Christian Schlacher, Dipl.-Ing.

Untersuchung des Kriech- und Schädigungsverhaltens von Schweißverbindungen eines martensitischen borlegierten 9 % Cr-Stahls

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der technischen Wissenschaften
eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Christof Sommitsch
Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik
TU Graz

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Peter Mayr
Institut für Füge- und Montagetechnik
TU Chemnitz

Meiner Familie gewidmet

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

AFFIDAVIT

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Dissertation identisch.

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present doctoral dissertation.

Datum / Date	Unterschrift / Signature

Vorwort

Diese Arbeit entstand am Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik und wurde zur Erlangung des akademischen Grades Doktor der technischen Wissenschaften an der Fakultät für Maschinenbau und Wirtschaftswissenschaften der Technischen Universität Graz eingereicht. Die Betreuung der Dissertation erfolgte durch Prof. Sommitsch vom Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik der Technischen Universität Graz und von Prof. Mayr vom Institut für Füge- und Montagetechnik der Technischen Universität Chemnitz.

Die Finanzierung der Arbeit erfolgte durch die Europäische Union (Abteilung Energie) im Rahmen des MACPLUS Projektes (ENER/FP7EN/249809/MACPLUS). Die Synchrotron-Experimente wurden mit Genehmigung des Japan Synchrotron Radiation Research Institutes (Antrag Nr. 2011A1291) durchgeführt. Teile dieser Arbeit entstanden durch Forschungsaufenthalte an der University of Technology Toyohashi – Japan, an der Technischen Universität Chemnitz – Deutschland sowie am Oak Ridge National Laboratory – USA.

Forschungsergebnisse dieser Arbeit wurden in wissenschaftlichen Journalen, in Tagungsbänden facheinschlägiger Konferenzen oder als Poster veröffentlicht. Die folgende Liste gibt eine Übersicht über die als Autor oder Co-Autor verfassten Publikationen im Rahmen dieser Arbeit.

(1) C. Schlacher, C. Béal, C. Sommitsch, S. Mitsche, and P. Mayr, "Creep and damage investigation of advanced martensitic chromium steel weldments for high temperature applications in thermal power plants," Sci. Technol. Weld. Join., vol. 20, no. 1, pp. 82–90, 2015.

(2) J. W. Gibbs, C. Schlacher, P. Mayr, P. F. Mendez, and A. Kamyabi-Gol, "Cooling Curve Analysis as an Alternative to Dilatometry in Continuous Cooling Transformations," Metall. Mater. Trans. A, vol. 46, no. 1, pp. 148–155, 2015.

(3) C. Schlacher, T. Pelzmann, C. Béal, C. Sommitsch, C. Gupta, H. Toda, and P. Mayr, "Investigation of creep damage in advanced martensitic chromium steel weldments using synchrotron X-ray micro-tomography and EBSD," Mater. Sci. Technol., vol. 31, no. 5, pp. 516–521, 2015.

(4) E. Zanin, E. Coda, P. Kilgallon, S. Lockyer, P. Mayr, C. Schlacher, O. Tassa, and R. Vanstone, "Component Performance-driven Solutions for Long-Term Efficiency Increase in Ultra Supercritical Power Plants Macplus Project," in 10th Liège Conference on Materials for Advanced Power Engineering, 2014.

(5) C. Schlacher, C. Sommitsch, S. Baumgartner, and P. Mayr, "Creep and damage investigations of advanced martensitic chromium steel weldments for high temperature application in thermal power plants," in ECCC International Conference on Creep and Fracture in High Temperature Components: Design & Life Assessment Issues, 2014.

(6) C. Schlacher, C. Béal, C. Sommitsch, H. Toda, and P. Mayr, "Study of creep damage in creep exposed martensitic high chromium steel weldments," in Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Seventh International Conference, 2014, pp. 914–922.

(7) C. Gupta, H. Toda, C. Schlacher, Y. Adachi, P. Mayr, C. Sommitsch, and K. Uesugi, "Study of creep cavitation behavior in tempered martensitic steel using synchrotron micro-tomography and serial sectioning techniques," Mater. Sci. Eng. A, vol. 564, pp. 525–538, 2013.

(8) C. Gupta, H. Toda, C. Schlacher, P. Mayr, C. Sommitsch, K. Uesugi, Y. Suzuki, A. Takeuchi, and M. Kobayashi, "Study of Creep Damage in a 10.86% Cr Heat Resistant Steel using Synchrotron X-Ray Microtomography," Adv. Mater. Res., vol. 794, pp. 476–483, Sep. 2013.

(9) C. Schlacher, C. Sommitsch, C. Gupta, H. Toda, K. Uesugi, Y. Suzuki, and P. Mayr, "Creep and damage investigation of improved 9 % Cr steel welded joints," in Trends in Welding Research 2012: Proceedings of the 9th International Conference, 2013, pp. 376–381.

(10) P. Mayr, C. Schlacher, F. Mendez, R. Radis, and C. Sommitsch, "Analysis of low-stress creep testing data and its implication on the life-time prediction for 9-12 % Cr steels," in 12th International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, 2012, p. C24.

(11) C. Schlacher, P. Mayr, C. Gupta, H. Toda, K. Uesugi, Y. Suzuki, and C. Sommitsch, "Investigation of Creep Damage in Martensitic 9-12% Cr Steel Crosswelds using Synchrotron X-ray Micro-tomography," in International Conference on 3D Materials Science 2012, 2012.

(12) C. Gupta, H. Toda, Y. Adachi, M. Kobayashi, C. Schlacher, P. Mayr, C. Sommitsch, H. Hoshino, S. Yamauchi, K. Uesugi, Y. Suzuki, and A. Takeuchi, "Analysis of Creep Cavitation in advanced 9-12 % Cr steels using 3-D characterization techniques," in 12th International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, 2012, p. C17.

(13) P. Mayr, C. Schlacher, and S. Mitsche, "Critical issues with creep-exposed ferritic-martensitic welded joints for thermal power plants," Proc. IIW Int. Conf. Glob. Trends Joining, Cut. Surf. Technol., pp. 417–425, 2011.

(14) P. Mayr und C. Schlacher, "Herstellung , Verarbeitung und Eigenschaften eines borlegierten 9Cr Stahls für Hochtemperaturanwendungen in hocheffizienten thermischen Kraftwerken der Zukunft," in Langzeitverhalten warmfester Stähle und Hochtemperaturwerkstoffe, pp.135-145, 2011.

Christian Schlacher, März 2015

Danksagung

„Dankbarkeit ist das Gedächtnis des Herzens.“

(Jean-Baptiste Massillon, 1663-1742)

In diesem Sinne möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Erstellung meiner Dissertation unterstützt haben.

Vielen Dank!

Kurzfassung

Hochlegierte 9 % Chromstähle sind wichtige Vertreter für Hochtemperaturanwendungen in thermischen Kraftwerken. Fehler in der Wärmeeinflusszone von Schweißverbindungen aufgrund des Typ IV Versagens sind allerdings der limitierende Faktor hinsichtlich der Langzeitfestigkeit dieser Werkstoffe. Aus diesem Grund wurde in den letzten Jahren ein revolutionäres Legierungskonzept entwickelt, welches durch kontrollierte Zugabe von Bor und Stickstoff die Langzeitstabilität der Mikrostruktur erhöht. Dieser sogenannte MARBN-Stahl (MARtensic steel strengthened with Boron and Nitrogen) vereint einerseits die Mischkristallverfestigung durch Bor und andererseits die Teilchenhärtung durch fein ausgeschiedene Nitride. Neben der Erhöhung der Kriechfestigkeit des Grundwerkstoffes wird die Feinkornzone der MARBN-Schweißverbindungen unterdrückt.

In dieser Arbeit wurde das Kriechverhalten zweier MARBN-Testlegierungen, mit speziellem Fokus auf die Kriechfestigkeit der Schweißverbindungen, untersucht. Neben der Simulation der Wärmeeinflusszonen wurden unterschiedliche Schweißverfahren wie Metall-Aktivgasschweißen, Wolfram-Inertgasschweißen, Rührreib- und Elektronenstrahlschweißen angewandt, um das Schweißverhalten und das Kriechverhalten der Schweißverbindungen zu untersuchen. Die Kriechfestigkeit der Schweißverbindungen wurde analysiert und das Schädigungsverhalten wurde mithilfe von licht- und elektronenmikroskopischen Analyseverfahren, Rückstreubeugungsmessungen und Synchrotron µCT untersucht. Die Kriechversuche des Grundwerkstoffes zeigen bisher eine Erhöhung der Kriechfestigkeit von bis zu 40 % im Vergleich zum bisher besten am Markt verfügbaren 9 % Cr-Stahl. Auch die MARBN-Schweißverbindungen zeigten eine verbesserte Kriechfestigkeit. Bei höheren Spannungen liegt die Kriechfestigkeit der MARBN-Schweißverbindungen zwischen den MARBN und den konventionellen 9 % Cr-Grundwerkstoffwerten. Langzeitkriechversuche der MARBN-Schweißverbindungen, geschweißt durch den Wolfram-Inertgas- und Metall-Aktivgasprozess zeigten allerdings einen Abfall der Kriechfestigkeit. Zwar konnte ein frühzeitiges Versagen durch Typ IV mit diesen Testlegierungen und den angewendeten Schweißverfahren nicht verhindert werden, doch Kriechergebnisse der Proben mit simulierten Wärmeeinflusszonen und speziell Kriechergebnisse der Elektronenstrahl-Schweißverbindungen zeigen das enorme Potential dieses Legierungskonzeptes.

Abstract

Advanced martensitic 9 % chromium steels are well established grades for high-temperature applications in thermal power plants, however their bottleneck are failures in the fine-grained region of the heat-affected zone of welds due to Type IV cracking. In the recent years, an alloy design concept for long-term stabilisation of the microstructure by addition of boron and nitrogen was introduced. This so-called martensitic boron-nitrogen strengthened steel (MARBN) combines boron strengthening through solid solution with precipitation strengthening by finely dispersed nitrides. Aside from the high creep strength of the base material, welded joints of MARBN showed no formation of a uniform fine-grained region in the heat-affected zone.

In this work, the creep strength of two MARBN experimental melts with special focus on the crossweld creep behaviour was investigated. Different welding processes including gas-tungsten-arc and gas-metal-arc welding, friction stir welding and electron beam welding and HAZ simulations were used in order to investigate the weldability and the creep behaviour of welded joints. The creep strength of welded joints was analysed and the evolution of damage was investigated using light optical microscopy, scanning electron microscopy, electron backscatter diffraction and synchrotron micro-computertomography in order to understand the evolution of creep damage and its mechanisms. The creep tests of MARBN revealed increased strength of the base material of about +40 % compared to the best commercially available 9 % Cr steel grade. Also MARBN crosswelds showed improved high-temperature strength. At higher stress levels, the creep strength of crosswelds is between that of the MARBN base material and conventional 9 % Cr base materials. Nevertheless, long-term creep tests also revealed a drop in creep strength of the MARBN welded joints produced by the gas tungsten arc and gas metal arc process. Despite the fact that these MARBN experimental melts could not avoid Type IV cracking in welded joints, creep tests of samples with a simulated heat-affected zone and especially electron beam welded samples showed the potential of this alloying concept.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Zielsetzung 6

3 Gefügeaufbau von 9-12 % Cr-Stählen und ihren Schweißverbindungen 7

3.1 Festigkeitsmechanismen in 9-12 % Cr-Stählen 7

3.1.1 Mischkristallverfestigung 8

3.1.2 Ausscheidungshärtung 8

3.1.3 Kaltverfestigung 9

3.1.4 Korn- und Subkorngrenzenhärtung 9

3.2 Gefügeveränderung während des Schweißens 12

3.2.1 Schweißgut 13

3.2.2 Grobkornzone 14

3.2.3 Feinkornzone 14

3.2.4 Interkritische Zone 14

3.2.5 Angelassene Zone 14

4 Typ IV Versagen in 9-12 % Cr-Stählen 16

4.1 Ursache und Mechanismen des Typ IV Versagens 19

4.1.1 Verminderte Korngröße in der Feinkornzone der WEZ 20

4.1.2 Spannungsverteilung in der Schweißverbindung 21

4.1.3 Vergröberung der Ausscheidungen in der Feinkornzone 23

4.1.4 Mechanismus des Typ IV Versagens 24

4.2 Kriechschädigung und Kriechbruch 26

4.2.1 Kriechporenbildung 26

4.2.2 Kriechporenwachstum ... 28
4.2.3 Bildung von Makrorissen bis hin zum Bruch ... 28
4.2.4 Schädigungsbestimmung ... 28
4.2.4.1 Zweidimensionale Schädigungsbestimmung ... 28
4.2.4.2 Dreidimensionale Schädigungsbestimmung ... 30
4.3 Vermeidung einer frühzeitigen Schädigung in Schweiß-verbindungen ... 31
5 MARBN-Legierungskonzept ... 34
5.1 Stabilisierung der $M_{23}C_6$-Ausscheidungen durch Bor ... 34
5.2 Erhöhung der Kriechfestigkeit durch Zulegieren von Stickstoff ... 37
5.3 Unterdrückung der Feinkornzone in der WEZ ... 38
5.3.1 Austenit Memory Effekt ... 40
5.3.2 Martensit-Rücktransformation ... 40
5.4 Bor-/Stickstoff-Verhältnis im MARBN-Stahl ... 43
5.5 MARBN-Entwicklung an der TU Graz ... 45
5.5.1 Mikrostruktur von MARBN 1 und MARBN 2 ... 48
5.5.2 Mechanische Eigenschaften ... 48
6 Experimentelle Methoden ... 49
6.1 Verwendete Schweißprozesse, Simulation der WEZ und Wärmenachbehandlung ... 50
6.1.1 WIG-Schweißung/MARBN 1 ... 50
6.1.2 MAG-Fülldraht-Schweißung/MARBN 2 ... 51
6.1.3 Rührreibschweißen/MARBN 2 ... 52
6.1.3.1 Dilatometerversuche ... 54
6.1.4 Thermische Simulation der Wärmeeinflusszone (WEZ)/MARBN 2 ... 54
6.1.4.1 Dilatometerversuche ... 56
6.1.5 Elektronenstrahlschweißung/MARBN 2 ... 57
6.1.6 Wärmenachbehandlung ... 57
6.2 Charakterisierung ... 58

6.2.1 Makrohärtemessung ... 58
6.2.2 Zeitstandversuche ... 59
6.2.3 Makroskopische Untersuchungen ... 61
6.2.4 Lichtmikroskopische Untersuchungen ... 61
6.2.5 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen ... 62
6.2.5.1 Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie ... 62
6.2.5.2 EBSD-Untersuchungen ... 63
6.3 Synchrotron µCT-Experimente ... 63
6.3.1 Versuchsaufbau SR-µCT SPring8 ... 63
7 Ergebnisse und Diskussion ... 66
7.1 Ergebnisse Schweißverbindungen ... 67
7.1.1 WIG-Schweißung/MARBN 1 ... 67
7.1.2 MAG-Fülldraht-Schweißung/MARBN 2 ... 70
7.1.3 Rührreibschweißen (FSW)/MARBN 2 ... 72
7.1.4 Simulation der WEZ/MARBN 2 ... 77
7.1.5 Elektronenstrahlschweißung/MARBN 2 ... 79
7.1.6 Wärmenachbehandlung ... 81
7.2 Ergebnisse Schädigungsverhalten ... 85
7.2.1 WIG-Schweißung/MARBN 1 ... 85
7.2.1.1 Ergebnisse Kriechversuche und makroskopisches Bruchverhalten ... 85
7.2.1.2 Ergebnisse Mikroskopie ... 86
7.2.1.3 Ergebnisse Synchrotron µCT ... 88
7.2.2 Grundwerkstoff/MARBN 2 ... 94
7.2.3 MAG-Fülldraht-Schweißung/MARBN 2 ... 98
7.2.3.1 Ergebnisse Kriechversuche und makroskopisches Bruchverhalten ... 98
7.2.3.2 Ergebnisse Mikroskopie ... 99
7.2.4 Rührreibschweißen (FSW)/MARBN 2 ... 107

7.2.5 Simulation der WEZ/MARBN 2 111

7.2.6 Elektronenstrahlschweißung/MARBN 2 114

8 Zusammenfassung 117

9 Ausblick 119

10 Referenzen 120

1 Einleitung

Martensitische 9 % Cr-Stähle spielen bei der Entwicklung hocheffizienter thermischer Kraftwerke eine entscheidende Rolle. Die Deckung der immer stärkeren Energienachfrage bedeutet gleichsam einen drastischen Anstieg an umweltschädlichen Emissionen. Daher ist es notwendig, hocheffiziente Kraftwerke zu entwickeln, die einen hohen Wirkungsgrad aufweisen, um den Schadstoffausstoß, vor allem von CO_2, zu reduzieren. Moderne, emissionsarme thermische Kraftwerke, also Kraftwerke mit einem hohen Wirkungsgrad, werden als Schlüsseltechnologie für den Übergang ins regenerative Zeitalter gesehen. [1]–[4]

Aufgrund des direkten Zusammenhangs zwischen Wirkungsgradsteigerung und Reduktion des Schadstoffausstoßes befassen sich Forschungsprojekte weltweit mit der Entwicklung von emissionsarmen, hocheffizienten thermischen Kraftwerken. Zur Beschreibung des Dampfkraftprozesses und in weiterer Folge zur Berechnung des Wirkungsgrades von Dampfkraftanlagen dient der Clausius-Rankine-Prozess. Durch geeignete, thermodynamische Maßnahmen, wie Speisewasservorwärmung und Zwischenüberhitzung, kann der Wirkungsgrad gesteigert werden. Die wichtigste Maßnahme zur Steigerung des Wirkungsgrades besteht allerdings darin, den Frischdampfzustand zu erhöhen. Darunter versteht man die Anhebung des Dampfdruckes (bis zu 350 bar) und der Dampftemperatur (bis zu 700 °C) des Arbeitsmittels vor dem Turbineneintritt. Eine genaue Beschreibung der thermodynamischen Abläufe in Dampfkraftanlagen findet man in Zahoransky [5] und Strauß [6]. Um diese Parameter zu erhöhen, benötigt man jedoch Werkstoffe, die den Umgebungsbedingungen standhalten. Mit anderen Worten: Das Hochtemperaturverhalten der eingesetzten Werkstoffe begrenzt die Prozessbedingungen in thermischen Kraftwerken. [5]–[8]

Ohne neue bzw. optimierte Werkstoffe hinsichtlich der Warmfestigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Herstellbarkeit wäre es nicht möglich, Kraftwerke unter diesen extremen Prozessbedingungen zu betreiben. [9]–[11]

Bei höheren Temperaturen verhalten sich Werkstoffe unter statischer Belastung anders als bei Raumtemperatur. Ab Temperaturen von 0,4-0,5* Ts (Schmelztemperatur des Werkstoffes in Kelvin) ist die Verformung nicht mehr nur eine Funktion der Spannung, sondern auch zeit- und

temperaturabhängig, was auf thermodynamische Vorgänge, die die Mikrostruktur im Gefüge verändern, zurückzuführen ist. Man spricht in diesem Zusammenhang vom Kriechen des Werkstoffes, also von einer irreversiblen plastischen Verformung bei Temperaturen oberhalb von 0,4-0,5* Ts (je nach Werkstofftyp) und Belastungen unter der Streckgrenze bzw. 0,2 % Dehngrenze. [12]–[14]

Grundsätzlich gibt es drei unterschiedliche Werkstoffklassen, nämlich ferritische/martensitische Stähle, austenitische Stähle und Nickelbasiswerkstoffe, die als kriechfeste Werkstoffe in Kessel- und Dampfrohrleitungen, aber auch als Werkstoffe für Turbinen in thermischen Kraftwerken eingesetzt werden können. Das Einsatzgebiet dieser Werkstoffklassen hängt stark von den Umgebungs- bzw. Prozessbedingungen ab. Als Auslegungskenngröße wird dabei die Zeitstandfestigkeit des Werkstoffes herangezogen. Unter Zeitstandfestigkeit versteht man, bei welcher max. Einsatztemperatur – unter einer Belastung von 100 MPa – der Werkstoff eine Bruchzeit von min. 100.000 h aufweist. Trotz der geringeren Zeitstandfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit von ferritischen/martensitischen Stählen im Vergleich zu austenitischen Stählen und Nickelbasislegierungen spielen diese Werkstoffe eine entscheidende Rolle bei der Konstruktion von Hochtemperaturbauteilen in thermischen Kraftwerken. Der Grund liegt darin, dass diese ferritischen/martensitischen Stähle verglichen mit austenitischen Stählen und Nickelbasislegierungen hervorragende thermische Eigenschaften wie hohe thermische Leitfähigkeit und einen geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzen. Aufgrund des viel geringeren Preises wird aber vor allem versucht, speziell ferritische/martensitische Werkstoffe immer weiterzuentwickeln, um den Einsatz von kostspieligeren Nickelbasiswerkstoffen bzw. austenitischen Stählen zu minimieren. [15]–[19]

Im Wesentlichen haben sich drei unterschiedliche Legierungskonzepte herauskristallisiert, die sich vor allem im Chrom (Cr)-Gehalt (in Gewichtsprozent) unterscheiden:

- 2,25 % Cr-Stähle,
- 9 % Cr-Stähle und
- 12 % Cr-Stähle.

Eine Übersicht über die Entwicklung der ferritischen/martensitischen Werkstoffe zeigt Abbildung 1-1. Es ist sehr gut zu erkennen, dass durch das spezielle Zulegieren aber auch durch die Wegnahme von Legierungselementen erhebliche Verbesserungen in der Zeitstandfestigkeit erzielt werden können. Zurzeit befinden sich jene Werkstoffe in der Entwicklungsphase, die für eine Zeitstandfestigkeit von 150 MPa und 10^5 h bei 600 °C ausgelegt werden können.

