalten und den spezifischen elektrischen Widerstand von weichem, unberuhigtem Thomasstahl und aufgekohltem Reineisen bei der Kaltverformung und während der Abschreck- oder Ver-

- formungsalterung“, in: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 28 (12) (1957), S. 761–769.
- [133] ABE, H., SUZUKI, T. und MIMURA, T.: „Thermoelectric power vs. electrical conductivity plot for strain-ageing of low-carbon aluminium-killed steel“, in: *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* 22 (8) (1982), S. 624–628.
- [134] ABE, H. und SUZUKI, T.: „Thermoelectric power versus electrical conductivity plot for quench-ageing of low-carbon aluminium-killed steel“, in: *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* 20 (10) (1980), S. 690–695.
- [135] KLEIN, S. u. a.: „Diffusion processes during cementite precipitation and their impact on electrical and thermal conductivity of a heat-treatable steel“, in: *Journal of Materials Science* (2016).
- [136] BRIDGMAN, P. W.: „Recent Work in the Field of High Pressures“, in: *Reviews of Modern Physics* 18 (1) (1946), S. 1–93.
- [137] DÖRRENBURG EDELSTAHL: *Datenblatt 1.2162*.
- [138] DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE: *Werkstoffdatenblatt X2CrNiMoN22-5-3 1.4462*.
- [139] HSM HOCHLEISTUNGSWERKSTOFFE STAHL & METALL: *Werkstoffdatenblatt 1.4501/X2CrNiMoCuWN25-7-4*.
- [140] DEW STAHL: *Datenblatt Cryodur 2833 (100V1)*.
- [141] DÖRRENBURG EDELSTAHL: *Sonderwerkstoff CP2M*.
- [142] WILZER, J. J.: „Wärmeleitfähigkeit martensitisch härtbarer Stähle: Physikalische Zusammenhänge, Einflussfaktoren und technischer Nutzen“, Dissertation, Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 1.01.2014.
- [143] HSM HOCHLEISTUNGSWERKSTOFFE STAHL & METALL: *Werkstoffdatenblatt 1.2363 / X100CrMoV5-1*.
- [144] DÖRRENBURG EDELSTAHL: *Datenblatt 1.2379 X153CrMoV12*.
- [145] BÖHLER EDELSTAHL: *Böhler M390 Microclean*.

- [146] ABRAMS PREMIUM STAHL: *Datenblatt 1.2436*.
- [147] THYSENKRUPP MATERIALS SCHWEIZ: *Datenblatt Warmarbeitsstahl 2714*.
- [148] DÖRRNEBERG EDELSTAHL: *Datenblatt 1.2367 X38CrMoV5-3*.
- [149] DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE: *Werkstoffdatenblatt X40crMoV5-1 1.2344*.
- [150] BERNS, H.: „Die Bedeutung der t₁₀/7-Zeit für die Wärmebehandlung hochlegierter Stähle“, in: *Journal of Heat Treatment and Materials* 65 (4) (2010), S. 182–188.
- [151] HSM HOCHLEISTUNGSWERKSTOFFE STAHL & METALL: *Werkstoffdatenblatt 1.3343 / HS6-5-2C*.
- [152] JÄCKEL, D.: „Aufbau eines Versuchsstandes zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit innerhalb der HIP-Anlage und des Dilatometers“, Diss., Bochum: Ruhr-Universität, 2017.
- [153] SUNDMANN, B. und SHI, P.: *Thermo-Calc Database Guide*, Stockholm und Schweden.
- [154] SUNDMANN, B., SHI, P. und BRATBERG, J.: *TCFE6: TCS Steels/Fe-Alloys Database v6*, Stockholm und Schweden, Juni 2008.
- [155] NATIONAL INSTITUTE OF HEALTH: *ImageJ*, 2004.
- [156] SOMMER: *Datenbank StahlWissen*, 2001.
- [157] BØRVIK, T. u. a.: „Pipe fittings in duplex stainless steel with deviation in quality caused by sigma phase precipitation“, in: *Materials Science and Engineering: A* 527 (26) (2010), S. 6945–6955.
- [158] ANDREWS, K. W.: „Empirical Formulae for the calculation of some transformation temperatures“, in: *Journal of The Iron and Steel Institute* 203 (7) (1965), S. 721–727.
- [159] FISHER, J. und TURNBULL, D.: „Influence of stress on martensite nucleation“, in: *Acta Metallurgica* 1 (3) (1953), S. 310–314.

- [160] PATEL, J. R. und COHEN, M.: „Criterion for the action of applied stress in the Martensitic Transformation“, in: *Acta Metallurgica* (1) (1953), S. 531–538.
- [161] TATENO, S. u. a.: „The structure of iron in Earth’s inner core“, in: *Science (New York, N.Y.)* 330 (6002) (2010), S. 359–361.
- [162] HAMMERSCHMIDT, T. u. a.: „Including the effects of pressure and stress in thermodynamic functions“, in: *physica status solidi (b)* 251 (1) (2014), S. 81–96.
- [163] EMUNA, M. u. a.: „Phase diagrams of binary alloys under pressure“, in: *Journal of Alloys and Compounds* 687 (2016), S. 360–369.
- [164] LU, X.-G., SELLEBY, M. und SUNDMAN, B.: „Implementation of a new model for pressure dependence of condensed phases in Thermo-Calc“, in: *Calphad* 29 (1) (2005), S. 49–55.
- [165] CHEN, Q.: *Support-Anfrage zur Datenbasis in TCFE8: E-Mail*, hrsg. von WEDDELING, A., 13.03.2017.
- [166] GETTING, I. C. und KENNEDY, G. C.: „Effect of Pressure on the emf of Chromel–Alumel and Platinum–Platinum 10% Rhodium Thermocouples“, in: *Journal of Applied Physics* 41 (11) (1970), S. 4552–4562.
- [167] NISHIHARA, Y. u. a.: „Determination of pressure effect on thermocouple electromotive force using multi-anvil apparatus“, in: *High Pressure Research* 36 (2) (2016), S. 121–139.
- [168] BHADESHIA, H.: *Thermal Analysis Techniques*, hrsg. von UNIVERSITY OF CAMBRIDGE, M. S.& M., 2002.
- [169] BAEHR, H. und KABELAC, S.: *Thermodynamik*, 15. Aufl., Hannover: Springer Verlag, 2012.
- [170] HORNBOGEN, E.: *Werkstoffe*, 5. Aufl., Berlin: Springer, 1991.
- [171] HILLERT, M.: „The role of interfacial energy during solid state phase transformations“, in: *Jernkont. Ann.* 147 (1957), S. 757–789.

- [172] BROWN, D. und RIDLEY, N.: „Rates of nucleation and growth and interlamellar spacings of pearlite in a low-alloy eutectoid steel“, in: *Journal of The Iron and Steel Institute* 204 (1966), S. 811–816.
- [173] STEINBACH, I. und APEL, M.: „The influence of lattice strain on pearlite formation in Fe–C“, in: *Acta Materialia* 55 (14) (2007), S. 4817–4822.
- [174] GIESSMANN, A.: „The influence of stress enhanced diffusion on the growth of pearlite in eutectoid plain carbon steel“, Dissertation, Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 2015.
- [175] KIRKALDY, J.: „Predicting the Patterns in Lamellar Growth“, in: *Physics Review B* 30 (12) (1984), S. 6889–6895.
- [176] SHARMA, R. C. und PURDY, G. R.: „Nucleation limitation and hardenability“, in: *Metallurgical Transactions* 4 (10) (1973), S. 2303–2311.
- [177] KRELL, J.: „Untersuchung des Aufkohlens beim Diffusionslegieren mittels ex-situ Pulverdiffraktion“, Bachelorarbeit, Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 2014.
- [178] GUICHELAAR, P. J. und PEHLKE, R. D.: „Gas Metal Reactions During Induction Sintering“, in: *Fall Powder Metallurgy Conference proceedings 1971, 1972*, S. 109–123.
- [179] HRYHA, E., DUDROVA, É. und NYBORG, L.: „On-line control of processing atmospheres for proper sintering of oxidation-sensitive PM steels“, in: *Journal of Materials Processing Technology* 2012 (212) (2012), S. 977–987.
- [180] WEDDELING, A. u. a.: „Comprehensive investigation of phase transformation during diffusion alloying of Nb-rich powder metallurgical tool steels“, in: *Powder Metallurgy* 58 (2) (2015), S. 142–151.
- [181] ELLINGHAM, H. J. T.: „Reducibility of oxides and sulphides in metallurgical processes“, in: *Journal of the Society of Chemical Industry* 63 (5) (1944), S. 125–133.