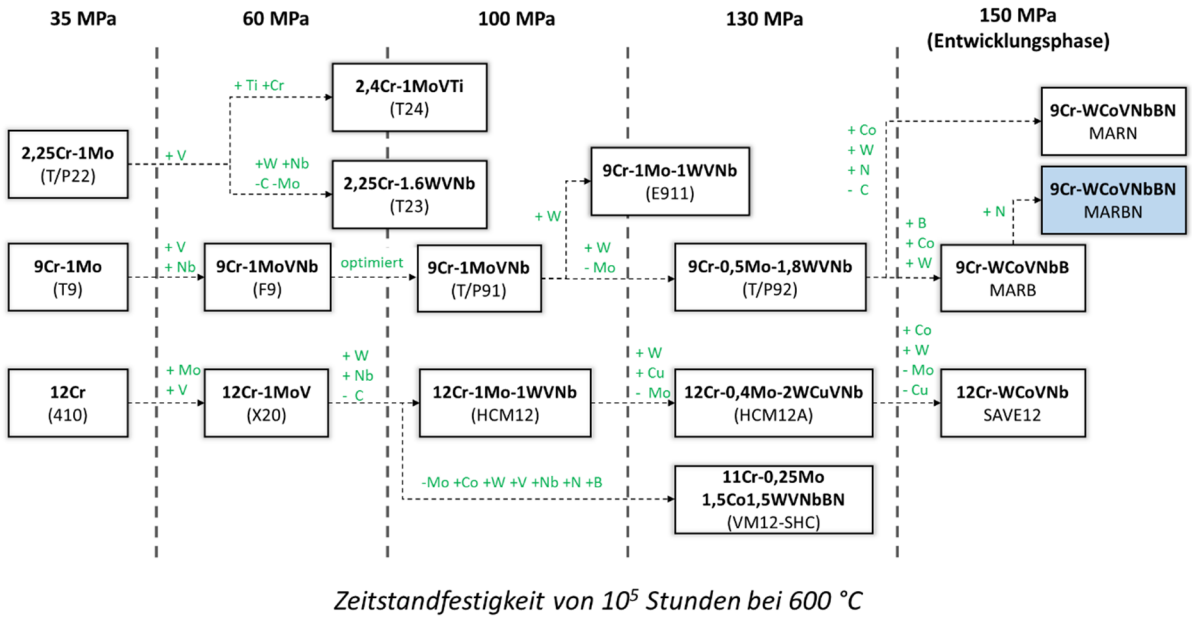


Abbildung 1-1: Entwicklung von hochwarmfesten 2,25-12 % Cr-Stählen. [15]–[19]

Der im Diagramm blau markierte Werkstoff, genannt MARBN-Stahl (MARtensitic steel strengthened with Boron and Nitrogen), wird im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Welche Werkstoffgruppe in welchem Bereich eingesetzt wird, hängt stark von der anschließenden Anwendung ab. Die kostengünstigeren 2,25 % Cr-Werkstoffe (die eine bainitische Mikrostruktur besitzen) werden in einem Temperaturbereich bis max. 550 °C eingesetzt. Um auch bei höheren Betriebstemperaturen eine akzeptable Zeitstandfestigkeit zu besitzen, wurden 9-12 % Cr-Stähle mit einer martensitischen Mikrostruktur entwickelt. [20]

Aber nicht nur die Zeitstandfestigkeit, sondern auch das Korrosionsverhalten ist ein wichtiger Faktor für die Auswahl von Werkstoffen für Hochtemperaturanwendungen in thermischen Kraftwerken. Neben der Reduktion der Rohrwandstärke kann Korrosion allerdings auch die Wärmeleitung bzw. die Wärmeabfuhr vermindern und somit die Werkstofftemperatur weiter erhöhen. Beide Mechanismen führen zu einer Reduzierung der Kriechfestigkeit und somit auch zu einer Reduzierung der Bauteillebensdauer. Aus diesem Grund werden überall dort, wo neben der Zeitstandfestigkeit zusätzlich noch eine hohe Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit erforderlich ist, 12 % Cr-Stähle eingesetzt. [21]

Zusätzlich zum Korrosionsverhalten spielen vermehrt auch die Ermüdungseigenschaften der Werkstoffe eine wichtige Rolle. Im Gegensatz zu früher hat sich aufgrund der Dynamik am Energiemarkt, des ständigen Wettbewerbs und des Strebens nach dem größtmöglichen Profit das Lastverhalten thermischer Kraftwerke geändert. Die Kraftwerke müssen neuerdings zunehmend flexibler, angepasst an den Strombedarf, betrieben werden. Die dadurch notwendigen schnellen

Anfahr- und Abfahrvorgänge bewirken eine thermomechanische Ermüdung in den Bauteilen, was in weiterer Folge ein frühzeitiges Versagen zur Folge hat. Dementsprechend muss bei der Entwicklung neuer Werkstoffe aufgrund der erforderlichen dynamischen Lastzyklen auf Werkstoffe mit sehr guten Ermüdungseigenschaften geachtet werden. [15], [21]

Neben dem Korrosions- und Ermüdungsverhalten sowie der Kriechfestigkeit des Grundwerkstoffes spielt das Schweißverhalten eine entscheidende Rolle für die Einsetzbarkeit des Werkstoffes. In einem modernen thermischen Kraftwerk können mehr als 100.000 Schweißverbindungen vorkommen, somit ist dort der Schweißprozess das mit Abstand wichtigste Fügeverfahren zum Verbinden von Bauteilkomponenten [22]. Eines der größten Probleme stellt allerdings das Zeitstandverhalten geschweißter Bauteile in Kraftwerken dar.

Bereits in den 70er-Jahren berichteten Schüller et al. [23] von Rissen im Schweißnahtbereich bei Formstücken in Heißdampfleitungen, die aus CrMo-Werkstoffen bestanden. Abbildung 1-2a zeigt die von Schüller klassifizierten Rissarten in Schweißverbindungen von Heißdampfleitungen, Abbildung 1-2b zeigt den Typ IV Bruch und einen stark geschädigten Bereich in der Wärmeeinflusszone (WEZ) einer geschweißten Probe nach dem Zeitstandversuch.

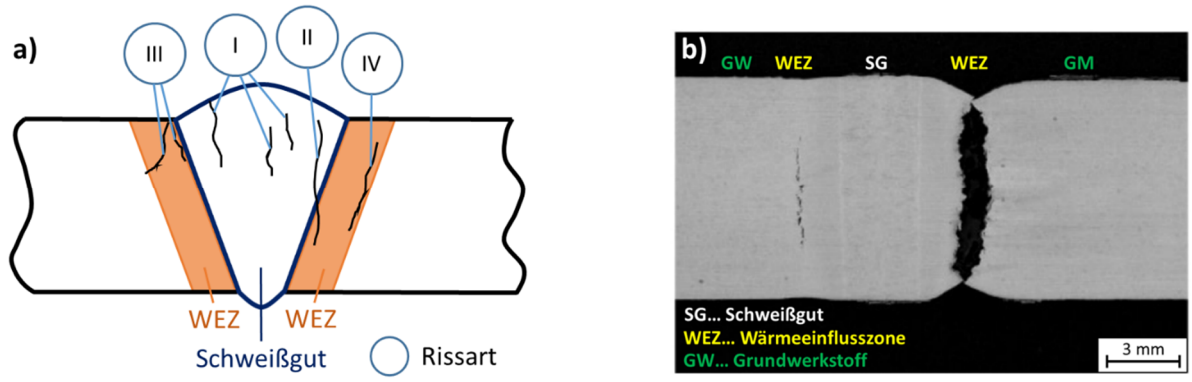


Abbildung 1-2: Einteilung der Rissarten von Schweißverbindungen in Heißdampfleitungen [23] und b) Typ IV Versagen einer Schweißverbindung eines 9 % Cr-Stahls im Zeitstandversuch [15].

Risse des Typs I und II entstehen im Schweißgut, verlaufen längs zur Schweißnaht, quer zur Schweißnaht oder vollkommen unorientiert und bleiben entweder im Schweißgut (I) oder dringen in die Wärmeeinflusszone bis hin zum Grundwerkstoff vor (II). Risse des Typs III entstehen in der Grobkornzone der WEZ und können sich in der WEZ als auch in den Grundwerkstoff hinein ausbreiten. Während Risse der Typen I-III vorwiegend auf Fehler während des Schweißens oder der Wärmenachbehandlung zurückzuführen sind, sind Fehler des Typs IV die einzige Rissart, die unabhängig vom Schmelzschweißprozess und der Wärmebehandlung nach dem Schweißen ausnahmslos erst nach langzeitiger Kriechbelastung in der Wärmeeinflusszone (WEZ) auftritt.

Deshalb stellen Risse des Typs IV im Vergleich zu den Typen I-III, besonders in Bezug auf das Langzeitverhalten von Schweißverbindungen, das größte Problem dar. So kann es vorkommen, dass die Schweißverbindungen unter bestimmten Umgebungs- und Einsatzbedingungen aufgrund des Typ IV Versagens eine Lebensdauer von nur 50 % im Vergleich zu den Grundwerkstoffen aufweisen. [17], [23], [24]

Trotz der Berichte von Schüller in den 1970er-Jahren über Risse des Typs IV in Schweißnähten von Heißdampfleitungen konzentrierte sich die Entwicklung neuer kriechbeständiger Werkstoffe ausschließlich auf das Zeitstandverhalten des Grundwerkstoffes. Die einzige Möglichkeit, Typ IV Fehler in Schweißnähten bisher entwickelter Werkstoffe (35-130 MPa Bereich in Abbildung 1-1) zu vermeiden, besteht darin, das komplette Bauteil nach dem Schweißprozess einer Vergütungswärmebehandlung zu unterziehen. Eine Vielzahl an Schweißungen erfolgt allerdings direkt vor Ort bei der Montage der Kraftwerksanlage, was es oft unmöglich macht, eine Vergütungswärmebehandlung von kompletten Bauteilen durchzuführen. [15]

In den letzten Jahren entwickelten Abe et al. [25] und Horiuchi et al. [26] allerdings ein revolutionäres Werkstoffkonzept. Neben der Erhöhung der Kriechfestigkeit des Grundwerkstoffes hat dieses Konzept vor allem das Ziel, die Feinkornzone in der Wärmeeinflusszone zu unterdrücken, um somit das Typ IV Versagen zu vermeiden [27]–[29]. Dieser sogenannte MARB-Stahl (Martensitic steel strengthened with Boron) und der daraus weiterentwickelte MARBN-Stahl, siehe Bereich Entwicklungsphase in Abbildung 1-1, basieren auf einem speziellen Legierungskonzept, welches die ursprüngliche Mikrostruktur beim Schweißprozess wiederherstellt. Sowohl Abe [30] als auch Mayr [31], der im Rahmen seiner Dissertation ebenfalls einen MARBN-Stahl entwickelte, behaupten, dass das MARBN-Konzept ein frühzeitiges Versagen der Schweißverbindungen durch Typ IV Fehler verhindern kann.

Die Motivation dieser Arbeit besteht darin, mithilfe von Langzeitkriechversuchen das Kriech- und Schädigungsverhalten von unterschiedlichen MARBN-Schweißverbindungen zu untersuchen. Dadurch soll die von Abe und Mayr getätigte Behauptung überprüft werden, ob durch das MARBN-Konzept ein frühzeitiges Versagen durch Typ IV Fehler kriechbelasteter Schweißverbindungen vermieden werden kann.

2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, das Kriechverhalten von Schweißverbindungen zweier MARBN-Werkstoffe zu untersuchen, um festzustellen, ob das MARBN-Konzept das Typ IV Versagen verhindern kann. Dazu war es erforderlich, den MARBN-Werkstoff hinsichtlich Schweißbarkeit, Kriechfestigkeit und Schädigungsverhalten zu erforschen.

Um den Einfluss des Schweißprozesses auf die Schweißbarkeit und auf das Kriechverhalten zu untersuchen, wurden, neben der Simulation der Wärmeeinflusszone, Schweißverbindungen mithilfe unterschiedlicher Schweißverfahren erzeugt:

- Wolfram-Inertgasschweißen (WIG)
- Metall-Aktivgasschweißen (MAG)
- Rührreibschweißen (FSW)
- Elektronenstrahlschweißen (EBW)

Zur Untersuchung des Einflusses des Schweißgutes auf das Kriechverhalten des MARBN-Stahls werden einerseits Schweißverbindungen ohne Zusatzwerkstoff erstellt, wie beim FSW- und EBW-Prozess, und andererseits ein Nickelbasis-Schweißstab für den WIG-Prozess sowie ein artgleicher neuentwickelter MARBN-Schweißzusatz für den MAG-Prozess verwendet.

Ein weiterer wichtiger Punkt dieser Arbeit ist es, das Schädigungsverhalten der unterschiedlichen Schweißverbindungen zu analysieren. Dazu wird neben zweidimensionalen Untersuchungsmethoden, erstmals eine dreidimensionale Schädigungsuntersuchung von kriechbelasteten Schweißverbindungen mithilfe von Synchrotron µCT durchgeführt.

Somit soll es möglich sein, das Kriech- und Schädigungsverhalten der unterschiedlichen MARBN-Schweißverbindungen zu bestimmen, um die Einsetzbarkeit des MARBN-Konzeptes für Schweißverbindungen für Hochtemperaturanwendungen in thermischen Kraftwerken beurteilen zu können.

3 Gefügeaufbau von 9-12 % Cr-Stählen und ihren Schweißverbindungen

Der Gefügeaufbau von 9-12 % Cr-Stählen spielt eine entscheidende Rolle für die Kriechfestigkeit dieser Werkstoffgruppe. Nach der konventionellen Wärmebehandlung (Härten und Anlassen) besteht das Gefüge aus angelassenem Martensit, welcher sich im metastabilen Gleichgewicht befindet. Zusätzlich erhöhen Legierungselemente, die entweder in der Matrix gelöst (Mischkristall) oder als Teilchen ausgeschieden sind, die Kriechfestigkeit. Durch hohe Temperaturen und Drücke (bis zu 650 °C und 350 bar) wird dem Werkstoff Energie zugeführt. Diese Energiezufuhr bewirkt, dass sich die metastabile Gefügestruktur während des Kriechprozesses zur stabilen Gefügestruktur entwickelt. Diese Annäherung an das thermodynamische stabile Gleichgewicht bewirkt eine Reduzierung der Kriechfestigkeit. Deshalb müssen 9-12 % Cr-Stähle festigkeitssteigernde Mechanismen besitzen, die den Prozess zum thermodynamischen Gleichgewicht hin verlangsamen, damit die Kriechfestigkeit auch bei langen Laufzeiten gegeben ist.

Grundsätzlich liegen dem Grundwerkstoff und seinen Schweißverbindungen dieselben festigkeitssteigernden Mechanismen zugrunde, allerdings entsteht durch den Schweißprozess, das heißt durch das Aufschmelzen und das Erstarren des Werkstoffes und durch die Wärmeeinbringung, eine im Vergleich zum Grundwerkstoff komplexere Mikrostruktur. Um die mikrostrukturelle Veränderung während des Schweißens und danach zu verstehen, ist es erforderlich, einen Überblick über den Gefügeaufbau und die festigkeitssteigernden Mechanismen von 9-12 % Cr-Stählen zu bekommen.

3.1 Festigkeitsmechanismen in 9-12 % Cr-Stählen

Damit 9-12 % Cr-Stähle eine optimale Kriechfestigkeit erreichen, ist es notwendig, diese Werkstoffe nach dem Abguss und der Weiterverarbeitung einer Vergütungswärmebehandlung zu unterziehen. Die Vergütungswärmebehandlung beinhaltet das Austenitisieren mit nachfolgender Abkühlung, um eine vollständige martensitische Struktur zu erzielen, und das Anlassen bei Temperaturen in der

Regel zwischen 730 und 800 °C. Um erforderliche Zähigkeitseigenschaften zu erzielen, können zusätzliche Anlassvorgänge erforderlich sein. [32], [33]

Die wirksamen festigkeitssteigernden Mechanismen in 9-12 % Cr-Stählen sind Mischkristallverfestigung, Ausscheidungsverfestigung, Kaltverfestigung sowie Korn- und Subkorngrenzenverfestigung.

3.1.1 Mischkristallverfestigung

Fremdatome bewirken eine Verzerrung des Kristallgitters, was eine Festigkeitssteigerung zur Folge hat. Die festigkeitssteigernde Wirkung hängt im Allgemeinen vom Durchmesserverhältnis zwischen Fremdatom und Atom des Wirtsgitters sowie von der Konzentration der Fremdatome ab. Bei 9-12 % Cr-Stählen wirken vor allem Molybdän (Mo) und/oder Wolfram (W) durch Bildung von Substitutionsmischkristallen, welche die Versetzungsbewegung durch den Mischkristall erschweren. [13], [34], [35]

3.1.2 Ausscheidungshärtung

Bei der Ausscheidungshärtung behindern die Ausscheidungen die Versetzungsbewegung und bewirken somit die Festigkeitssteigerung. Die Wirkung kann mit der Mischkristallverfestigung verglichen werden, allerdings wirken da nicht nur einzelne Atome, sondern größere Ansammlungen von Atomen (Teilchen) festigkeitssteigernd. Ausschlaggebende Faktoren für die Festigkeitssteigerung sind die Teilchengröße und die Verteilung der Teilchen. Die wichtigsten festigkeitssteigernden Ausscheidungen in 9-12 % Cr-Stählen sind unterschiedliche Arten von Karbiden, Karbonitriden und intermetallischen Verbindungen, die sich entweder an Korngrenzen, an Subkorngrenzen oder in der Matrix ausscheiden. Karbide sind vor allem $M_{23}C_6$, M_6C, M_7C_3, wobei M als Platzhalter für ein metallisches Element (Fe, Cr, W, Mo) steht. Karbonitride sind in 9-12 % Cr-Stählen als MX und M_2X vorhanden, wobei X als Platzhalter für Kohlenstoff- und Stickstoffatome steht. Als Laves-Phase, Fe_2(Mo, W), wird eine intermetallische Verbindung vom Typ Fe_2M in 9-12 % Cr-Stählen bezeichnet. Eine weitere wichtige Phase in 9-12 % Cr-Stählen wird als modifizierte Z-Phase (Cr(Nb,V)N) bezeichnet und tritt in der Regel erst nach längerer Kriechbelastung ab ca. 10.000 h auf. Diese Ausscheidungen wachsen auf Kosten der MX und werden aktuell als Hauptgrund für das Absinken der Kriechfestigkeit von vielen 9-12 % Cr-Stählen gesehen. [36]–[38]

3.1.3 Kaltverfestigung

Die Erhöhung der Versetzungsdichte durch Kaltverfestigung ist ein weiterer festigkeitssteigernder Mechanismus. Aufgrund der martensitischen Struktur von 9-12 % Cr-Stählen besitzen diese Werkstoffe schon eine relativ hohe Versetzungsdichte. Allerdings haben Versuche gezeigt, dass Kaltverfestigung bei höheren Temperaturen eine Erholung (Auslöschen der Versetzungen) und somit eine Entfestigung bewirken. Bei einer Festigkeitssteigerung durch Erhöhung der Versetzungsdichte steigt zwar die Kriechfestigkeit im Kurzzeit-Kriechbereich, allerdings wird dabei nicht die Langzeitfestigkeit verbessert. [39], [40]

3.1.4 Korn- und Subkorngrenzenhärtung

9-12 % Cr-Stähle besitzen aufgrund der speziellen Legierungszusammensetzung nach der Wärmebehandlung ein angelassenes, martensitisches Gefüge. Dieses Gefüge kann weiters in Martensitpakete unterteilt werden, diese wiederum können in Martensitblöcke und in weiterer Folge in die Martensitlattenstruktur mit hoher Versetzungsdichte unterteilt werden. Abbildung 3-1a zeigt schematisch den Aufbau der Martensitstruktur von 9-12 % Cr-Stählen.

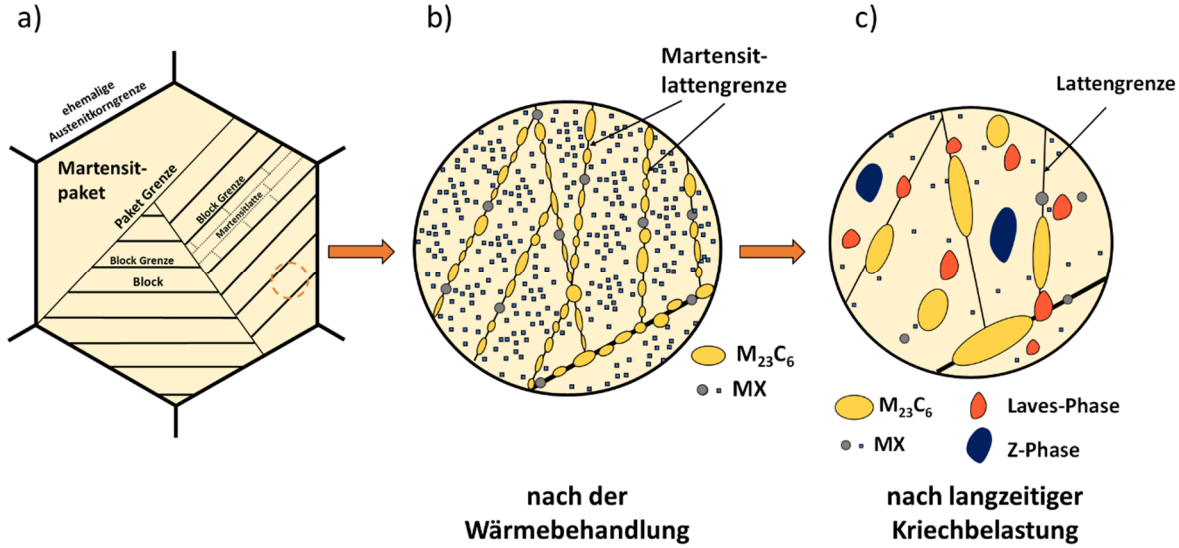


Abbildung 3-1: Aufbau der Gefügestruktur 9-12 % Cr-Stähle. [37], [41], [42]

Die Martensitlatten, -blöcke und -pakete können als Subkorngrenzen angesehen werden, welche die Versetzungsbewegung zusammen mit den ehemaligen Austenitkorngrenzen behindern und dadurch eine Festigkeitssteigerung bewirken. Gemeinsam mit den fein verteilten Ausscheidungen an Korngrenzen und Subkorngrenzen, Martensitlattengrenzen und in der Matrix ist dies die effektivste Methode zur Steigerung der Kriechfestigkeit von 9-12 % Cr-Stählen. [37], [40], [42]

Abbildung 3-1b zeigt schematisch die Ausscheidungsverteilung an Korngrenzen, Subkorngrenzen und in der Matrix nach der erfolgten, für diese Werkstoffe erforderlichen Vergütungswärmebehandlung. $M_{23}C_6$ bilden sich vorwiegend an ehemaligen Austenit- und Subkorngrenzen und besitzen nach der Vergütungswärmebehandlung eine Größe von 50-100 nm. MX-Teilchen bilden sich sowohl an den Austenit- und Subkorngrenzen als auch innerhalb des Korns und sind im Vergleich zu den $M_{23}C_6$ kleiner (20-50 nm). [36]–[38], [43]

Beim Einsatz dieser Werkstoffe z. B. in Dampfleitungen in thermischen Kraftwerken erfolgt die Zuführung von Energie in Form von Wärme und Druck. Dies bewirkt, dass sich der Werkstoff seinem thermodynamischen Gleichgewicht annähert und dass die Kriechfestigkeit im Lauf der Zeit abnimmt. Diese Abnahme erfolgt einerseits durch die Abnahme der Teilchenhärtung aufgrund der Teilchenvergröberung, was in weiterer Folge das Vergröbern der Martensitlatten- und Substruktur bewirkt, und andererseits durch die Reduzierung der Versetzungsdichte durch Erholungsvorgänge im Material. Diese Entfestigung der Mikrostruktur bewirkt die Abnahme der Kriechfestigkeit und führt so zur Bildung von Kriechporen und in der Folge zum Bauteilversagen.

Die Abnahme der Teilchenhärtung erfolgt vor allem durch die Vergröberung der Teilchen aufgrund der Ostwald-Reifung und durch die Bildung und Vergröberung von thermodynamisch stabileren Phasen, wie der modifizierten Z-Phase und der Laves-Phase. Diese neuen Ausscheidungen bilden sich aus den feinen metastabilen Teilchen (vorwiegend MX) oder direkt aus den für die Mischkristallverfestigung wichtigen gelösten Elementen wie Wolfram und Molybdän. [37], [40], [44], [45]

Abbildung 3-1c zeigt schematisch die Vergröberung der Mikrostruktur, die Veränderung der Ausscheidungsverteilung und die Bildung neuer, thermodynamisch stabilerer Phasen während der Hochtemperaturbelastung.

Untersuchungen von kriechbelasteten Proben haben gezeigt, dass sich die modifizierte Z-Phase Cr(Nb,V)N nach einigen 1.000 Stunden bildet und in weiterer Folge sehr stark vergröbert. [37], [46]–[48]

Sowohl der Bildungszeitpunkt als auch die Größe und Verteilung dieser Phase hängt im Wesentlichen von der Einsatztemperatur und dem Chromanteil im Werkstoff ab [49]. Der Einfluss der modifizierten Z-Phase auf das Kriechverhalten von 9-12 % Cr-Stählen konnte auch durch Ausscheidungssimulationen mithilfe der Software MatCalc [50]–[52] nachgewiesen werden. Durch die Implementierung des Backstress-Konzeptes in MatCalc konnte der Einfluss von Größe und Verteilung von Teilchen auf die Kriechfestigkeit, in Abhängigkeit von Einsatztemperatur und

Einsatzzeit, simuliert werden [32], [38]. Abbildung 3-2 zeigt den Zusammenhang zwischen der Veränderung der Teilchenpopulationen und dem Kriechverhalten eines 9-12 % Cr-Stahls. Die Simulation ergibt, dass durch die Bildung und Vergröberung der modifizierten Z-Phase die MX-Teilchen (VN-Teilchen) aufgelöst werden, womit die Festigkeit durch Ausscheidungshärtung rapide absinkt. Dieses Absinken korreliert mit dem Abfall der Kriechfestigkeit bei den geprüften Proben.

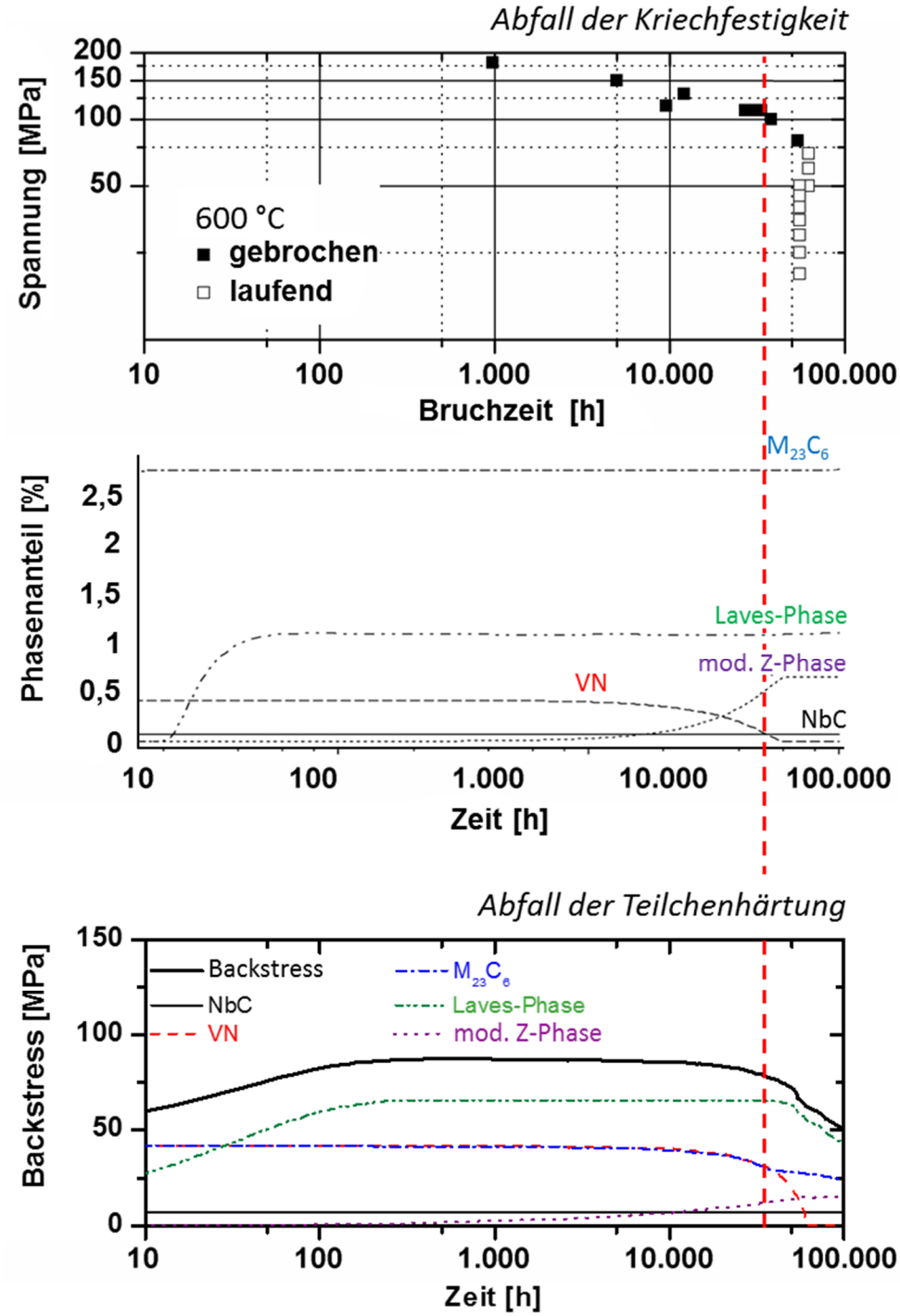


Abbildung 3-2: Zusammenhang zwischen Zeitstandversuchen und dem mit MatCalc berechneten Backstress eines 9-12 % Cr-Stahls. [53]

Es sei erwähnt, dass in den bisherigen Simulationen nur der festigkeitssteigernde/minimierende Anteil der Teilchenhärtung berücksichtigt wurde. Aufgrund der Wärmeeinbringung und der dadurch hervorgerufenen Gefügeveränderung war es bis dato nicht möglich, Kriechfestigkeitsberechnungen für Schweißverbindungen durchzuführen. Aktuelle Forschungsvorhaben richten sich danach, weiter festigkeitssteigernde Mechanismen wie den Verlauf der Versetzungsdichte während des Kriechens und den Einfluss der Kornsubstruktur zu implementieren, damit man in Zukunft eine Vorhersage über die Gefügeentwicklung nicht nur für den Grundwerkstoff, sondern auch für Schweißverbindungen treffen kann.

3.2 Gefügeveränderung während des Schweißens

Der Gefügeaufbau und die damit verbundenen festigkeitssteigernden Mechanismen von 9-12 % Cr-Werkstoffen wurden bereits in Kapitel 3.1 erläutert. Dieses optimale Gefüge in Bezug auf das Kriechverhalten wird einerseits aufgrund des Aufschmelzens während des Schweißens komplett zerstört und neu gebildet (Schweißgut), andererseits aber auch durch die reine Wärmeeinbringung komplett verändert (Wärmeeinflusszone). Abbildung 3-3 zeigt schematisch die Vorgänge in der WEZ während des Schweißprozesses in Abhängigkeit von der erreichten Spitzentemperatur. [54], [55]

Vor allem die durch den Schweißprozess entstandene WEZ ist komplex aufgebaut und spielt in Bezug auf die Kriechfestigkeit eine entscheidende Rolle bei Schweißverbindungen. Die entstehende Mikrostruktur hängt sehr stark von der Wärmeeinbringung durch den Schweißprozess und in weiterer Folge vom entstehenden thermischen Feld, vom Lagenaufbau, aber auch vom Phasenumwandlungsverhalten des Werkstoffes ab. [54], [55]

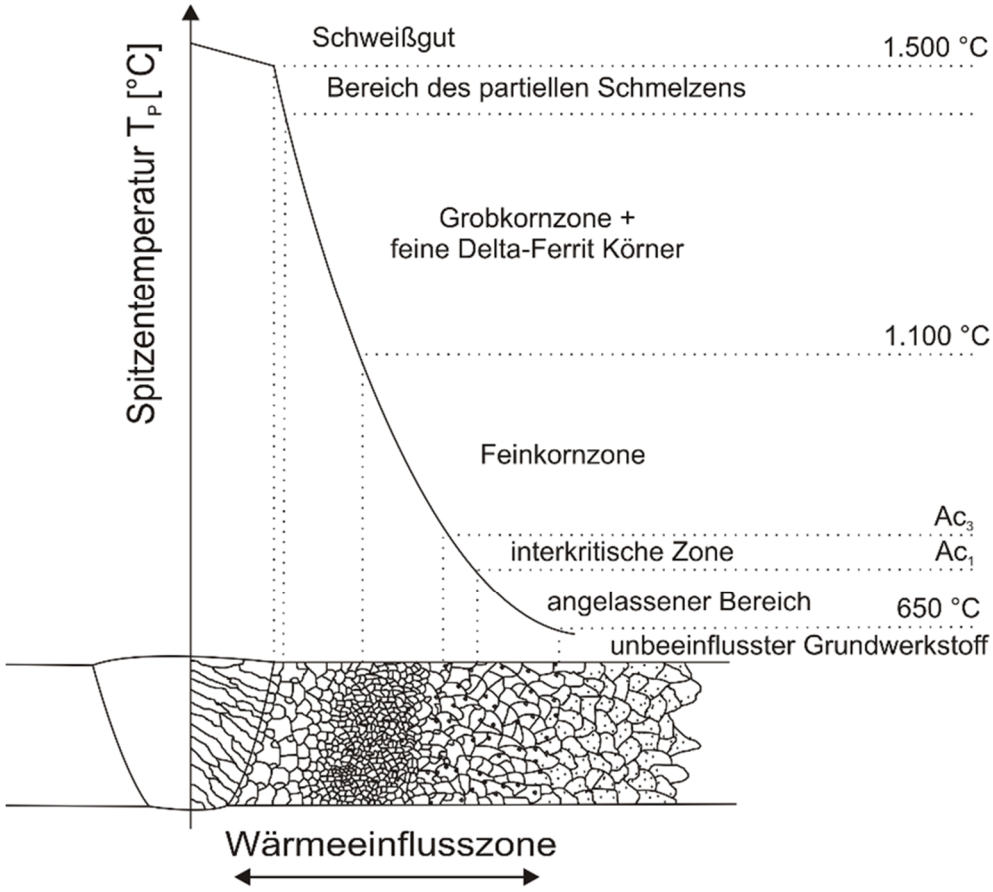


Abbildung 3-3: Gefügeveränderung in der WEZ eines 9 % Cr-Stahls aufgrund des Schweißprozesses in Abhängigkeit von der Spitzentemperatur. [56]

3.2.1 Schweißgut

In dieser Zone wird sowohl der Grundwerkstoff als auch ein in den meisten Fällen verwendeter Zusatzwerkstoff aufgeschmolzen. Durch die rasche Wärmeeinbringung und Abkühlung entsteht ein Gussgefüge, welches einem stark gerichteten Stengelgefüge mit anisotropem Verhalten entspricht. Die Kriechfestigkeit in diesem Bereich hängt neben dem Grundwerkstoff im Wesentlichen vom Schweißprozess, von den Prozessparametern, der Bauteilgeometrie und dem Schweißzusatzwerkstoff ab. [17], [55], [57]

Zwischen dem komplett aufgeschmolzenen Bereich (Schweißgut) und dem nicht aufgeschmolzenen Bereich liegt die partiell aufgeschmolzene Zone. Die Spitzentemperatur liegt hier zwischen Solidus- und Liquidustemperatur.

3.2.2 Grobkornzone

Die Grobkornzone in der WEZ entsteht direkt neben der Fusionslinie, wo Spitzentemperaturen weit über dem oberen kritischen Umwandlungspunkt (Ac_3) erreicht werden. Somit kommt es während des Schweißvorganges zur Umwandlung von Martensit zu Austenit. Durch die hohen Temperaturen lösen sich alle Ausscheidungen im Gefüge auf, dadurch kommt es zum Kornwachstum und zur Ausbildung der Grobkornzone. Durch die Abkühlung wandelt sich der Austenit wieder in Martensit um. In 9-12 % Cr-Stählen besteht außerdem die Möglichkeit, dass sich in Bereichen nahe der Fusionslinie feine Delta-Ferrit (δ-Ferrit)-Körner bilden [55]. Diese δ-Ferrit-Körner behindern nicht nur das Wachstum von Austenitkörnern während des Schweißprozesses, sondern sie besitzen im Vergleich zur martensitischen Struktur auch eine weitaus geringere Kriechfestigkeit und Zähigkeit. [17], [55]

3.2.3 Feinkornzone

Die Feinkornzone in der WEZ entsteht in einem gewissen Abstand von der Fusionslinie bei niedriger Spitzentemperatur, aber noch immer knapp oberhalb von Ac_3. In dieser Zone wandelt sich zwar wieder der gesamte Martensit in Austenit um, allerdings sind hier die Zeit und die Treibkraft für das Kornwachstum zu gering. In diesem Temperaturbereich lösen sich, aufgrund der niedrigeren Temperatur und kurzen Zeit, auch nicht mehr alle Ausscheidungen auf, was bedeutet, dass diese ungelösten Ausscheidungen zusätzlich das Kornwachstum in dieser Zone behindern. Es kommt zur Bildung eines feinkörnigen Austenits, der in weiterer Folge bei der Abkühlung zu Martensit umklappt. [17], [55]

3.2.4 Interkritische Zone

Bei Spitzentemperaturen zwischen Ac_3 und Ac_1 erfolgt zwischen Martensit und Austenit keine vollkommene Phasenumwandlung mehr, sondern nur noch eine partielle Bildung von Austenit, vorwiegend an ehemaligen Austenitkorngrenzen und Martensitlattengrenzen. Der verbleibende Martensit, der nicht umgewandelt wird, erfährt eine Anlassbehandlung. Der neu gebildete Austenit klappt beim Abkühlen zu neuem Martensit um. [17], [55]

3.2.5 Angelassene Zone

Unter der Ac_1-Temperatur erfolgt zwar keine Phasenumwandlung mehr, allerdings wird aufgrund der Temperaturbelastung die martensitische Struktur angelassen. Durch diesen Anlassprozess erfolgt eine Erholung des martensitischen Gefüges, womit es zu einer Verringerung der

Versetzungsdichte kommt, was eine Abnahme der Härte zur Folge hat. Zusätzlich kann es in diesem Temperaturbereich zur Vergröberung der Ausscheidungen kommen. [17], [55]

Nach dem Schweißprozess erfolgt eine Wärmenachbehandlung der komplexen Gefügestruktur, um einerseits den neu entstandenen Martensit anzulassen – um somit ein Vergütungsgefüge zu erzeugen – und andererseits, um die durch den Schweißprozess hervorgerufenen Eigenspannungen zu reduzieren [58].

Um fehlerfreie Schweißverbindungen zu erzielen, die noch dazu die notwendigen Kriecheigenschaften besitzen, benötigt das Schweißen von 9-12 % Cr-Stählen eine spezielle Aufmerksamkeit hinsichtlich der Wärmeführung. Wird allerdings die Schweißanweisung befolgt – wie durch Vorwärmen des Bauteils, Einhaltung der max. Zwischenlagentemperatur und Wärmenachbehandlung der Schweißverbindung –, ist es möglich, fehlerfreie Schweißverbindungen mit sehr guten mechanischen Eigenschaften zu erzeugen. [59]

Das entstandene Gefüge nach dem Schweißen und die daraus abgeleiteten Eigenschaften hängen mitunter sehr stark vom verwendeten Schweißprozess und der damit verbundenen Wärmeeinbringung ab, aber auch Schweißnahtform, Lagenaufbau, Bauteildicke und Bauteilgeometrie beeinflussen das Schweißverhalten und die damit verbundenen Gefügeeigenschaften. Bei Mehrlagenschweißungen werden die darunterliegenden Schweißlagen beim Schweißen der darauffolgenden Lage angelassen oder sogar wieder umgewandelt. Das bedeutet, dass neben der eigentlichen Wärmeeinflusszone einer Schweißverbindung zusätzlich viele Wärmeeinflusszonen im Schweißgut vorhanden sind. [31]

Abhängig von der Anzahl der Lagen, der Orientierung zueinander und der Größe der Wärmeeinflusszonen im Schweißgut kann es zu Typ I Versagen, also zum Versagen in der Schweißnaht während des Einsatzes, kommen. [60]

4 Typ IV Versagen in 9-12 % Cr-Stählen

Wie in der Einleitung erwähnt, haben Schüller et al. [23] in den 1970er-Jahren Fehler in Heißdampfleitungen kategorisiert und eingeteilt. Das Erscheinungsbild des Typ IV Versagens ist durch eine starke Kriechporenbildung in der Feinkornzone der WEZ gekennzeichnet. [23]

Um das Verhalten von Schweißverbindungen im Einsatz zu simulieren, werden im Allgemeinen einachsige Zeitstandversuche bei unterschiedlichen Temperaturen und Spannungen durchgeführt. Diese genormten Versuche geben Aufschluss über die Kriechfestigkeit und das Schädigungsverhalten von Schweißverbindungen. Grundsätzlich können Schweißverbindungen unter Kriechbelastung entweder im Schweißgut an sich, im Grundwerkstoff oder in der Wärmeeinflusszone brechen. Die Tatsache, dass das Schweißgut in Bezug auf die Kriechfestigkeit die Mindestanforderungen der Grundwerkstoffnorm erfüllen muss, führt dazu, dass im Normalfall entweder Fehler im Grundwerkstoff oder in der WEZ entstehen.

Zeitstanduntersuchungen an Schweißverbindungen [24], [61], [62] zeigten, dass bei höheren Spannungen und niedrigeren Temperaturen Brüche eher im Grundwerkstoff oder Schweißgut entstehen. Wenn allerdings die Spannung reduziert und die Temperatur erhöht wird, kommt es zu Typ IV Fehlern in der WEZ. Abbildung 4-1 zeigt eine schematische Darstellung des Kriechverhaltens von Schweißverbindungen in Abhängigkeit von der Spannung bei einer konstanten Temperatur. Ab einer gewissen Grenzspannung wechselt das Bruchversagen von Grundwerkstoffbrüchen zu Typ IV Brüchen. Je weiter die Spannung reduziert wird, desto größer wird der Unterschied zwischen der Lebensdauer des Grundwerkstoffes (Schweißgut) und der Lebensdauer der Schweißverbindungen [15].

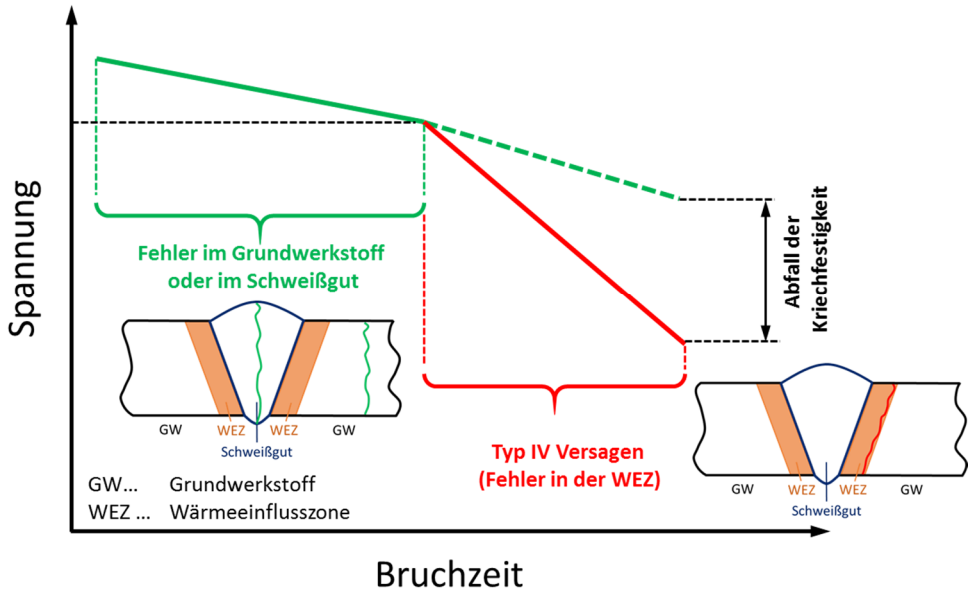


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung des Bruchverhaltens von Schweißverbindungen in Abhängigkeit von der Spannung bei konstanter Temperatur. [15]

Wie stark die Lebensdauer von kriechbelasteten Schweißverbindungen im Vergleich zum Grundwerkstoff abnehmen kann, zeigt Abbildung 4-2. Betrachtet man die Lebensdauer bei einer Spannung von 70 MPa, dann erkennt man, dass die Schweißverbindung schon nach ca. 7.000 h versagt, wohingegen der Grundwerkstoff eine Lebensdauer von 50.000 h aufweist. [63], [64]

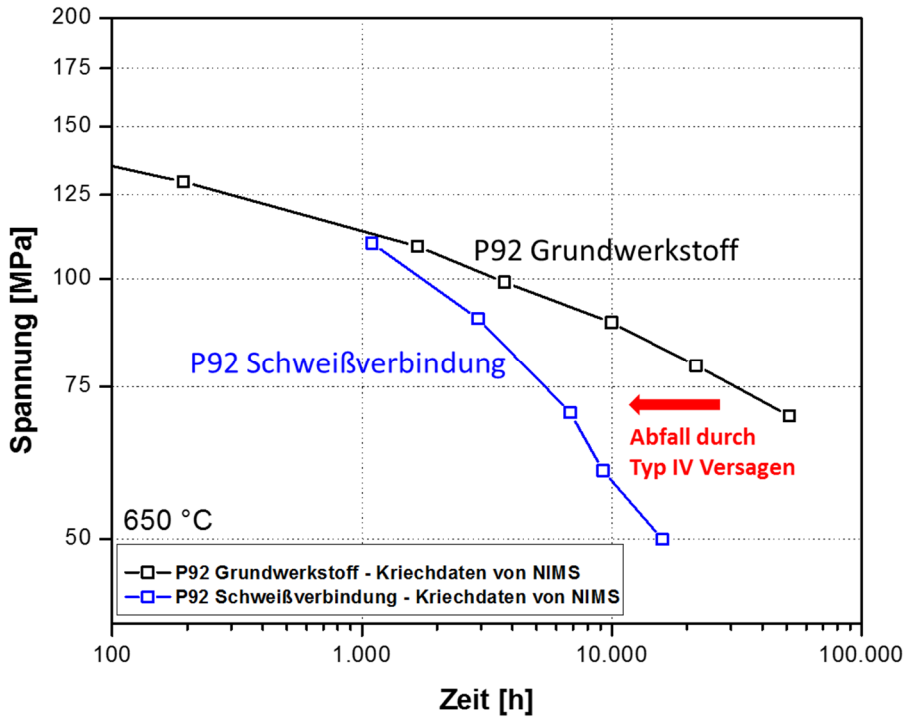


Abbildung 4-2: Abfall der Kriechfestigkeit von geschweißten P92-Proben im Vergleich zu den Grundwerkstoffwerten bei unterschiedlichen Spannungen und einer Prüftemperatur von 650 °C. [63], [64]

Ab welcher Spannung, Temperatur und Zeit sich der Abfall der Kriechfestigkeit im Vergleich zum Grundwerkstoff einstellt, kann nicht genau definiert werden, da dieser Wert in erster Linie vom Werkstoff abhängig ist. Francis et al. [62] verglichen veröffentlichte Kriechdaten geschweißter 9-12 % Cr-Stähle miteinander und kamen zur Schlussfolgerung, dass bei Spannungen unter 100 MPa vorwiegend ein Typ IV Versagen auftritt.