- [182] CHENG, L. u. a.: „Lattice Parameters of Iron-Carbon and Iron-Nitrogen Martensites and Austenites“, in: *Scripta Materialia* 24 (3) (1990), S. 509–514.
- [183] EGgeler, G.: „Skriptum: Werkstoffwissenschaft I. u. II. WS10/11“, in: *Ruhr-Universität Bochum, Institut für Werkstoffe* (2010).
- [184] GUSEV, A. I., REMPEL, A. A. und MAGERL, A. J.: *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Bd. 47, Springer series in materials science, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001.
- [185] HOLLECK, H.: *Binäre und ternäre Carbid- und Nitridsysteme der Übergangsmetalle*, Metallkundlich-Technische Reihe 6, Berlin - Stuttgart: Gebrüder Borntraeger, 1984.
- [186] SPIESS, L.: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, 2. Auflage, Studium, Wiesbaden: Teubner, 2008.
- [187] CUPPARI, M. und SANTOS, S.: „Physical Properties of the NbC Carbide“, in: *Metals* 6 (10) (2016), S. 250.
- [188] TOKIZANE, M. u. a.: „Thermodynamic properties of niobium carbides and nitrides in steels“, in: *TETSU TO HAGANE-JOURNAL OF THE IRON AND STEEL INSTITUTE OF JAPAN* 54 (7) (1968), S. 763–776.
- [189] RAMQVIST, L.: „Variation of hardness, resistivity, and lattice parameter with carbon content of group 5b metal carbides“, in: *Jernkont. Ann.* 152 (465) (1968).
- [190] VINITSKII, I. M.: „Relation between the properties of monocarbides of groups IV-V transition metals and their carbon content“, in: *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 11 (6) (1972), S. 488–493.

- [191] YU, X.-X., THOMPSON, G. B. und WEINBERGER, C. R.: „Influence of carbon vacancy formation on the elastic constants and hardening mechanisms in transition metal carbides“, in: *Journal of the European Ceramic Society* 35 (1) (2015), S. 95–103.
- [192] NINO, A. u. a.: „Indentation Size Effect for the Hardness of Refractory Carbides“, in: *Materials Transactions* 51 (9) (2010), S. 1621–1626.
- [193] ZUM GAHR, K.-H.: *Micostructure and wear of materials /// Microstructure and wear of materials*, Bd. 10, Tribologie series, Amsterdam: Elsevier, 1987.
- [194] AXÉN, N. und ZUM GAHR, K.-H.: „Wear of TaC and TiC Steel Composite Hardfacings by Soft and Hard Abrasives“, in: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 23 (10) (1992), S. 360–367.
- [195] HUTH, S., KRASOKHA, N. und THEISEN, W.: „Development of wear and corrosion resistant cold work tool steels produced by diffusion alloying“, in: *Wear* 267 (Part 1 Sp. Iss. SI) (2009), S. 449–457.
- [196] GAVRILJUK, V. G. und BERNS, H.: *High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications*, Springer Berlin, 1999.
- [197] HÄNNINEN, H. u. a.: „Effects of processing and manufacturing of high nitrogen-containing stainless steels on their mechanical, corrosion and wear properties“, in: *Journal of Materials Processing Technology* (117) (2001), S. 424–430.
- [198] FEICHTINGER, H., ZHENG, X. H. und RENNHARD, C.: „Measurements of Nitrogen Solubility in Iron and Iron-Nickel Alloys, Using a New Tempertaure-Gradient Method“, in: *Steel Research* 61 (1) (1990), S. 26–29.
- [199] LEFOR, K.: „Gezielte Nutzung der Gas-Festkörperinteraktion während des Sinterns hochlegierter Stähle unter Stickstoff“, Dissertation, Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 2015.