Um den Abfall der Kriechfestigkeit im Vergleich zum Grundwerkstoff auch in den Werkstoffstandards und in den Spezifikationen zu berücksichtigen, wurden Faktoren wie der **W**eld **S**trength **F**actor (WSF) und der Weld **S**trength **R**eduction **F**actor (SRF) eingeführt [65]. Der WSF beschreibt das Verhältnis zwischen der Kriechfestigkeit der Schweißverbindung ($R_{u(W)}$) und der des Grundwerkstoffes (R_u) bei einer bestimmten Temperatur (T) und Zeit (t). Der SRF beschreibt den Abfall der Kriechfestigkeit zwischen Grundwerkstoff und Schweißverbindung. [15], [65]

$$WSF(t,T) = \frac{R_{u(W)/t/T}}{R_{u/t/T}} \qquad SRF(t,T) = \frac{R_{u/t/T} - R_{u(W)/t/T}}{R_{u/t/T}}$$

Als Beispiel wird im AD2000-Merkblatt B0 (Berechnung von Druckbehältern) [66] angeführt, dass vollbeanspruchte Schweißverbindungen, die mithilfe der Zeitstandfestigkeit bemessen werden, mit einem um 20 % herabgesetzten Festigkeitskennwert des Grundwerkstoffes zu berechnen sind. Dieser WSF-Wert von 0,8 dient zurzeit als Auslegungskenngröße für Schweißverbindungen von Bauteilen unter Kriechbelastung. [66]

Wenn man sich allerdings die Kriechkurven zwischen Schweißverbindung und Grundwerkstoff ansieht, so erkennt man, dass der Kriechfestigkeitsabfall keineswegs konstant, sondern, wie bereits beschrieben, von Temperatur, Werkstofftyp und Spannung abhängig ist. Die Annahme eines konstanten WSF kann somit vor allem dazu führen, dass der Abfall der Kriechfestigkeit von Schweißverbindungen bei niedrigen Spannungen, durch den WSF, viel zu gering bewertet wird. Deshalb ist es wichtig, einerseits zu verstehen, warum das Typ IV Versagen in der Feinkornzone der WEZ entsteht und deshalb der Abfall bei Schweißverbindungen auftritt, andererseits gilt es, Lösungen zu entwickeln, um das Typ IV Versagen zu reduzieren bzw. um Schweißverbindungen zu erzeugen, die ähnliche Kriechfestigkeitswerte aufweisen wie der Grundwerkstoff.

4.1 Ursache und Mechanismen des Typ IV Versagens

Aufgrund des speziell bei langen Laufzeiten drastischen Abfalls der Kriechfestigkeit durch das Typ IV Versagen wurden vermehrt Anstrengungen unternommen, die Ursachen und Mechanismen, die hinter dem Versagen stecken, genauer zu erforschen.

Die generelle Annahme, dass die Entstehung einer weichen Zone durch den Schweißprozess den Grund für den Abfall der Kriechfestigkeit von Schweißverbindungen bei längeren Laufzeiten darstellt, konnte durch thermische Simulationen der WEZ widerlegt werden. Dabei wurden WEZ-Simulationen von Proben eines 9-12 % Cr-Stahls (P122) in einem Temperaturbereich zwischen 800-1.000 °C durchgeführt. Die Kriechversuche zeigten, dass die niedrigste Kriechfestigkeit in Bereichen knapp oberhalb von Ac_3 liegt, also in der Feinkornzone der WEZ (siehe Abbildung 4-3), wohingegen die weiche Zone – bezogen auf die Härte – im Bereich um Ac_1 liegt. Die Härte in der WEZ liefert somit keinen Aufschluss über das Kriechverhalten von Schweißverbindungen in 9-12 % Cr-Stählen. [17], [61], [67], [68]

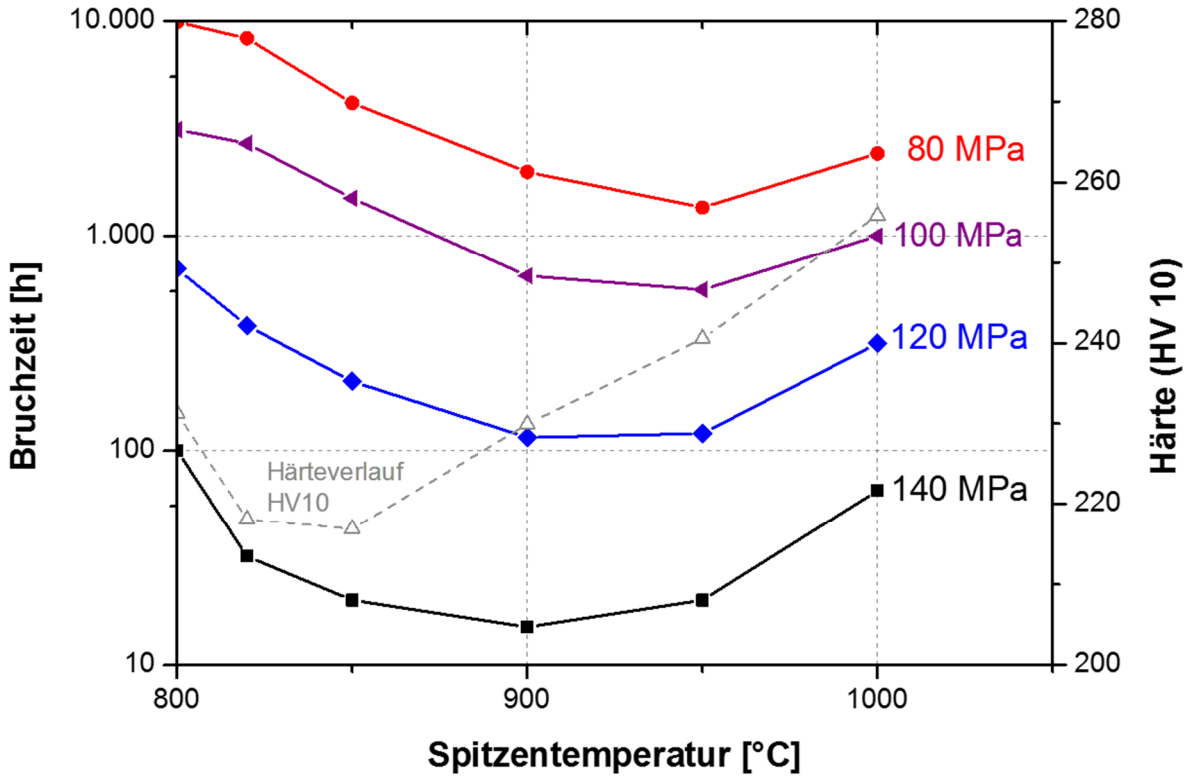


Abbildung 4-3: Bruchzeitverhalten von kriechbelasteten WEZ simulierten Proben eines P122 bei 650 °C abhängig von unterschiedlichen Spitzentemperaturen; Gegenüberstellung der Härteverläufe (bei Raumtemperatur). [68]

Hauptverantwortlich für das Typ IV Versagen in der Feinkornzone der WEZ sind vielmehr folgende drei Faktoren:

- verminderte Korngröße in der Feinkornzone der WEZ,
- Spannungsverteilung in der WEZ und
- Vergröberung der Ausscheidungen in der Feinkornzone.

4.1.1 Verminderte Korngröße in der Feinkornzone der WEZ

Die Bildung einer Feinkornzone während des Schweißprozesses führt, aufgrund der größeren Anzahl an Korngrenzen, zu einer erhöhten Diffusion in dieser Zone, was in weiterer Folge zu einer Erhöhung der Kriechrate führt. Tsukamoto et al. [69] untersuchten dabei den Einfluss der Korngröße auf das Typ IV Verhalten eines 9-12 % Cr-Stahls. Es wurde das Kriechverhalten zweier unterschiedlicher Feinkornzonen, die durch WEZ Simulationen hergestellt wurden, überprüft. Beide Gefügestrukturen wiesen dieselbe Korngröße auf. Eine Feinkornzone entsprach der einer Realschweißung. Die zweite Feinkornzone wurde so erzeugt, dass die Ausscheidungsverteilung im Korn und an den Korngrenzen der des Grundwerkstoffes entspricht, siehe Abbildung 4-4. Kriechversuche belegen, dass die simulierte Feinkornzone, mit der Ausscheidungsverteilung des Grundwerkstoffes, ein deutlich besseres Kriechverhalten aufweist als die Feinkornzone, die der Realschweißung entspricht. Daraus kann man schließen, dass feines Korn allein nicht die Ursache für das drastische Absinken der Kriechfestigkeit in der Feinkornzone von Schweißverbindungen sein kann. [69]

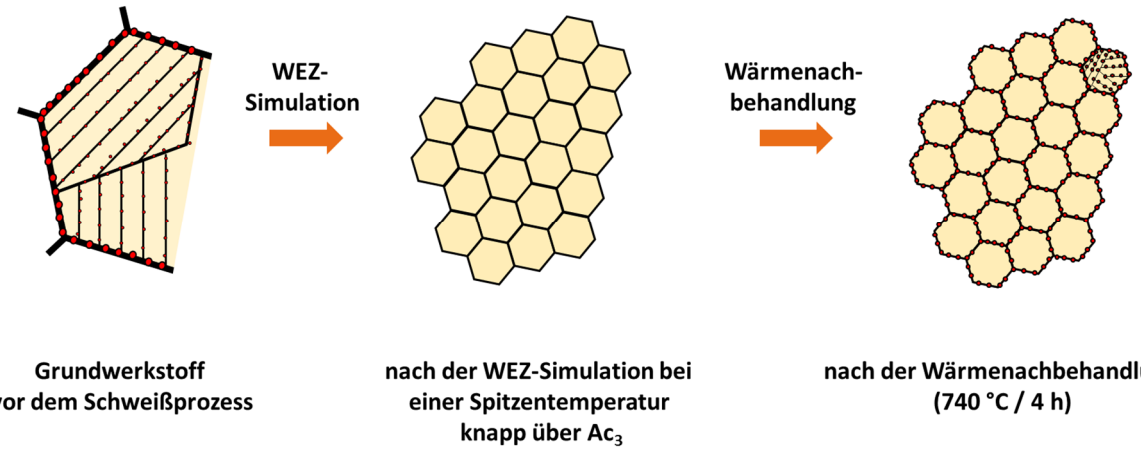


Abbildung 4-4: Schematische Darstellung der Mikrostrukturveränderung einer WEZ simulierten Probe eines P92 bei einer Spitzentemperatur knapp über Ac_3. [69]

4.1.2 Spannungsverteilung in der Schweißverbindung

Aufgrund der unterschiedlichen Mikrostrukturen in einer Schweißverbindung kommt es wegen der verschiedenen Festigkeiten der einzelnen Zonen (Grundwerkstoff, Wärmeeinflusszone und Schweißgut) zu einer komplexen Spannungsverteilung. Vor allem die unterschiedliche Mikrostruktur in der WEZ und die damit verbundenen unterschiedlichen Kriecheigenschaften bewirken eine Spannungskonzentration in dieser Zone. Der Unterschied in der Kriechfestigkeit der einzelnen Zonen in der WEZ bewirkt eine Stützwirkung jener Gebiete, die eine geringere Festigkeit aufweisen, womit es zu einer mehrachsigen Belastung kommt. [17]

Albert et al. [70] und Li et al. [71] berichteten, dass der mehrachsige Spannungszustand in der Feinkornzone der Grund für die raschere Kriechporenbildung in dieser Zone ist. Li et al. [71] simulierten das Kriechverhalten einer Schweißverbindung eines 9-12 % Cr-Stahls. Die Ergebnisse der Simulationen zeigten, dass die höchsten Spannungen in der Feinkornzone der WEZ entstanden sind, womit sich die Dehnung schon im frühen Stadium lokal in der Feinkornzone konzentrierte, was zur Nukleation und zum Wachstum von Kriechporen führte.

Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen Sawada et al. [72], die den Einfluss der Mehrachsigkeit des Spannungszustandes auf die Kriechporenbildung in einer Schweißverbindung eines 9-12 % Cr-Stahlrohres simulierten. Sie zeigten, dass die Feinkornzone, genauer gesagt die Feinkornzone in der Mitte des Rohres, jene Zone ist, bei der die größte mehrachsige Beanspruchung auftritt. Experimentelle Untersuchungen des kriechbelasteten Rohres zeigten, dass die größte Schädigung in der Mitte des Rohres in der Feinkornzone der WEZ aufgetreten ist – dies stimmte somit exakt mit der Simulation der Spannungsverteilung überein. Zusätzlich wurde berichtet, dass die Vergröberung der $M_{23}C_6$-Teilchen überall in der Feinkornzone konstant war, somit konnte der Einfluss des mehrachsigen Spannungszustandes auf die Vergröberung der $M_{23}C_6$ nicht nachgewiesen werden. Auffallend war allerdings, dass der Anteil der modifizierten Z-Phase, bei langen Laufzeiten, in der Rohrmitte der Feinkornzone am höchsten war, was darauf hindeuten könnte, dass der Spannungszustand die Bildung der modifizierten Z-Phase beschleunigt. [72]

Ob und wie stark die modifizierte Z-Phase das Kriechverhalten von Schweißverbindungen beeinflusst und ob die Bildung sowie die Vergröberung dieser Phase einen Einfluss auf das Typ IV Verhalten haben, kann aus momentaner Sicht nicht beantwortet werden.

Neben dem Spannungszustand hat allerdings auch die lokale Dehnung bzw. die Verformung Einfluss auf die Kriechfestigkeit der schwächsten Zone während des Kriechprozesses. Diese lokale Dehnung

hängt aber von der bereits erwähnten Stützwirkung der umgebenden Zonen, die eine höhere Kriechfestigkeit besitzen, ab. [71]

Um den Einfluss der Stützwirkung in der WEZ zu überprüfen, untersuchten Abe und Tabuchi [61] das Kriechverhalten zwischen WEZ simulierten Proben (im Bereich um Ac_3) und realen Schweißverbindungen. Durch die WEZ-Simulation wurde ein homogenes Gefüge erzeugt, das dem Gefüge in der Feinkornzone der WEZ entspricht. Im Vergleich zu realen geschweißten Proben ist die Stützwirkung in den simulierten Proben aufgrund des homogenen Gefüges sehr gering. Die Kriechversuche zeigten, dass die WEZ simulierten Proben im Vergleich zu den Schweißverbindungen früher versagten – siehe Abbildung 4-5. Daraus kann geschlossen werden, dass sich die durch den Festigkeitsunterschied entstandene Stützwirkung positiv auf die Kriechfestigkeit auswirkt. Durch Erhöhung der Stützwirkung, das heißt durch die Reduzierung der Breite der WEZ, aber auch durch die Reduzierung des Flankenwinkels kann somit eine Erhöhung der Kriechfestigkeit von Schweißverbindungen erzielt werden. Dies wurde experimentell nachgewiesen. [61]

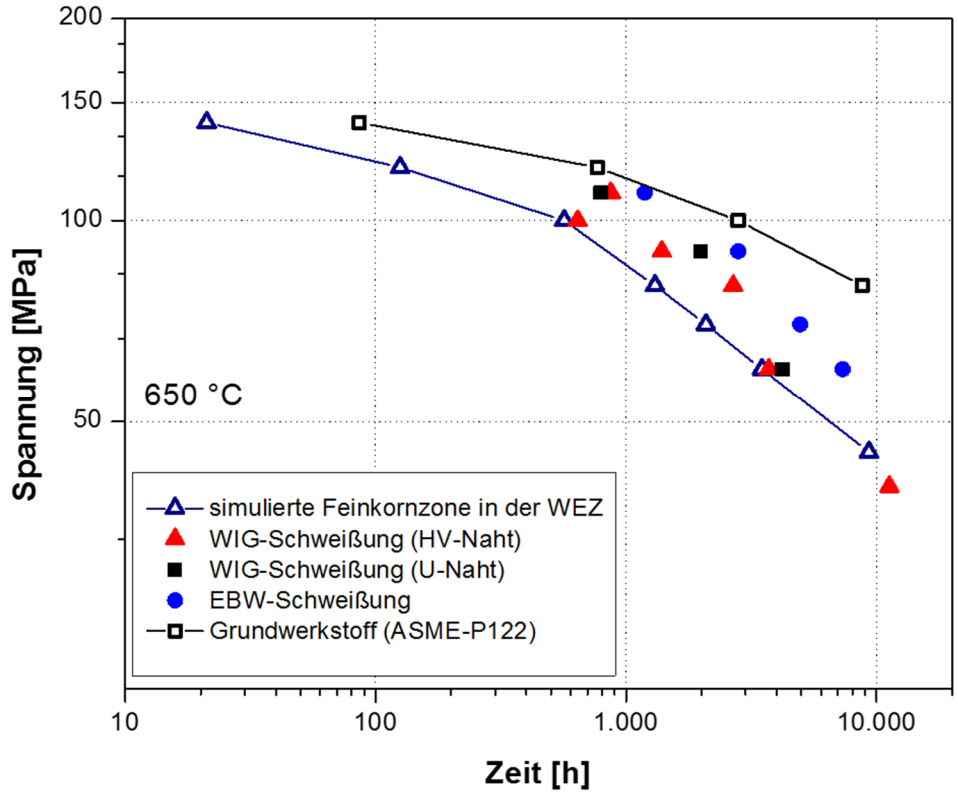


Abbildung 4-5: Typ IV Versagen für unterschiedliche Schweißverbindungen eines P122 bei 650 °C. [61]

Abbildung 4-5 zeigt, dass die Elektronenstrahl-Schweißverbindungen (EBW-Schweißverbindungen) durch die schmale WEZ und die dementsprechend hohe Stützwirkung die besten Kriechfestigkeitswerte aufweisen. Des Weiteren zeigt Abbildung 4-5 den Einfluss der Nahtform auf

das Kriechverhalten. Nahtformen mit steilerem Flankenwinkel zeigen tendenziell ein besseres Kriechverhalten.

Allerdings bewirkt die Erhöhung der Stützwirkung einen Anstieg der Spannungen in der WEZ. Dies würde bedeuten, dass sich dadurch die Kriechfestigkeit wieder reduzieren müsste. Numerische Simulationen von Li et al. [71] zeigten, dass sich durch die verstärkte Stützwirkung die Spannungsmaxima hin zur angrenzenden Grobkornzone verschieben, was bedeuten könnte, dass die Spannungsmaxima nicht mehr rein in der Feinkornzone vorhanden sind, womit diese Zone nicht stärker belastet wird.

Unabhängig vom Schweißprozess und der Nahtform zeigen alle in Abbildung 4-5 dargestellten Schweißverbindungen bei langen Laufzeiten ein Typ IV Versagen. Daraus ist ersichtlich, dass die Nahtform und der Schweißprozess zwar Einfluss auf die Kriechfestigkeit der Schweißverbindung haben, dass sie aber das Typ IV Verhalten nicht verhindern können.

Kimmins und Smith [73] untersuchten mithilfe von Finite-Elemente-Simulationen das Typ IV Versagen in Schweißverbindungen. Sie zeigten, dass die Stützwirkung in der Feinkornzone der WEZ während des Kriechvorganges aufgrund von Korngrenzengleiten abnimmt. Speziell bei niedrigen Spannungen sind Korngrenzen schlechter gegen das Abgleiten resistent, womit sich diese Reduzierung der Stützwirkung bei langen Laufzeiten negativ auf das Kriechverhalten auswirkt und somit teilweise zum Typ IV Versagen beiträgt.

Zusätzliche Untersuchungen über das Spannungs- und Dehnungsverhalten von Schweißverbindungen unter Kriechbelastung sind notwendig, um den genauen Einfluss auf das Kriechverhalten erklären zu können.

4.1.3 Vergröberung der Ausscheidungen in der Feinkornzone

Größe und Verteilung von Ausscheidungen, in weiterer Folge die Vergröberung der Ausscheidungen, wirken sich auch auf das Kriechverhalten von Schweißverbindungen aus. Sowohl die Vergröberung der $M_{23}C_6$ [74]–[76] als auch die Bildung und die Vergröberung der Laves-Phase [77]–[80] bewirken ein Absinken der Kriechfestigkeit in der WEZ von Schweißverbindungen. Unter Gleichgewichtsbedingungen würden die $M_{23}C_6$ beim Aufheizen auf Ac_3 (Bereich der Feinkornzone) aufgelöst werden. Aufgrund des schnellen Aufheiz- und Abkühlvorganges lösen sich allerdings nicht alle $M_{23}C_6$ während des Schweißprozesses auf. Diese ungelösten Karbide vergröbern während der anschließenden Wärmenachbehandlung. Falls ausschließlich die Vergröberung der Ausscheidungen der Grund für das Typ IV Versagen ist, müssten sich die Kriechporen vermehrt an den groben

Ausscheidungen bilden. Tsukamoto et al. [69] berichteten allerdings, dass sich die Kriechporen verstärkt an den Korngrenzen der Feinkornzone bilden und nicht ausschließlich an den groben Ausscheidungen. Somit kann die Vergröberung der Ausscheidungen nicht allein ausschlaggebend für das Typ IV Versagen sein.

4.1.4 Mechanismus des Typ IV Versagens

Der Grund für das Typ IV Versagen ist ein Zusammenspiel der in 4.1.1-4.1.3 beschriebenen Mechanismen. Vor allem das Zusammenwirken zwischen Phasenumwandlung und Ausscheidungsverhalten in der Feinkornzone gilt nach neuesten Untersuchungen als Grund für den Abfall der Kriechfestigkeit von Schweißverbindungen [69], [81], [82]. Den Hintergrund zur Entstehung dieses Abfalls zeigt Abbildung 4-6. Durch das Erwärmen des Grundwerkstoffes über Ac_3 während des Schweißprozesses kommt es zur Bildung feiner Austenitkörner. Die meisten $M_{23}C_6$ werden aufgrund der hohen Temperatur aufgelöst, allerdings reicht die Zeit wegen der sehr kurzen Temperatureinwirkung nicht dafür aus, dass sich die gelösten Elemente (vor allem Cr und C) wieder homogen im Korn verteilen. Durch die nachfolgende Wärmenachbehandlung werden die $M_{23}C_6$ wieder gebildet – und zwar genau an den alten ehemaligen Austenitkorngrenzen. Zusätzlich werden die Ausscheidungen, die während des Schweißprozesses nicht aufgelöst werden, bei der Wärmenachbehandlung stark vergröbert. [69], [76], [81]

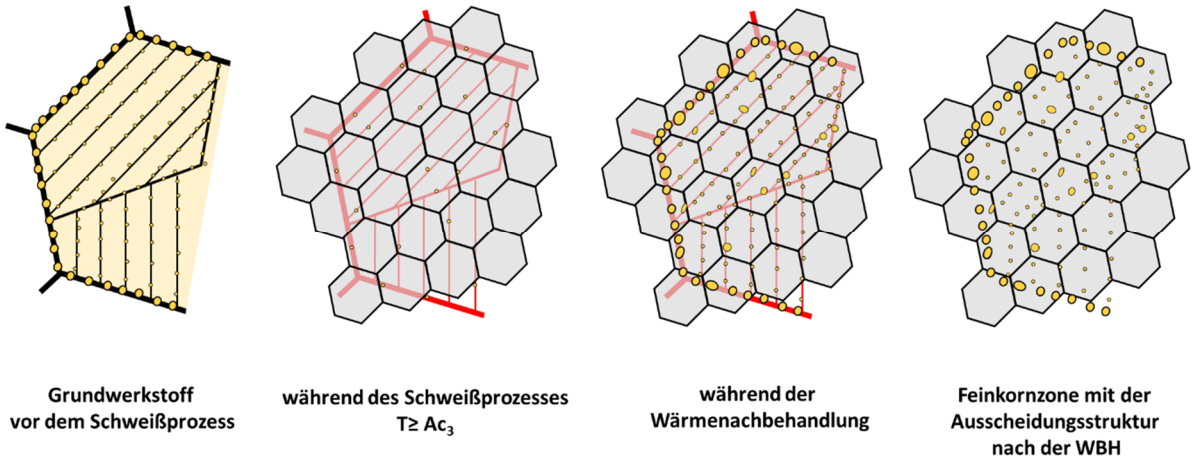


Abbildung 4-6: Schematische Darstellung der Gefüge- und Ausscheidungsentwicklung in der Feinkornzone der WEZ während des Schweißprozesses und der Wärmenachbehandlung eines 9 % Cr-Stahls. [83]

Das neue Gefüge in der Feinkornzone besteht somit aus feinen Körnern, deren Korngrenzen nicht bzw. nur unzureichend mit $M_{23}C_6$ belegt sind. Abbildung 4-7 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $M_{23}C_6$-Ausscheidungen an „alten“ ehemaligen Austenitkorngrenzen

(Grundwerkstoff) und das Fehlen dieser Ausscheidungen an den „neuen“ ehemaligen Austenitkorngrenzen.

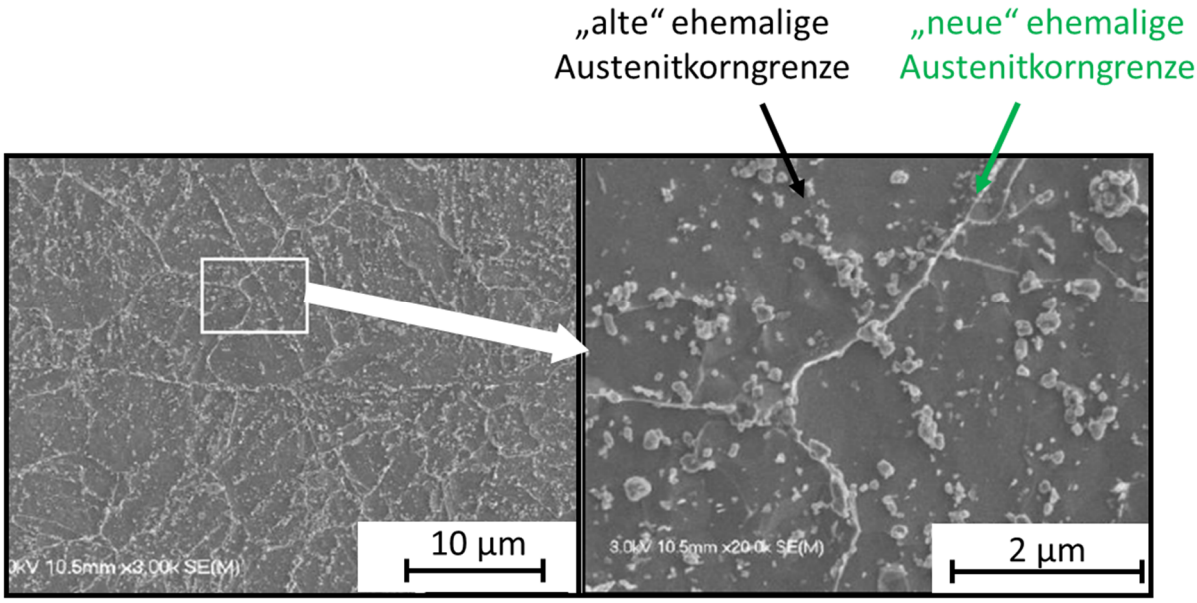


Abbildung 4-7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Ac_3 WEZ simulierten Probe eines P92 nach der Wärmenachbehandlung. [69], [81], [84]

Diese Körner sind aufgrund der fehlenden Ausscheidungen an den Korngrenzen während des Kriechprozesses viel beweglicher, was in weiterer Folge zu starker Kriechporenbildung führt. [37]

Für den Prozess der Kriechporenbildung spielt es grundsätzlich keine Rolle, ob es sich um eine Schweißverbindung oder um den reinen Grundwerkstoff handelt. Allerdings verläuft die Schädigungsentwicklung, durch die Kriechporenbildung aufgrund der oben beschriebenen lokalen Abnahme der Kriechfestigkeit, wesentlich schneller und konzentriert sich in der Feinkornzone der Wärmeeinflusszone.

4.2 Kriechschädigung und Kriechbruch

Die typische Kriechschädigung tritt bei langzeitbelasteten Bauteilen vermehrt an Korn- und Subkorngrenzen auf. Man spricht also von einem interkristallinen Bruchverhalten. Die Schädigungsentwicklung durchläuft in der Regel die folgenden drei Stadien:

- Kriechporenbildung,
- Bildung von Porenketten und Entstehung von Mikrorissen sowie
- schnelles Risswachstum und Bildung von Makrorissen.

4.2.1 Kriechporenbildung

Welcher Mechanismus hinter der Kriechporenbildung steckt, ist bis heute noch nicht ganz geklärt. Kassner lieferte einen guten Überblick über die möglichen Mechanismen zur Kriechporenbildung unter Kriechbelastung [12]. Wie oben erwähnt, bildet sich die typische interkristalline Kriechschädigung entlang von Korngrenzen und an Korngrenzentripelpunkten aus. Allgemein unterscheidet man zwischen keilförmigen Poren (wedge type cracks, kurz „w-type“) und rundlichen Poren (round type cracks, kurz „r-type“). Abbildung 4-8 zeigt schematisch die Anordnung der w-type und r-type Poren. Untersuchungen haben gezeigt, dass sich w-type Poren eher bei höheren Spannungen bilden, wohingegen r-type Poren unter Langzeitbelastung entstehen. [12], [14], [85]

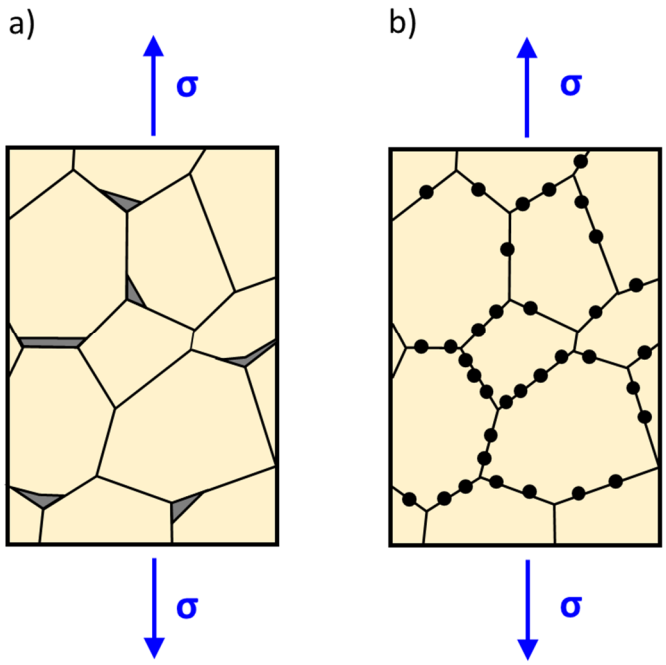


Abbildung 4-8: Schematische Darstellung der Kriechschädigung (interkristallin), a) Keilrisse (w-type) und b) Poren (r-type). [14], [85]

Diese Poren oder Hohlräume können sich durch Ansammlung von Leerstellen unter einer wirksamen Zugbelastung oder durch die Änderung der Bindungszustände im Werkstoff bilden [14]. Untersuchungen zeigten allerdings, dass für die Kriechporenbildung allein durch Leerstellenkonzentration Spannungen nötig wären, die die Materialfestigkeit bei Weitem überschreiten würden. Aus diesem Grund gilt vielmehr das Korngrenzgleiten, also die Relativbewegung der Körner entlang der Korngrenzen, als bedeutendster Mechanismus zur Kriechporeninitialisierung an den Korngrenzen.

Einen guten Überblick über den Mechanismus des Korngrenzengleitens liefern Kassner [12] und Bürgel [14]. Je höher der Widerstand gegen das Abgleiten der Korngrenzen ist, desto höher ist im Allgemeinen auch die Kriechfestigkeit. Den größten Anteil am Widerstand gegen das Abgleiten der Korngrenzen besitzen feinverteilte Ausscheidungen an den Korngrenzen. Diese Ausscheidungen erzeugen an den Korngrenzen – bei einer angelegten Spannung – Spannungsspitzen in diesem Bereich. Zusätzlich können weitere Spannungsspitzen an Korngrenzentripelpunkten oder auch an Korngrenzenstufen entstehen. [85]

Werden diese Spannungen dann nicht durch plastische Verformung bzw. durch diffusionsgesteuerte Anpassungsvorgänge im Korninneren abgebaut, erfolgt die Kriechporenbildung an Stellen höchster Spannungen an den Korngrenzen. Ausscheidungen an den Korngrenzen spielen dabei die bedeutendste Rolle für die Kriechporeninitialisierung. Die Ursache für die Porenbildung an den Korngrenzen ist also die Spannungskonzentration aufgrund des Korngrenzengleitens, siehe Abbildung 4-9. [12], [14]

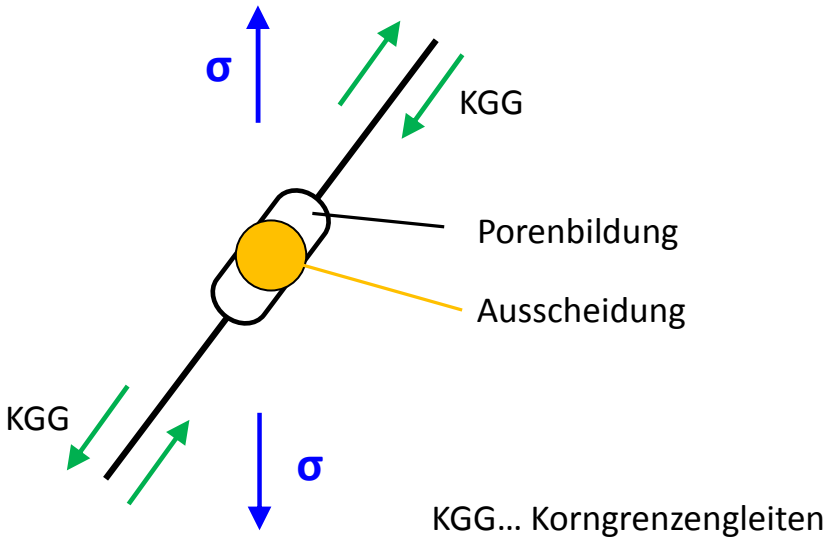


Abbildung 4-9: Porenbildung und Porenwachstum durch Korngrenzengleiten an einer Korngrenzenausscheidung. [14]

4.2.2 Kriechporenwachstum

Damit Kriechporen wachsen können, muss ein Stofftransport im Material erfolgen. Dieser Stofftransport kann rein über Diffusion erfolgen, also durch einen aufgrund der Spannungskonzentration entstehenden Materialfluss weg vom Hohlraum und einen Leerstellenstrom in die entgegengesetzte Richtung. Kriechporen können durch das Korngrenzengleiten aber auch weiterwachsen. In den meisten Fällen ist es allerdings eine Kombination aus Korngrenzengleiten, Leerstellendiffusion sowie dem Hineinlaufen von Versetzungen. Durch das Anwachsen der Kriechporen kommt es in weiterer Folge zur Bildung von Kriechporenketten sowie zum Zusammenwachsen der Poren zu Mikrorissen. [12], [14]

4.2.3 Bildung von Makrorissen bis hin zum Bruch

Durch das Zusammenwachsen der Porenketten und der Mikrorisse bilden sich in der Folge Makrorisse aus. Es kommt zur Abnahme des tragenden Querschnitts, wodurch das Kriechen beschleunigt wird. Zusätzlich wird durch Rissbildung und -aufweitung das Werkstoffvolumen vergrößert, was eine Verlängerung des Bauteils hervorruft. Durch eine Einschnürung der Probe im geschädigten Querschnitt kommt es zusätzlich zu einer Spannungserhöhung, was zu einer Beschleunigung der Schädigung führt, bis schließlich der Bruch des Bauteils eintritt.

4.2.4 Schädigungsbestimmung

Nach gängiger Theorie beginnt die Porenbildung kriechbelasteter Bauteile bereits im frühen Kriechstadium (primärer und sekundärer Bereich), was allerdings mit konventionellen mikroskopischen Methoden nicht nachgewiesen werden kann. [14], [45], [85], [86]

4.2.4.1 Zweidimensionale Schädigungsbestimmung

Die momentan einzige Methode zur zerstörungsfreien Bestimmung des Schädigungsgrades eines im Einsatz befindlichen, kriechbelasteten 9-12 % Cr-Bauteils ist die Replika-Methode. Durch dieses Verfahren ist es möglich, die Poren an der Oberfläche des Bauteils abzubilden und somit den Schädigungsgrad zu bestimmen. Allerdings kann man damit keine Rückschlüsse über die Porenverteilung bzw. das Schädigungsverhalten im Bauteilinneren ziehen. [87]

Während sehr gute Fortschritte in der zweidimensionalen Charakterisierung der Mikrostruktur von 9-12 % Cr-Stählen vor allem durch elektronenmikroskopische Untersuchungsverfahren erzielt worden sind, ist die Bestimmung der Kriechschädigung durch diese Methoden schwierig und oftmals ungenau [87]. Dimmler [32] zeigte in seiner Arbeit, dass bei der Probenpräparation durch den

Schleif- und Polierprozess die Poren teilweise verschlossen werden. Es ist daher eine sehr aufwendige Probenpräparation erforderlich, um alle in der Probe vorhandenen Kriechporen durch lichtmikroskopische und elektronenmikroskopische Verfahren abzubilden.

Ein weiteres Problem der zweidimensionalen Porenanalyse zeigt Abbildung 4-10. Dabei sind die Poren idealisiert als Kugeln angenommen. Durch die Erzeugung eines Schliffes werden die Schnittflächen der Poren dargestellt. Allerdings werden die Poren, egal wie der Schliff erzeugt wird, nie genau in der Mitte geschnitten, womit die erzeugte Querschnittsfläche nie der realen Porengröße entspricht. So kann es passieren, dass bei gleicher Porengröße, aufgrund der Schnittposition, die Querschnittsfläche der Poren unterschiedlich ist - siehe Abbildung 4-10a. Umgekehrt können Poren mit unterschiedlicher Größe die gleiche Querschnittsfläche aufweisen, wie in Abbildung 4-10b dargestellt wird. Bestimmt man nun auf Basis der zweidimensionalen Porenanalyse die dreidimensionale Porenverteilung, so entspricht das nie der realen Porenverteilung im Bauteil. [87], [88]

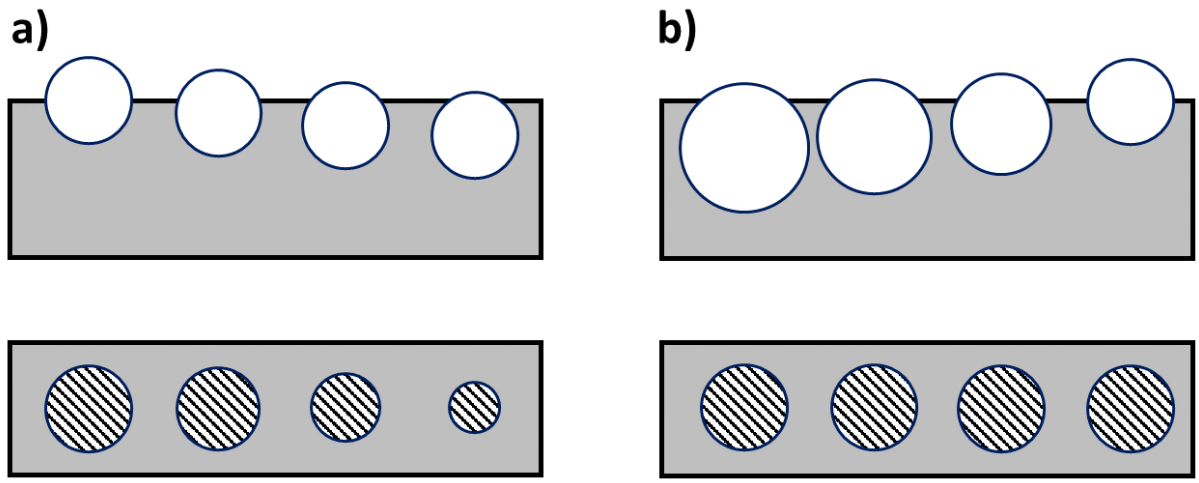


Abbildung 4-10: Durch einen Schliff erzeugte zweidimensionale Darstellung von a) unterschiedlichen Porendurchmessern bei gleicher Porengröße und b) gleichen Porendurchmessern bei unterschiedlicher Porengröße. [88]

Um somit die reale Porenverteilung bzw. die Schädigung in kriechbelasteten Bauteilen genau bestimmen zu können, sind dreidimensionale Charakterisierungsverfahren notwendig. In den letzten Jahren hat sich die Tomografie mittels Synchrotronstrahlung als herausragendes Verfahren entwickelt, das es ermöglicht, dreidimensionale Struktur- und Schädigungsuntersuchungen an Werkstoffen durchzuführen. [87], [89]

4.2.4.2 Dreidimensionale Schädigungsbestimmung

Synchrotronstrahlung besteht aus elektromagnetischen Wellen, die entstehen, wenn geladene Teilchen mit relativistischer Geschwindigkeit in einem Magnetfeld abgelenkt werden. Diese bei der Ablenkung der Teilchen entstehende Strahlung tritt dabei tangential zur Bewegungsrichtung der Teilchen aus. Die Erzeugung dieser Strahlung erfolgt weitestgehend in komplexen Großanlagen, den sogenannten Ringbeschleunigern (Synchrotrone). Abbildung 4-11 zeigt den Aufbau eines Ringbeschleunigers. Am häufigsten werden heute Elektronen als geladene Teilchen verwendet. Die Beschleunigung der Elektronen auf die für die Experimente erforderliche Energie erfolgt in mehreren Schritten. Erzeugt werden die Elektronen häufig in einer Glühkathoden-Elektronenquelle. Von dort werden sie in einem Linearbeschleuniger und in weiterer Folge in einem Synchrotron auf die Endenergie beschleunigt und in den Speicherring injiziert. Im Speicherring, der aus einer komplexen Abfolge von Ablenk-, Umlenk- und Fokussierungsmagneten aufgebaut ist, entsteht bei der Ablenkung der umlaufenden Elektronen die Synchrotronstrahlung. Diese wird dann über Strahlführungskomponenten zu den einzelnen Stationen geleitet. [90], [91]

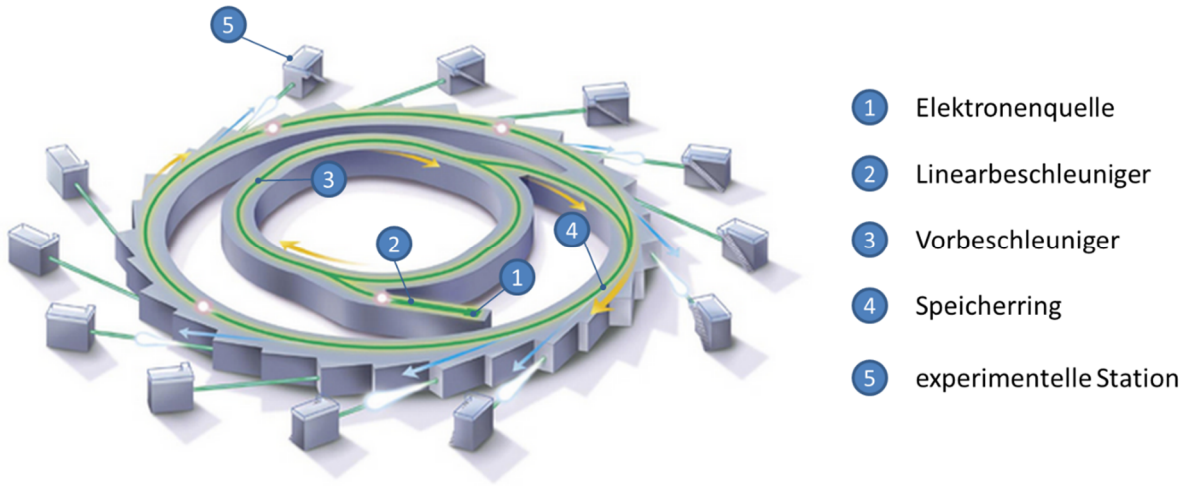


Abbildung 4-11: Schematischer Aufbau eines Ringbeschleunigers mit den wichtigsten Komponenten (Bild © Australian Synchrotron).

Aufgrund einiger herausragender Eigenschaften der Synchrotronstrahlung, wie

- einem sehr breiten kontinuierlichen Spektrum (vom infraroten über den sichtbaren Spektralbereich, ins Ultraviolett bis in den Bereich der harten Röntgenstrahlung),
- einer sehr hohen Strahlungsintensität,
- einer hohen Brillanz (hohen Photonenflussdichte) und
- einer kohärenten (feste Phasenbeziehung) und polarisierten Strahlung

wurde die Forschung mit Synchrotronstrahlung zu einem extrem wichtigen Werkzeug für Strukturuntersuchungen in allen Feldern der Natur- und Ingenieurswissenschaften. [90], [92]

Vor allem die bereits in der Medizin angewendete Computertomografie bietet durch den Einsatz von Synchrotronstrahlung neue Möglichkeiten zur Untersuchung von Materialien. Die sogenannte Synchrotron-Mikro-Computertomografie (SR-µCT) ermöglicht es nun, auf Grundlage des Absorptionskontrastes, dreidimensionale Abbildungen der Werkstoffstruktur bis zu einem Auflösungsvermögen von 1 µm zu erzielen. Dabei spielt allerdings der Absorptionskoeffizient des Materials eine wesentliche Rolle. Leichte Werkstoffe (mit geringer Dichte) wie Aluminiumlegierungen lassen sich somit leichter untersuchen als schwerere Werkstoffe (mit höherer Dichte) wie Stahl. So ist es erst in den letzten Jahren gelungen, durch die Entwicklung der zurzeit leistungsstärksten Synchrotronanlagen (SPring8 – Japan, ESRF – Frankreich, APS – USA) Schädigungsuntersuchungen von Stahl durch SR-µCT durchzuführen. [89], [92], [93]

4.3 Vermeidung einer frühzeitigen Schädigung in Schweißverbindungen

Im Unterschied zum Grundwerkstoff tritt bei Schweißverbindungen die Schädigung und in weiterer Folge das Versagen ganz lokalisiert in der Feinkornzone auf. Abbildung 4-12 zeigt das Typ IV Versagen (inklusive Porenbildung) einer Schweißverbindung unter Kriechbelastung eines 9 % Cr-Stahls. Der beschriebene Abfall der Kriechfestigkeit von Schweißverbindungen im Vergleich zu den Festigkeitswerten des Grundwerkstoffes kann zu einer sehr starken Reduzierung der Lebensdauer führen. Die einzige Möglichkeit der Vermeidung des Typ IV Versagens dieser Werkstoffe besteht somit darin, nach dem Schweißen eine Austenitisierungswärmebehandlung durchzuführen. Diese neuerliche Austenitisierung verursacht eine Kornneubildung und eine Neuanordnung der Ausscheidungen an Korn- und Subkorngrenzen. Sowohl technische als auch wirtschaftliche Aspekte machen es allerdings unmöglich, alle Schweißverbindungen von Kraftwerkskomponenten einer vollkommenen Austenitisierungswärmebehandlung zu unterziehen.