- [200] KULMBURG, A., KAISER, E. und KORNTHEUER, F.: „Vorgänge beim Anlassen von Warm- und Kaltarbeitsstählen“, in: *Härtereitechnische Mitteilungen* 44 (2) (1989), S. 83–88.
- [201] KWON, H. u. a.: „Secondary hardening and fracture behavior in alloy steels containing Mo, W, and Cr“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* Volume 28A (28A) (1997), S. 775–784.
- [202] KARAGÖZ, S. und ANDRÉN, H.-O.: „Secondary Hardening in High-Speed Steels“, in: *Zeitschrift Für Metallkunde* 83 (6) (1992), S. 386–394.
- [203] WIESSNER, M., KLEBER, S. und KULMBURG, A.: „In-situ Investigation during Tempering of a High Speed Steel with X-ray Diffraction“, in: *Particle & Particle Systems Characterization* 22 (6) (2005), S. 407–417.
- [204] FISCHMEISTER, H. F., KARAGÖZ, S. und ANDRÉN, H.-O.: „An Atom Probe Study of Secondary Hardening in High Speed Steels“, in: *Acta Metallurgica* 36 (4) (1988), S. 817–825.
- [205] BERNS, H., HABERLING, F. und WENDL, F.: „Microstructure and Toughness of Hot Work Tool Steels“, in: *Intern. Coll. Tool Steels for Hot and Cold Working*, hrsg. von METALS, I. O., St. Etienne und Frankreich, 1986, November, S. 27–30.
- [206] KAKESHITA, T. und SABURI, T.: „Effects of magnetic field and hydrostatic pressure on martensitic transformation“, in: *Metals and Materials* 3 (2) (1997), S. 87–96.
- [207] YOUNGLOVE, A. B. und HANLEY, H. J. M.: „The Viscosity and Thermal Conductivity Coefficients of Gaseous and Liquid Argon“, in: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 15 (4) (1986), S. 1323–1337.
- [208] VAN GEN HASSEND, F.: „Untersuchung der Karbidbildungsprozesse beim Diffusionslegieren mittels in-situ Röntgendiffraktometrie und Rückstandsisolierung am Nioblegierten Kaltarbeitsstahl“, Masterarbeit, Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 2.09.2015.

- [209] HANNEMAN, R. E. und STRONG, H. M.: „Pressure Dependence of the emf of Thermocouples to 1300°C and 50 kbar“, in: *Journal of Applied Physics* 36 (2) (1965), S. 523–528.
- [210] BERNIS, H., RIEDNER, S. und HUSSONG, B.: „Influence of molybdenum and copper on the corrosion resistance of high strength austenitic steels“, in: *Materials Science Forum* 638-642 (2010), S. 2979–2985.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Anna Klara Rottstegge, geb. Weddeling
Geburtsdatum	17.12.1987
Geburtsort	Coesfeld
Familienstand	verheiratet

Berufstätigkeit

seit 2013	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl Werkstofftechnik der Ruhr-Universität Bochum
2008-2012	Studentische Hilfskraft am Lehrstuhl Werkstofftechnik der Ruhr-Universität Bochum

Studium und Schulausbildung

2013	Abschluss: Master of Science (M.Sc.)
2007 –2013	Studium des Maschinenbaus, Schwerpunkt Werkstofftechnik an der Ruhr-Universität Bochum
2010	Auslandssemester mit Bachelorarbeit an der Chalmers tekniska högskola in Göteborg, Schweden
1998 –2007	Gymnasium Remigianum Borken, Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Veröffentlichungen

Weddeling, A.; Wulbieter, N.; Theisen, W.: Densifying and hardening of martensitic steel powders in HIP units providing high cooling rates. Powder Metallurgy (2016), Volume 1, Issue 59, Pages 9-19, DOI: 10.1080/00325899.2015.1109803.