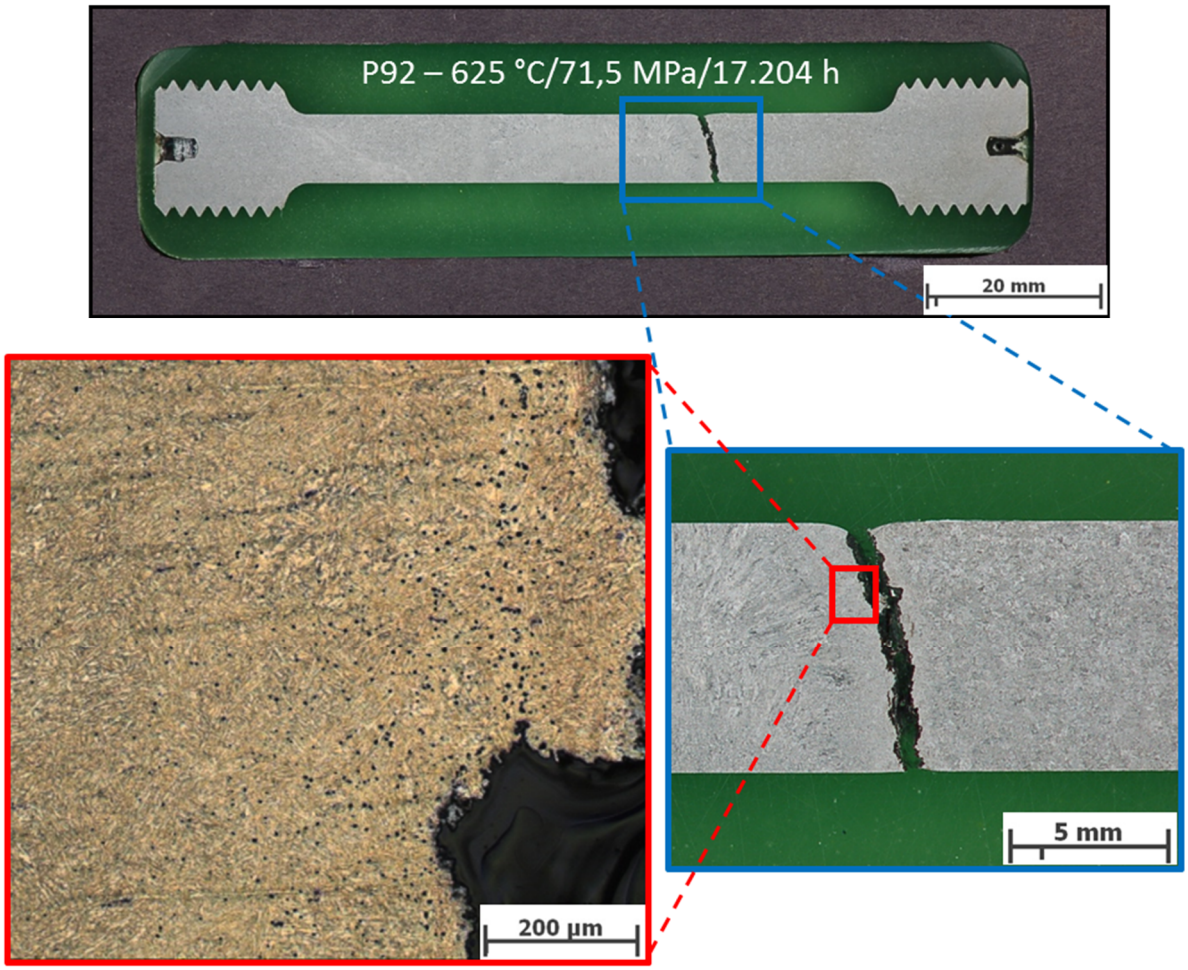


Abbildung 4-12: Typ IV Versagen einer P92 Schweißverbindung nach 17.204 h bei einer Kriechbelastung von 71,5 MPa und 625 °C. [94]

Die bislang einzige und vielversprechende Methode zur Vermeidung bzw. Verminderung des Typ IV Versagens wurde von Abe et al. [25] und Horiuchi et al. [26] entwickelt und basiert auf der Unterdrückung der Bildung einer Feinkornzone durch kontrolliertes Zulegieren von Bor. Kriechversuche dieses sogenannten MARB-Stahls zeigten, dass sich das Kriechverhalten durch Zulegieren von Bor merklich verbessert. [25], [26]

Abbildung 4-13 zeigt das Kriechverhalten von Schweißverbindungen eines modifizierten 9 % Cr-Stahls in Abhängigkeit vom Borgehalt im Vergleich zum P92-Werkstoff (Grundwerkstoff und Schweißverbindung). Bei der Herstellung dieser Versuchsschmelze wurde darauf geachtet, den Stickstoffanteil auf ein Minimum zu reduzieren (<20 ppm), um die Bildung von Bornitriden (BN) zu unterdrücken. Aus den Kurven ist ersichtlich, dass der optimale Gehalt von Bor im Bereich zwischen 90 und 130 ppm liegt. [27], [75]

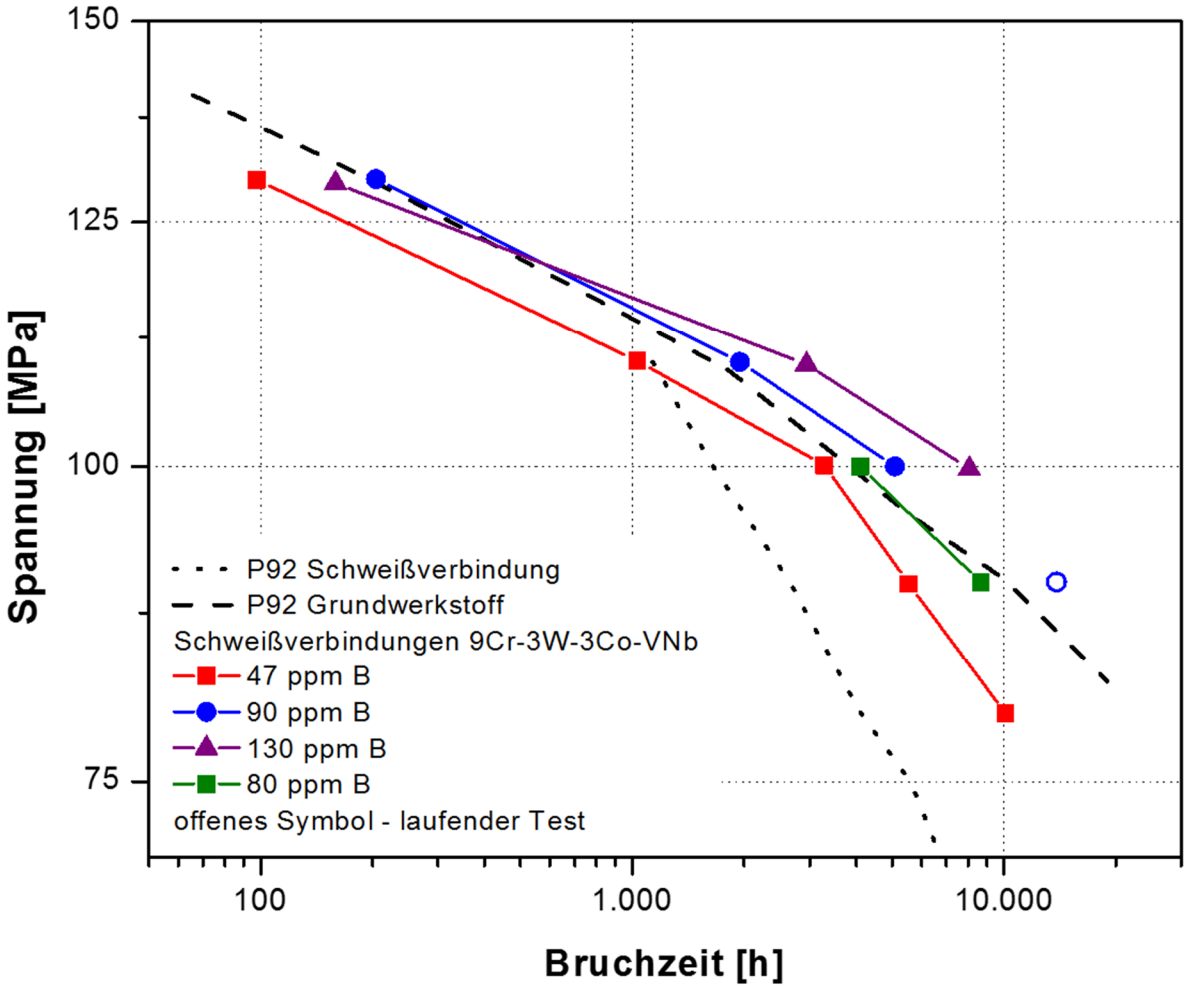


Abbildung 4-13: Bruchzeiten von Schweißverbindungen eines 9Cr-3W-3Co-VNb-Stahls mit unterschiedlichen Borgehalten (und niedrigen Stickstoffgehalten) im Vergleich zu den Bruchzeiten des P92 Grundwerkstoffes und dessen Schweißverbindungen. [27], [75]

Durch die Reduzierung des Stickstoffes im MARB-Konzept verringert sich allerdings auch der festigkeitssteigernde Anteil durch die Ausscheidungshärtung, da die Stickstoffatome zur Bildung von vanadium-/niobreichen Karbonitriden fehlen. Aus diesem Grund hat sich aus dem MARB-Konzept das MARBN-Konzept entwickelt. Dieses basiert auf einem kontrollierten Zulegieren von Bor und Stickstoff, um so die positiven Effekte beider Elemente zu nutzen.

5 MARBN-Legierungskonzept

Die Herstellung eines martensitischen 9 % Cr-Stahls verhindert durch Zulegierung von Bor und Stickstoff die Bildung der Feinkornzone in der WEZ und soll damit das Typ IV Versagen unterbinden. Durch das MARBN-Konzept soll neben der Vermeidung des Typ IV Versagens auch die Kriechfestigkeit des Grundwerkstoffes erhöht werden. Für diese Effekte sind grundsätzlich drei Mechanismen verantwortlich:

- Stabilisierung der $M_{23}C_6$-Ausscheidung an den ehemaligen Austenitkorngrenzen durch deren Anreicherung mit Bor,
- Erhöhung der Ausscheidungsverfestigung durch Bildung feinverteilter MX-Ausscheidungen durch Zugabe von Stickstoff und
- Unterdrückung der Feinkornzone beim Schweißvorgang durch das Vorhandensein von gelöstem Bor in der Matrix.

5.1 Stabilisierung der $M_{23}C_6$-Ausscheidungen durch Bor

Um den Effekt von Bor zur Stabilisierung der $M_{23}C_6$-Ausscheidungen zu untersuchen, wurde eine 9 % Cr-Testlegierung (9Cr-3W-3Co-0,2V-0,05Nb-0,08C) mit unterschiedlichen Bor-Konzentrationen (0, 48, 92 und 139 ppm) erzeugt. Um den Einfluss von Bornitriden zu vermeiden und um den reinen Effekt von Bor zu veranschaulichen, wurde kein Stickstoff zur Testschmelze hinzugefügt. [25], [26], [37]

Auger-Spektroskopieuntersuchungen einer warmausgelagerten Probe (650 °C für 10.300 h) mit einem Borgehalt von 139 ppm zeigten, dass die $M_{23}C_6$ in der Nähe der ehemaligen Austenitkorngrenzen mit Bor angereichert sind. Je weiter allerdings die $M_{23}C_6$-Ausscheidungen von der Korngrenze entfernt sind, desto geringer ist der Boranteil in den Ausscheidungen. [26]

Es wird vermutet, dass die Anreicherung durch Bor eine Stabilisierung der $M_{23}C_6$ bewirkt. Abbildung 5-1 zeigt die mittlere Teilchengröße der $M_{23}C_6$-Ausscheidungen nach der Wärmebehandlung und nach einer Auslagerungszeit von 10.300 h bei 650 °C von einem 9 % Cr-Stahl mit unterschiedlichen Borgehalten (0 ppm und 139 ppm). Diese Untersuchungen zeigen, dass

sich die $M_{23}C_6$-Ausscheidungen im Korninneren sowohl beim 9 % Cr-Stahl mit Bor als auch beim 9 % Cr-Stahl ohne Bor kaum verändern und relativ konstant bleiben. Die Teilchengröße der $M_{23}C_6$-Ausscheidungen an den Korngrenzen ist ebenfalls für beide Werkstoffe nach der Wärmebehandlung gleich. Allerdings findet beim 9 % Cr-Stahl ohne Bor während des Auslagerungsprozesses eine sehr starke Vergröberung statt, beim 9 % Cr-Stahl mit einem Borgehalt von 139 ppm wurde hingegen nur eine minimale Vergröberung beobachtet. [25], [26], [37], [44]

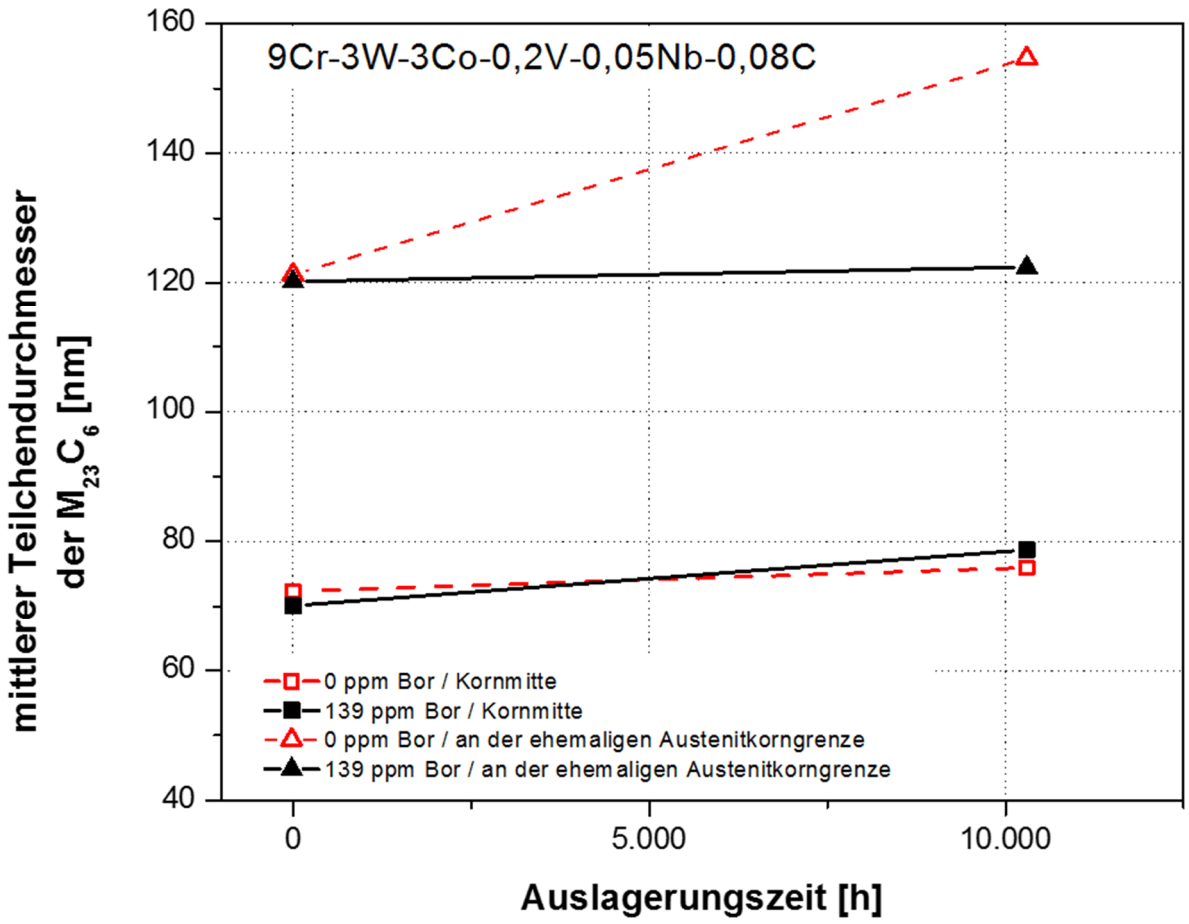


Abbildung 5-1: Einfluss von Bor auf den mittleren Teilchendurchmesser der $M_{23}C_6$-Ausscheidungen in einem 9 % Cr-Stahl mit unterschiedlichen Borgehalten (0 ppm bzw. 139 ppm). [37], [44]

Es wird vermutet, dass die Reduzierung der Teilchenvergröberung der $M_{23}C_6$-Ausscheidungen an den ehemaligen Austenitkorngrenzen im direkten Zusammenhang mit der Boranreicherung in diesen Ausscheidungen steht [37].

Neueste Untersuchungen von Abe et al. [82], [95] zeigten weiters, dass gelöstes Bor in der Nähe der $M_{23}C_6$ an ehemaligen Austenitkorngrenzen vermutlich eine wichtige Rolle für die verringerte Vergröberungsrate spielt. Abbildung 5-2 zeigt schematisch den dafür verantwortlichen Prozess. Vergröberung findet statt, wenn ein Teilchen durch die Auflösung eines (kleineren) Teilchens

anwächst. Durch die Auflösung eines $M_{23}C_6$-Teilchens kommt es zu einem diffusionsbehafteten Stofftransport in der Matrix. Aufgrund der geringeren Größe des Kohlenstoffes lagern sich die Kohlenstoffatome interstitiell in der Matrix ein. Somit werden Leerstellen an der Grenzfläche der Ausscheidung gebildet. Damit ein anderes $M_{23}C_6$-Teilchen wachsen kann, müssen die notwendigen Elemente in der Matrix gelöst sein und es müssen Leerstellen um das wachsende Teilchen vorhanden sein, die die Volumenzunahme aufnehmen können. Ist nun gelöstes Bor in der Nähe des wachsenden $M_{23}C_6$-Teilchens vorhanden, so besetzt Bor die Leerstellen, womit die erforderliche Volumenvergrößerung, durch das Wachstum des Teilchens, von der Umgebung nicht mehr aufgenommen werden kann. Dieser beschriebene Effekt wird als Hauptgrund für die Unterdrückung der Vergröberung der $M_{23}C_6$-Teilchen an ehemaligen Austenitkorngrenzen angesehen. [82], [95]

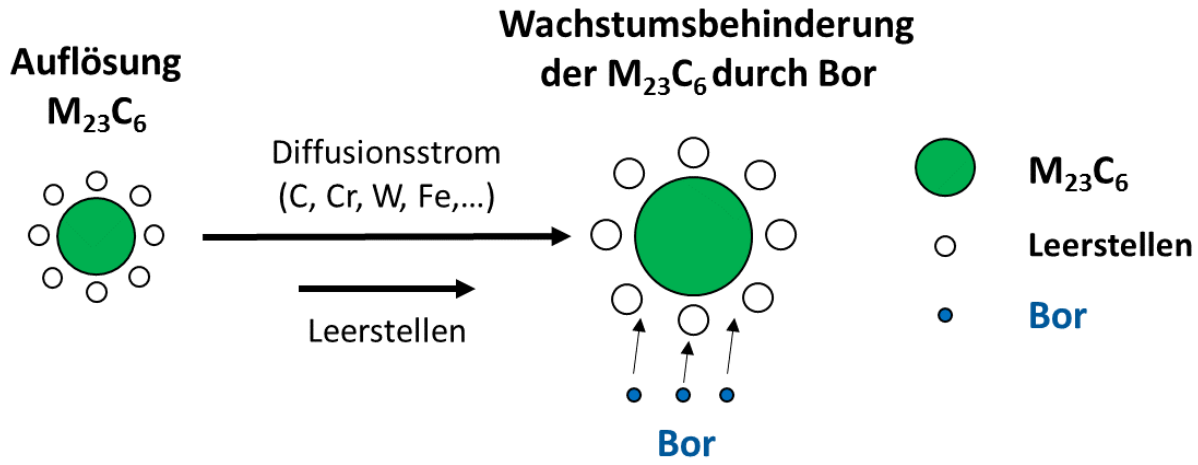


Abbildung 5-2: Schematische Darstellung der Reduktion der $M_{23}C_6$-Ausscheidungen durch gelöstes Bor. [95]

Diese Stabilisierung der $M_{23}C_6$-Ausscheidungen während des Kriechprozesses bewirkt eine Erhöhung der Zeitstandfestigkeit. Abbildung 5-3 zeigt schematisch den Einfluss von Bor auf die Zeitstandfestigkeit. Die Unterdrückung der Vergröberung der $M_{23}C_6$-Ausscheidungen während des Kriechprozesses bewirkt eine Verschiebung der minimalen Kriechrate (minimale Kriechdehnung/Zeit) zu niedrigeren Werten (Vergleich zwischen 1 und 2 in Abbildung 5-3). Es sei erwähnt, dass Bor nicht die Kriechrate im Primärbereich reduziert, sondern, dass durch das Zulegieren von Bor das beschleunigte Kriechen (tertiäres Kriechen) erst nach längerer Laufzeit auftritt. Diese Verschiebung der minimalen Kriechrate zu längeren Laufzeiten bewirkt die Erhöhung der Zeitstandfestigkeit. [26], [37], [96]

5.2 Erhöhung der Kriechfestigkeit durch Zulegieren von Stickstoff

Zugabe von Stickstoff in 9 % Cr-Stählen führt zur Bildung von feinverteilten MX-Karbonitriden, wodurch nicht nur die minimale Kriechrate, sondern generell die Kriechgeschwindigkeit reduziert wird (Kurve 2 auf 3 in Abbildung 5-3). Diese stabilen, feinverteilten Ausscheidungen liefern aufgrund der Teilchenhärtung einen wichtigen Beitrag zur Kriechfestigkeit dieser Werkstoffklasse. Wird allerdings zu viel Stickstoff beigemengt, vermindert sich dieser positive Effekt und die minimale Kriechrate nimmt wieder zu (Kurve 4 in Abbildung 5-3). Der Grund für dieses Verhalten liegt darin, dass Stickstoff mit bestimmten Elementen, vor allem mit Bor oder auch Aluminium, Nitride bildet, wodurch weniger Stickstoff für die Bildung der MX-Ausscheidungen zur Verfügung steht. [44], [97]

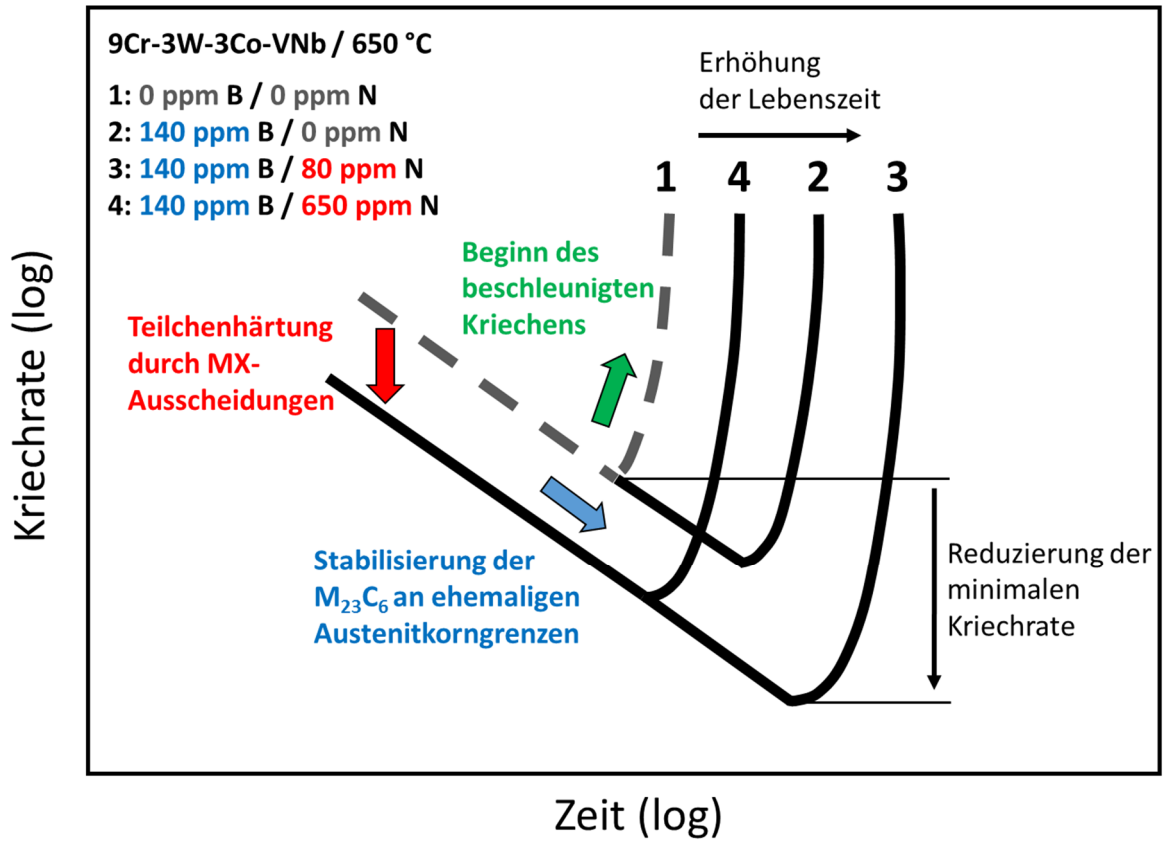


Abbildung 5-3: Schematische Darstellung des Verlaufes der Kriechrate eines 9 % Cr-Stahls mit unterschiedlichen Stickstoff- und Bor-Konzentrationen über die Zeit. [30], [82]

Zusammenfassend zeigt Abbildung 5-3 schematisch den Effekt bzw. das Zusammenspiel der beiden Legierungselemente Stickstoff und Bor sowie deren Auswirkung auf das Kriechverhalten. Das Ziel soll es sein, den Werkstoff mit dem optimalen Verhältnis von Bor und Stickstoff zu legieren, um die max. Kriechfestigkeit zu erzielen. Sobald zu viel Stickstoff und/oder Bor im System vorhanden

sind, bilden sich Bornitride. Dadurch ist einerseits weniger gelöstes Bor in der Matrix vorhanden, um die $M_{23}C_6$-Ausscheidungen zu stabilisieren, und andererseits weniger Stickstoff, der für die Bildung der MX-Ausscheidungen erforderlich ist. Somit ist ein genau definiertes Verhältnis zwischen Bor und Stickstoff notwendig, um die bestmögliche Kriechfestigkeit zu erreichen. Wie das optimale Verhältnis zwischen Bor und Stickstoff aussehen soll, wird in Kapital 5.4 und 5.5 genauer beschrieben. [30]

5.3 Unterdrückung der Feinkornzone in der WEZ

Zusätzlich zu den bereits diskutierten Effekten zeigten experimentelle Untersuchungen, dass in der Matrix gelöstes Bor die Bildung der Feinkornzone während des Schweißens unterdrücken kann. Somit ist Bor nicht nur in der Lage, die Vergröberungsrate $M_{23}C_6$ während des Kriechprozesses zu verringern, sondern kann zusätzlich auch die Korngröße während des Schweißens stabilisieren. [28], [68]

Abbildung 5-4 zeigt EBSD (electron back scatter diffraction)-Aufnahmen vom Grundwerkstoff und der WEZ (Position 1,5 mm von der Fusionslinie entfernt) eines P92 und eines 9 % Cr-Stahls, legiert mit 130 ppm Bor. Die WEZ der beiden Proben wurde durch das Aufbringen eines Schweißtemperaturzyklus thermisch simuliert. Bei beiden Proben sind die ehemaligen Austenitkorngrenzen im Grundwerkstoff zu erkennen, allerdings zeigt der P92 – wie erwartet – eine Feinkornbildung in der WEZ. Der 9 % Cr-Stahl, legiert mit 130 ppm Bor, hingegen zeigt, dass sich während der Abkühlung nach der Phasenumwandlung sowohl die gleiche Korngröße als auch die gleiche Mikrostruktur wie vor der Schweißsimulation wieder einstellen. Der einzige Unterschied zur Grundwerkstoffstruktur besteht darin, dass sich während der Schweißsimulation in Bereichen knapp oberhalb der oberen Umwandlungstemperatur (Ac_3) an den ehemaligen Austenitkorngrenzen feine Körner bilden. [68], [81]

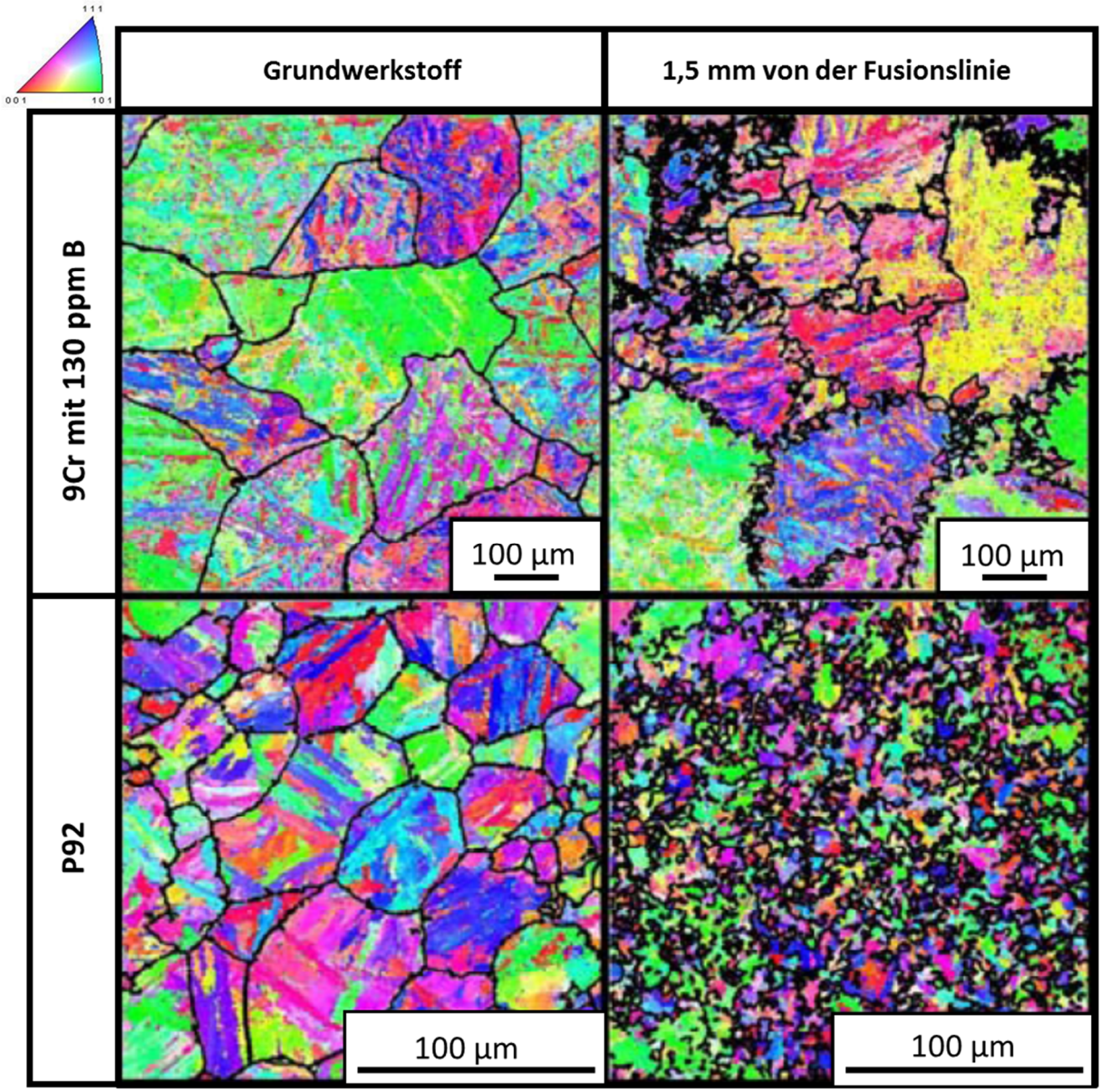


Abbildung 5-4: EBSD-Messung jeweils vom Grundwerkstoff und in der WEZ (1,5 mm entfernt von der Fusionslinie) eines 9 % Cr-Stahls, legiert mit 130 ppm Bor und eines P92. [81]

Durch die Wiederherstellung der ursprünglichen Austenitstruktur, bei der α/γ-Umwandlung während des Aufheizens, wird bei der Abkühlung neuer Martensit erzeugt, der annähernd die gleiche kristallografische Orientierung wie der Grundwerkstoff vor dem Schweißzyklus aufweist.

Damit die Mikrostruktur – also die Austenitkorngrenzen und die kristallografische Orientierung der Martensitlattenstruktur – wieder wie vor dem aufgebrachten Temperaturzyklus reproduziert werden kann, muss der ursprüngliche Austenit während der α/γ-Umwandlung beim Aufheizen erzeugt werden. Der genaue Mechanismus, der hinter dieser Mikrostrukturwiederherstellung steckt, ist allerdings noch nicht ausreichend geklärt. In der Literatur werden zwei mögliche Mechanismen

beschrieben, die für die Wiederherstellung der exakten Mikrostruktur bei einer vorangegangenen Phasenumwandlung verantwortlich sein könnten.

5.3.1 Austenit Memory Effekt

Der erste Mechanismus zur Bildung der ursprünglichen Austenitstruktur bei der Phasenumwandlung wird als Austenit Memory Effekt (englisch „austenite memory effect“) bezeichnet und beschreibt dabei die Herstellung des ursprünglichen Austenits durch Wachstum und in weiterer Folge das Zusammenwachsen von Restaustenit bei der α/γ-Umwandlung. [81], [98]–[100]

Dieser Effekt wurde auch bei einem 9 % Cr-Stahl (P92) nachgewiesen, indem eine P92-Stahlprobe so wärmebehandelt wurde, dass neben Martensit auch 3,1 % Restaustenit entsteht. Diese Probe wurde anschließend mit einem Temperaturzyklus beaufschlagt (Spitzentemperatur knapp oberhalb von Ac_3). Die Ergebnisse der Mikrostruktur zeigten eine vollständige Wiederherstellung der Kristallorientierung vor und nach dem Versuch. [81]

Dieser Effekt tritt allerdings nur auf, wenn Restaustenit in der Mikrostruktur vorhanden ist. Der Einfluss von Bor kann mit diesem Mechanismus nicht erklärt werden.

5.3.2 Martensit-Rücktransformation

Der zweite Mechanismus zur Bildung der ursprünglichen Austenitstruktur während der α/γ-Umwandlung wird als Martensit-Rücktransformation (englisch „martensitic reverse transformation“) bezeichnet und wurde bereits in mehreren Forschungsarbeiten nachgewiesen. [101]–[103]

Shirane et al. [104] untersuchten diese Martensit-Rücktransformation in der WEZ eines borlegierten 9 % Cr-Stahls (130 ppm Bor). Mithilfe von konfokalmikroskopischen Aufnahmen während der α/γ-Umwandlung konnte der Umwandlungsprozess abgebildet werden. Die Aufnahmen zeigen, dass der Beginn der α/γ-Umwandlung durch Nukleation von Austenit gekennzeichnet ist. Dieser Prozess findet an den ehemaligen Austenitkorngrenzen statt. Im Korninneren ist der Nukleationsprozess allerdings unterdrückt und Austenit bildet sich durch die Rückumwandlung aus dem Martensit. Um den Einfluss des Borgehaltes auf den Umwandlungsmechanismus zu untersuchen, wurde der Borgehalt von 130 ppm auf 1 ppm reduziert (die restlichen Legierungsanteile blieben unverändert) und der gleiche Versuch nochmals durchgeführt. Beim Versuch mit der 1 ppm Borprobe konnte der Nukleationsprozess im Korninneren nicht unterdrückt werden und es bildete sich eine feinkörnige Mikrostruktur aus. [103], [104]

EBSD-Untersuchungen der Probe mit 130 ppm Bor vor und nach dem Versuch zeigen, dass sich durch die Unterdrückung des Nukleationsprozesses im Korninneren die ursprüngliche Austenitstruktur wieder ausbildet, die sich in weiterer Folge bei der Abkühlung in Martensit umwandelt. Sie weist eine ähnliche kristallografische Struktur auf wie vor dem Versuch – siehe Abbildung 5-5. [104]

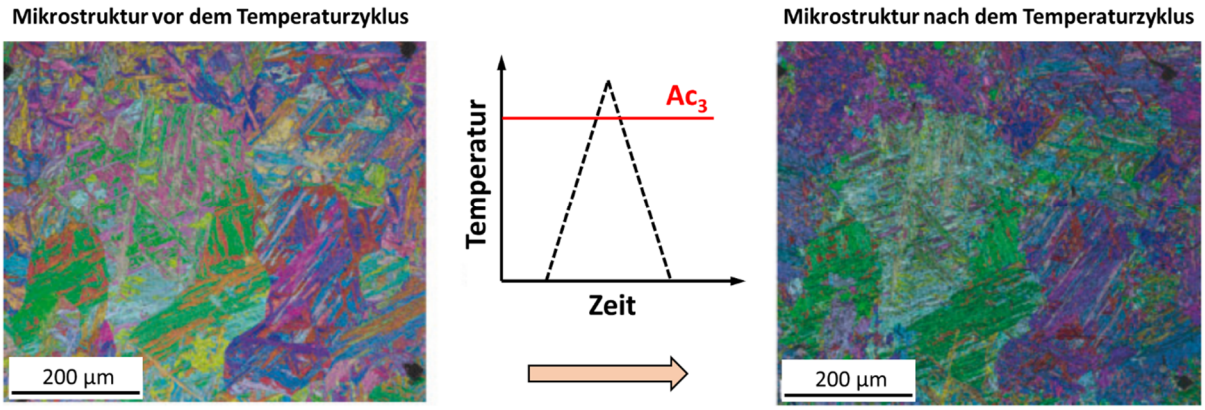


Abbildung 5-5: EBSD-Abbildung desselben Mikrostrukturbereiches a) vor dem Temperaturzyklus und b) nach dem Temperaturzyklus. [104]

Aufgrund dieses unterschiedlichen Verhaltens bei der Phasenumwandlung im Korn und an den Korngrenzen zogen Abe et al. [64] folgende Schlussfolgerung: Gelöstes Bor wirkt hemmend für die diffusionsgesteuerte α/γ-Umwandlung, womit die Keimbildung von γ gehemmt wird. Da an den Korngrenzen allerdings eine γ-Keimbildung beobachtet worden ist, reicht die hemmende Wirkung von Bor nicht ganz aus, um die Keimbildung zu unterdrücken. Nachdem die Treibkraft zur Nukleation von γ-Keimen im Korninneren geringer ist, reicht dort die hemmende Wirkung von Bor hingegen aus, um die Keimbildung zu unterdrücken. Somit wird Austenit durch Martensit-Rücktransformation gebildet. Beim Abkühlen klappt dieser Austenit dann wieder in Martensit um, der die gleiche kristallografische Orientierung aufweist wie vor der Umwandlung. Abbildung 5-6 zeigt schematisch den Effekt des gelösten Bors für die α/γ-Phasenumwandlung eines mit Bor legierten 9 % Cr-Stahls. [64], [69]

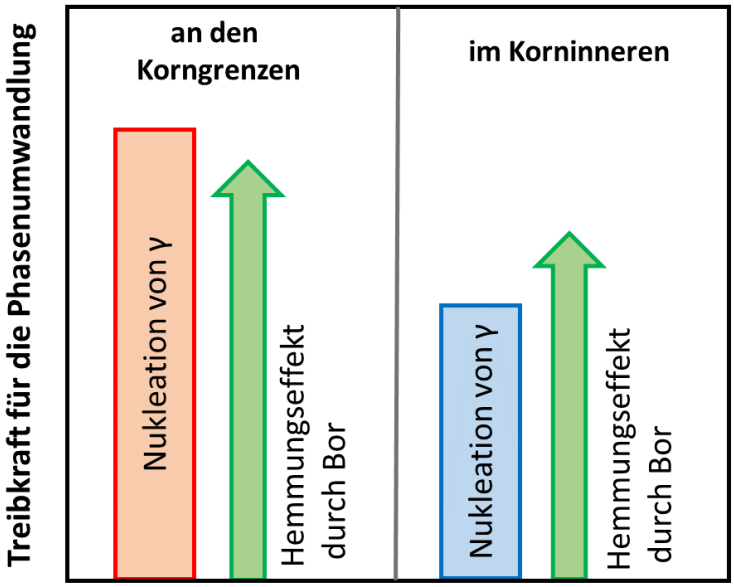


Abbildung 5-6: Schematische Darstellung der Treibkraft für die α/γ-Phasenumwandlung während des Aufheizens beim Schweißprozess. [64]

Der große Vorteil der Wiederherstellung der Grundwerkstoffstruktur besteht darin, dass sich die Ausscheidungen (vor allem $M_{23}C_6$), die während des Temperaturzyklus durch den Schweißprozess aufgelöst werden, beim Abkühlen und in weiterer Folge bei der Wärmebehandlung nach dem Schweißen wieder genau an den Korngrenzen, den Subkorngrenzen und den Martensitlattengrenzen bilden, siehe Abbildung 5-7. [69]

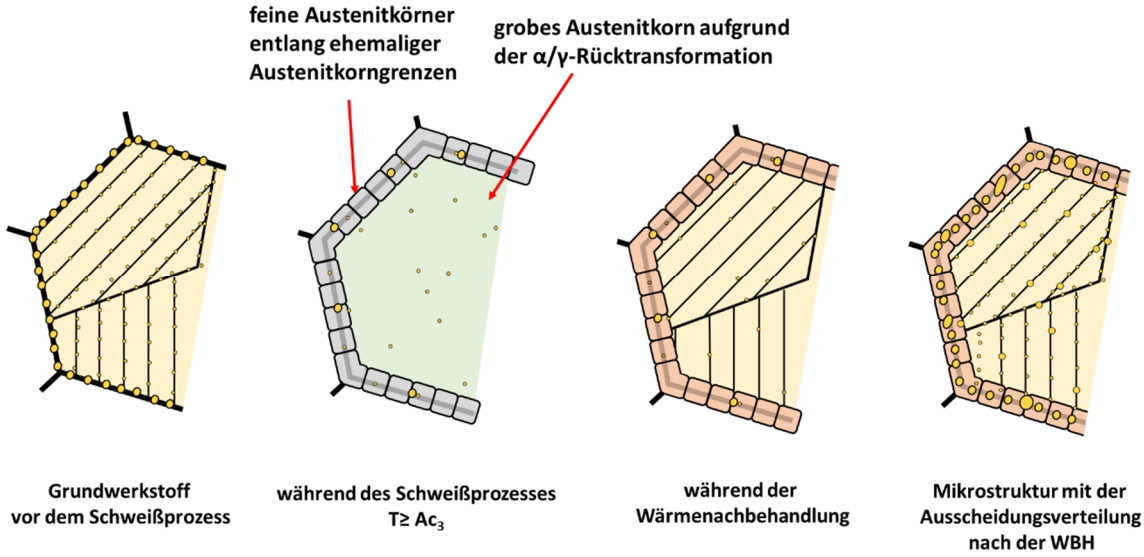


Abbildung 5-7: Schematische Darstellung der Gefüge- und Ausscheidungsentwicklung im Bereich der WEZ knapp oberhalb Ac_3 während des Schweißprozesses und während der Wärmenachbehandlung eines borlegierten 9 % Cr-Stahls. [69]

Die dadurch entstandene Stabilisierung der Mikrostruktur in der WEZ (speziell im Bereich knapp oberhalb von Ac_3) erhöht somit die Kriechfestigkeit in der kritischen Zone der WEZ und soll damit ein Typ IV Versagen unterdrücken. Der Unterschied zur Mikrostruktur des Grundwerkstoffes besteht darin, dass sich neue kleine Austenitkörner entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen gebildet haben. Die Korngrenzen dieser neuen Körner sind allerdings nicht bzw. nur unzureichend mit Ausscheidungen belegt. Stattdessen bilden sich während der Wärmenachbehandlung die Ausscheidungen in den kleinen Körnern aus – siehe Abbildung 5-7.