Weddeling, A.; Theisen, W.: Energy and time saving processing: A combination of hot isostatic pressing and heat treatment. Metal Powder Report (2016) DOI: 10.1016/j.mprp.2016.04.001.

Weddeling, A.; Sickelmann, D.; Mujica Roncery, L.; Theisen, W.: Simulation of the Carbon Uptake and Formation of Niobium Carbides During Sintering with Graphite Addition, World PM2016 (2016) - Konferenzbeitrag-

Weddeling, A.; Krell, J.; Huth, S.; Theisen, W.: Comprehensive investigation of phase transformation during diffusion alloying of Nb-rich powder metallurgical tool steels. Powder Metallurgy (2015) Issue 58 vol 2 Seiten 142-151, DOI: 10.1179/1743290115Y.0000000001

Weddeling, A.; Lefor, K.; Hryha, E.; Huth, S.; Nyborg, L.; Weber, S., Theisen, W.: Nitrogen uptake of nickel free austenitic stainless steel powder during heat treatment-an XPS study. Surface and Interface Analysis (2015), Volume 47, Issue 3, Pages 413-422, DOI: 10.1179/0032589912Z.00000000091.

Lefor, K.; Walter, M.; Weddeling, A.; Hryha, E.; Huth, S.; Weber, S.; Nyborg, L.; Theisen, W.: Influence of the PM-Processing Route and Nitrogen Content on the Properties of Ni-Free Austenitic Stainless Steel. Metallurgical and Materials Transactions A (2015), Volume 46, Issue 3, Pages 1154-1167, DOI: 10.1007/s11661-014-2701-7.

Weddeling, A.; Huth, S.; Theisen, W.: The Role of HIP Parameters on the Formation of the Microstructure in Nb-Alloyed Tool Steels. Euro PM2015 (2015) - Konferenzbeitrag-

Pöhl, F.; Weddeling, A.; Theisen, W.: Mechanical Characterization of hard phases by means of nanoindentation. International Symposium on Wear Resistant Alloys - Proceedings (2015) -Konferenzbeitrag-

Hryha, E.; Weddeling, A.; Walter, M.; Nyborg, L.; Huth, S.; Zumsande, K.; Weber, S.; Theisen, W.: Surface Oxide Transformation during HIP of Austenitic Fe-19Mn-18Cr-C-N PM steel. HIP'14 (2014) -Konferenzbeitrag-

Zumsande, K.; Weddeling, A.; Hryha, E.; Huth, S.; Nyborg, L.; Weber, S.; Krasokha, N.; Theisen, W.: Characterization of the surface of Fe-19Mn-18Cr-C-N during heat treatment in a high vacuum — An XPS study. Materials Characterization (2012) Volume 71, Pages 66-76, DOI: 10.1016/j.matchar.2012.06.002.

Weddeling, A.; Huth, S.; Hryha, E.; Zumsande, K.; Nyborg, L., Theisen, W.: Influence of Nitrogen Atmosphere on Reduction Mechanisms of a High Strength Austenitic Steel. Euro PM2012 (2012) - Konferenzbeitrag-

Weddeling, A.; Zumsande, K.; Hryha, E.; Huth, S.; Nyborg, L.; Weber, S., Theisen, W.: Characterization of High-Mn-Cr Austenitic Steel Powder Fe-19Mn-18Cr-C-N, Euro PM 2011