5.4 Bor-/Stickstoff-Verhältnis im MARBN-Stahl

In der Matrix gelöstes Bor und gelöster Stickstoff sind unbedingt notwendig, um dem MARBN-Stahl seine beschriebenen Eigenschaften – wie Stabilisierung der $M_{23}C_6$-Ausscheidungen, Bildung von festigkeitssteigernden MX-Ausscheidungen und Unterdrückung der Feinkornzone beim Schweißen – zu verleihen. Sakuraya et al. [105] zeigten allerdings, dass eine erhöhte Zugabe von Bor und Stickstoff zur Bildung von Bornitriden führt. Durch die Bildung dieser Bornitride, die eine Größe von einigen µm aufweisen können, ist nicht mehr ausreichend Bor und Stickstoff vorhanden, um die positiven Effekte des MARBN-Konzeptes zu nutzen. [37], [105], [106]

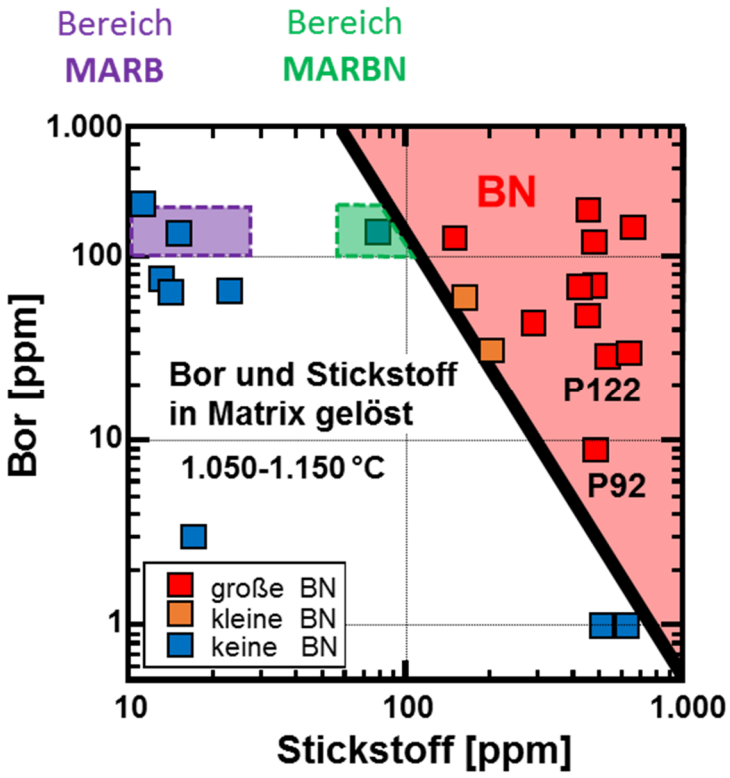


Abbildung 5-8: Schematische Darstellung der Bor- und Stickstoffkonzentration in Bezug auf die Bildung von Bornitriden. [37], [105]

Abbildung 5-8 zeigt schematisch die Beziehung zwischen dem Bor- und dem Stickstoffgehalt und der Ausbildung von Bornitriden bei einer Austenitisierungstemperatur zwischen 1.050 und 1.150 °C. Diese rein experimentell bestimmte Löslichkeitslinie (bildet die Grenze zwischen Bor und Stickstoff gelöst in der Matrix und der Bildung von Bornitriden bei 1.050 bis 1.150 °C) ist durch folgende Gleichung gegeben [105]:

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

Hierbei stellen [% B] und [% N] die maximal lösbaren Konzentrationen in Gewichtsprozent (Gew.%) dar. Für eine Bor-Konzentration von 139 ppm können also 95 ppm Stickstoff in der Matrix gelöst werden, ohne dass sich während der Austenitisierungswärmebehandlung Bornitride bilden [37]. Neben Bor spielen noch andere nitridformende Elemente wie Titan und Aluminium (eingesetzt als Desoxidationsmittel beim Gussprozess) eine wichtige Rolle. Um den negativen Einfluss von Aluminiumnitriden bzw. Titannitriden zu vermeiden, wurden die maximalen Anteile von Aluminium und Titan in den Werkstoffnormen festgelegt [21]. Nach ASTM A 355 [107] ist für Aluminium ein maximaler Wert von 0,02 Gew.% und für Titan von 0,01 Gew.% festgelegt.

Zusätzlich ist zu beachten, dass auch der maximale Borgehalt limitiert werden muss, denn zu hoher Borgehalt führt zur Bildung von Boriden (Fe_2B), die einen Zähigkeitsabfall des Materials bewirken [13], [108]. Auch die Schweißbarkeit des Werkstoffes grenzt den Borgehalt ein. Zu hoher Borgehalt führt zur Bildung eines niedrigschmelzenden Eutektikums (Fe-Fe_2B), welches die Heißrissanfälligkeit beim Schweißen drastisch erhöht [21], [54].

Aufgrund dieses beschriebenen Limits und des beobachteten Verhaltens von Bor und Stickstoff (beschrieben in den Abschnitten 5.1 und 5.2) ergibt sich ein schmales Konzentrationsfenster für das MARBN-Konzept, schematisch dargestellt als grüner Bereich in Abbildung 5-8.

Basierend auf dem positiven Einfluss von Bor und Stickstoff wurde am Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik in Kooperation mit NIMS ein MARBN-Legierungskonzept entwickelt. Der Fokus dieses Forschungsvorhabens lag insbesondere auf der Untersuchung des Kriechverhaltens von Schweißverbindungen des MARBN-Stahls.

5.5 MARBN-Entwicklung an der TU Graz

Basierend auf den zuvor beschriebenen ersten, exzellenten Ergebnissen eines 9Cr-3W-3Co-VNb-Stahls legiert mit 140 ppm B und 80 ppm N sowie mithilfe thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen wurden am IWS zwei MARBN-Testlegierungen entwickelt. Tabelle 5-1 zeigt die chemische Analyse der beiden Schmelzen. [109]

Tabelle 5-1: Chemische Analyse der zwei Testschmelzen des Werkstoffes 9Cr3W3CoVNbBN in Gew.%. [109]

Analyse	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	V	Nb	Co	Al	B	N
MARBN 1	0,074	0,29	0,44	9,26	0,06	2,84	0,21	0,056	2,95	<0,005	0,0120	0,013
MARBN 2	0,090	0,30	0,51	9,26	-	2,92	0,20	0,050	2,88	0,004	0,0114	0,010

Wie bereits erwähnt, bestimmten Sakuraya et al. [105] die Löslichkeitsgrenze der Bornitride rein experimentell für einen bestimmten Temperaturbereich (1.050-1.150 °C). Zusätzlich kennzeichnet der Bereich unterhalb der Löslichkeitslinie nicht zwingend nur den Bereich, in dem keine Bornitride vorhanden sind, sondern nur den Bereich, in dem keine BN experimentell bestimmt werden konnten. Die Grenze der Detektierbarkeit lag bei 0,2 µm. Aufgrund dieser nur bedingten Genauigkeit des Diagramms untersuchten Mayr et al. [109] das Bildungsverhalten der Bornitride mithilfe von thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen. Das Löslichkeitsprodukt der Bornitride wurde anhand der chemischen Zusammensetzung des MARBN 1 für unterschiedliche Bor- und Stickstoffgehälter bei unterschiedlichen Normalisierungstemperaturen berechnet. Die Resultate dieser Berechnungen sind in Abbildung 5-9 dargestellt und beinhalten auch die experimentellen Ergebnisse von Sakuraya et al. [105].

Aus den Berechnungen geht hervor, dass die Bildung von BN stark temperaturabhängig ist. Die hellgrauen Bereiche kennzeichnen Bereiche, in welchen die Bildung von BN bezogen auf die Normalisierungstemperatur erwartet wird. Unter diesen Bereichen, begrenzt durch die Löslichkeitslinie, wird erwartet, dass Bor und Stickstoff in der Matrix gelöst sind. Vergleicht man die experimentell bestimmten Ergebnisse der BN-Bildung von Sakuraya et al. [105] mit den thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen, so kann man durchaus eine gute Übereinstimmung feststellen. Man kann daraus schließen, dass sich bei hohem Bor- und Stickstoffgehalt und niedriger Normalisierungstemperatur vermehrt große BN (> 1µm) bilden.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden die zwei Schmelzen (MARBN 1 und MARBN 2) mithilfe des Vakuuminduktionsverfahrens erschmolzen und die aus der chemischen Analyse

ermittelten Bor- und Stickstoff-Konzentrationen in Abbildung 5-9 eingetragen. MARBN 1 wurde durch Schmieden auf eine quadratische Stange mit einem Querschnitt von 50x50 mm umgeformt, MARBN 2 wurde durch Warmwalzen zu 20 mm dicken Platten weiterverarbeitet. Die Qualitätswärmebehandlung für die beiden Schmelzen umfasste ein Normalisieren bei 1.150 °C für 1 h und ein Anlassen bei 770 °C für 4 h. [109], [110]

Aufgrund des leicht erhöhten Stickstoffgehaltes in Schmelze 1 (MARBN 1) befindet sich die Bor-/Stickstoff-Konzentration über der experimentell bestimmten Löslichkeitslinie, allerdings unter der thermodynamisch berechneten Löslichkeitslinie bei der gewählten Normalisierungstemperatur von 1.150 °C. Mayr et al. [110] berichteten, dass in Schmelze 1 nach der Wärmebehandlung vereinzelt Bornitride gefunden wurden, wohingegen Schmelze 2 frei von Bornitriden war. Somit stimmten die berechneten Löslichkeitsbereiche von BN nicht exakt mit den experimentellen Ergebnissen der beiden Schmelzen überein. Allerdings muss hinzugefügt werden, dass die Ergebnisse der Löslichkeitsberechnungen sehr stark von der Qualität der verwendeten Datenbank abhängig sind. Für exakte Löslichkeitsberechnungen, insbesondere kinetische Berechnungen (unter Berücksichtigung der Aufheiz- bzw. Abkühlzeiten beim Normalisierungsvorgang), müsste in weiterer Folge die auf thermodynamischen Potentialen basierende Datenbank weiterentwickelt werden.

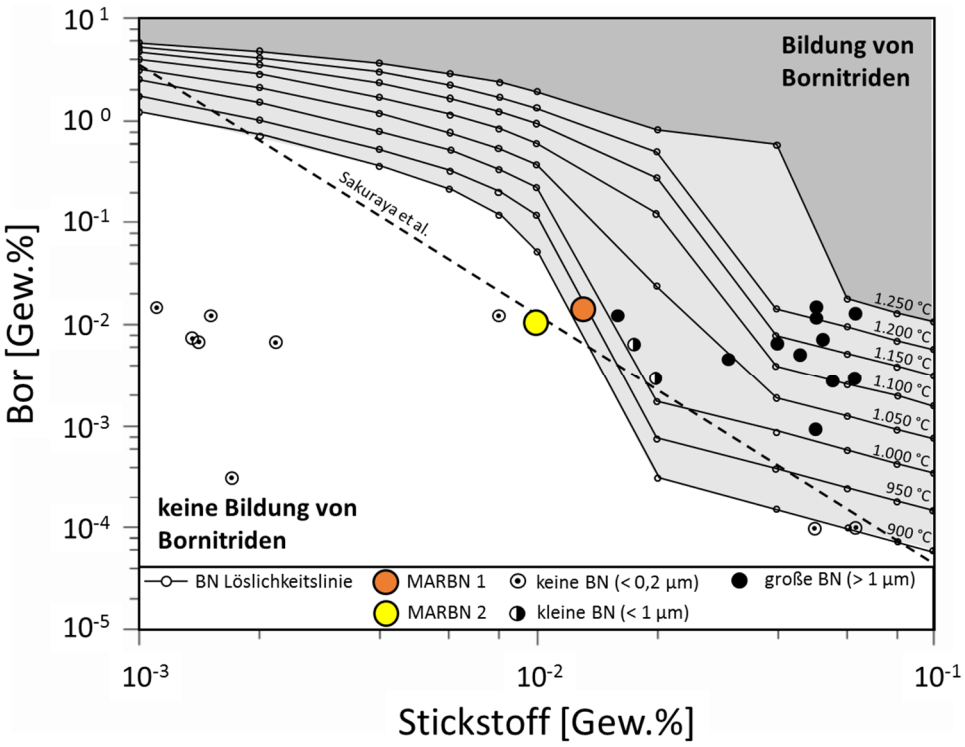


Abbildung 5-9: Löslichkeitsprodukt der Bornitride für die MARBN-Testlegierungen als Funktion der Temperatur (900-1.250 °C). [109]

Für beide Testschmelzen wurden thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen mithilfe der Software MatCalc (http://matcalc.tuwien.ac.at) [50]–[52] durchgeführt, um erste Rückschlüsse auf die Mikrostruktur ziehen zu können. Als Beispiel zeigt Abbildung 5-10 das Phasenmengenschaubild des MARBN 1 unter Gleichgewichtsbedingungen, also bei theoretisch unendlich langsamer Abkühlung. Zusätzlich sind die Bereiche der nachfolgenden Qualitätswärmebehandlung eingezeichnet. Für die Berechnungen wurden die Datenbank mc_steel15 und die MatCalc Version 5.42 (rel. 1.006) verwendet.

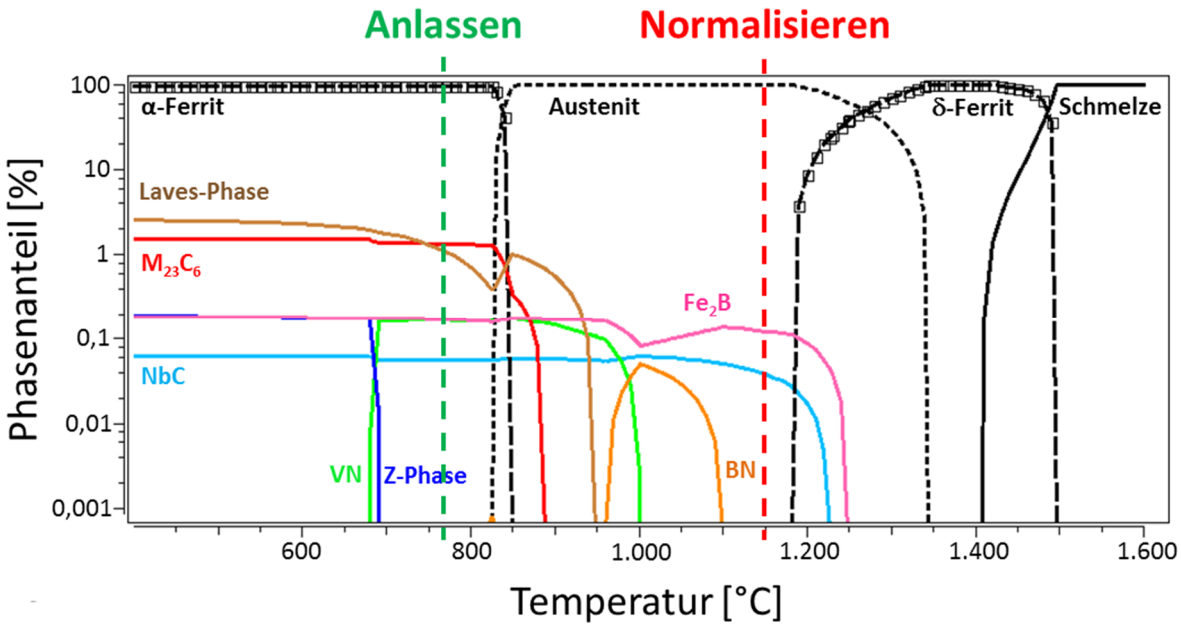


Abbildung 5-10: Simuliertes Phasenmengenschaubild vom MARBN 1 abhängig von der Temperatur; im Gleichgewichtszustand. [94]

Die Simulation zeigt, dass sich der Werkstoff bei der Normalisierungswärmebehandlung komplett im Austenitgebiet befindet und dass die meisten Ausscheidungen, außer NbC und Fe_2B, in der Matrix gelöst sind. Bei der darauffolgenden Wärmebehandlung auf 770 °C und anschließender Abkühlung unter die Martensitfinish-Temperatur wird ein martensitisches Gefüge, in dem Teilchen ausgeschieden sind, erzeugt. Sowohl Boride als auch Bornitride wurden mikroskopisch nachgewiesen [31]. Im Unterschied zu den experimentellen Ergebnissen und dem Löslichkeitsschaubild aus Abbildung 5-9 wurden bei der Simulation Bornitride nur in einem Temperaturfenster zwischen 950 und 1.100 °C vorhergesagt. Für die Simulation von MARBN-Werkstoffen müsste somit die der Berechnung zugrunde liegende Datenbank an die neuesten experimentellen Kenntnisse vom Löslichkeitsverhalten von Bor und Stickstoff angepasst werden.

5.5.1 Mikrostruktur von MARBN 1 und MARBN 2

Beide Werkstoffe wurden sowohl lichtmikroskopisch als auch elektronenmikroskopisch untersucht. Der Grundwerkstoff besteht nach der Qualitätswärmebehandlung aus einer martensitischen Mikrostruktur mit einer durchschnittlichen ehemaligen Austenitkorngröße von 250 µm und mit feinverteilten Ausscheidungen an den ehemaligen Austenitkorngrenzen sowie an den Martensitlattengrenzen. Die Ausscheidungen wurden durch moderne elektronenmikroskopische Analyseverfahren (TEM, EFTEM, EELS) als MX-Karbonitride (VN,Nb) (N,C) und als $M_{23}C_6$-Chromkarbide identifiziert. Die MX-Ausscheidungen besitzen eine Größe von weniger als 100 nm, die chromreichen $M_{23}C_6$-Karbide sind zwischen 150 und 250 nm groß. [31], [109]–[112]

5.5.2 Mechanische Eigenschaften

Tabelle 5-2 zeigt die Übersicht der mechanischen Kennwerte von MARBN 1 und MARBN 2 nach der Qualitätswärmebehandlung im Vergleich zu den genormten Anforderungen des P92 laut EN 10216-2 [113].

Tabelle 5-2: Mechanische Eigenschaften von MARBN 1 und MARBN 2 nach der Qualitätswärmebehandlung im Vergleich zu den genormten Vorgaben für den P92. [31], [114], [115]

	MARBN 1	**MARBN 2**	**X10CrWMoVNb9-2 (P92)**
Härte (HV10)	238	240	-
Zugfestigkeit (R_m)	649 MPa	733 MPa	602-850 MPa
Dehngrenze ($Rp_{0,2}$)	504 MPa	610 MPa	440 MPa (min.)
Kerbschlagarbeit bei RT	-	48,3 J	40 J (min. longitudinaler Richtung) 27 J (transversaler Richtung)

Neben den mechanischen Eigenschaften wurden Kriechversuche vom MARBN 1 bei 650 °C und bei Spannungen von 150 MPa und 130 MPa durchgeführt. Ziel dieser Vorversuche war es, erste Rückschlüsse auf das Kriechverhalten des Grundwerkstoffes zu erzielen. Die Ergebnisse zeigen ein exzellentes Kriechverhalten von MARBN 1 im Vergleich zu P92. [109]–[111]

6 Experimentelle Methoden

Basierend auf den ersten guten Kriechergebnissen des MARBN 1 Grundwerkstoffes befasst sich die vorliegende Arbeit mit der Untersuchung des Kriechverhaltens von Schweißverbindungen der MARBN 1 und MARBN 2 Legierungen. Um die Kriechfestigkeit der Schweißverbindungen mit jener der Grundwerkstoffe zu vergleichen, wurde zusätzlich das Kriechverhalten des MARBN 2 Grundwerkstoffes untersucht. Um den Einfluss des Schweißverfahrens auf das Kriechverhalten zu untersuchen, wurden unterschiedliche Schweißverfahren und verschiedene Schweißzusatzwerkstoffe verwendet. Die Untersuchung des Schädigungsverhaltens der Schweißverbindungen wurde mit unterschiedlichsten Mikrostrukturanalyseverfahren durchgeführt. Abbildung 6-1 zeigt eine Übersicht über die experimentellen Untersuchungen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden. Ausgangszustand für das Schweißen beider Legierungen ist der Zustand nach der Qualitätswärmebehandlung.

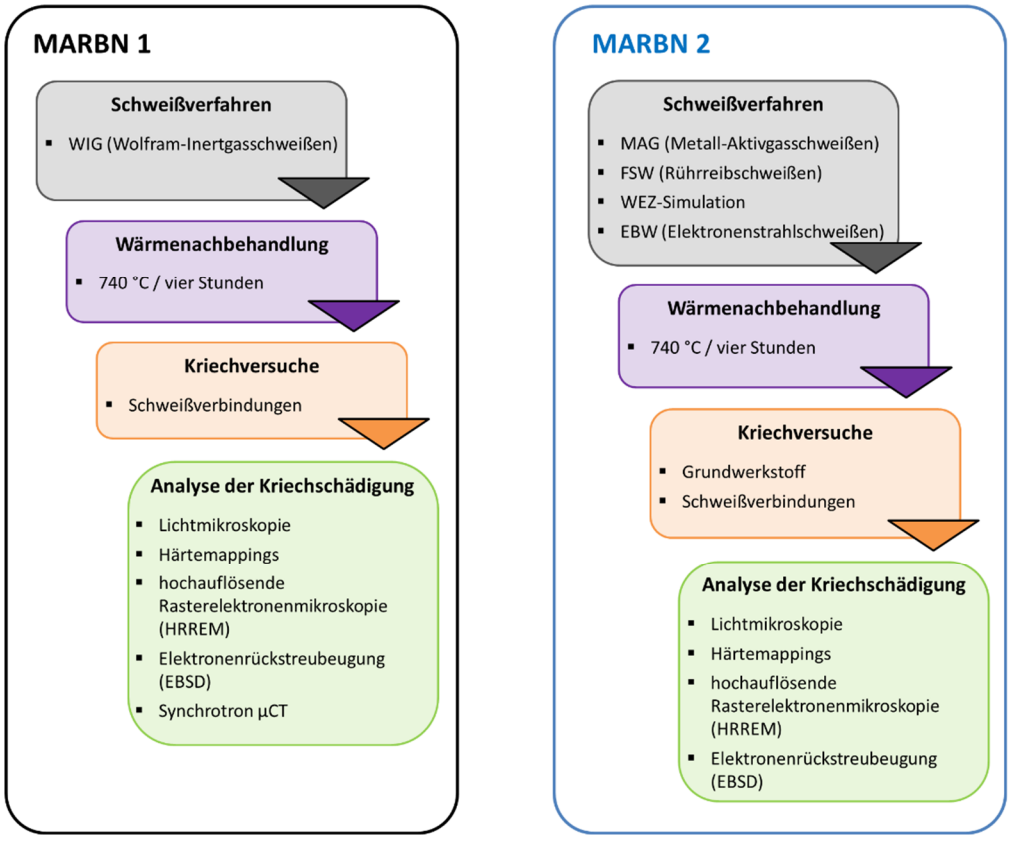


Abbildung 6-1: Übersicht über den experimentellen Versuchsplan.

6.1 Verwendete Schweißprozesse, Simulation der WEZ und Wärmenachbehandlung

Der Ausgangszustand für das Schweißen beider MARBN-Legierungen ist der Zustand nach der Qualitätswärmebehandlung, die das Normalisieren bei 1.150 °C für eine Stunde und das Anlassen bei 770 °C für vier Stunden umfasst. Die Abkühlung nach dem Normalisieren und dem Anlassen erfolgt jeweils an Luft.

6.1.1 WIG-Schweißung/MARBN 1

Die MARBN 1 Schmelze wurde mithilfe des WIG (Wolfram-Inertgas)-Verfahrens verschweißt. Als Schweißzusatzwerkstoff wurde ein Nickelbasis-Schweißstab (Nibas 70/20-IG) verwendet. Dieser Schweißzusatz wurde benutzt, da für diese MARBN-Testlegierung noch keine artgleichen Schweißzusätze verfügbar waren, die eine ähnliche Kriechfestigkeit aufweisen wie der Grundwerkstoff. Tabelle 6-1 zeigt die chemische Zusammensetzung des verwendeten Zusatzwerkstoffes für die WIG-Schweißung.

Tabelle 6-1: Chemische Analyse des Nibas-Schweißgutes für die MARBN 1 Legierung in Gew.%. [116]

Analyse	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	V	Nb	Co	Al	B	N
MARBN 1	0,074	0,29	0,44	9,26	0,06	2,84	0,21	0,056	2,95	<0,005	0,0120	0,013
Nibas-Schweißstab	0,02	0,1	3,1	20,5	bal.	-	-	2,6	-	< 1	-	

Die WIG-Schweißung wurde im Rahmen der Dissertation von Mayr [31] durchgeführt. Als Schweißgeometrie wurden eine V-Naht mit einem Flankenwinkel von 60° und ein 2 mm hoher Wurzelsteg verwendet – siehe Abbildung 6-2a.

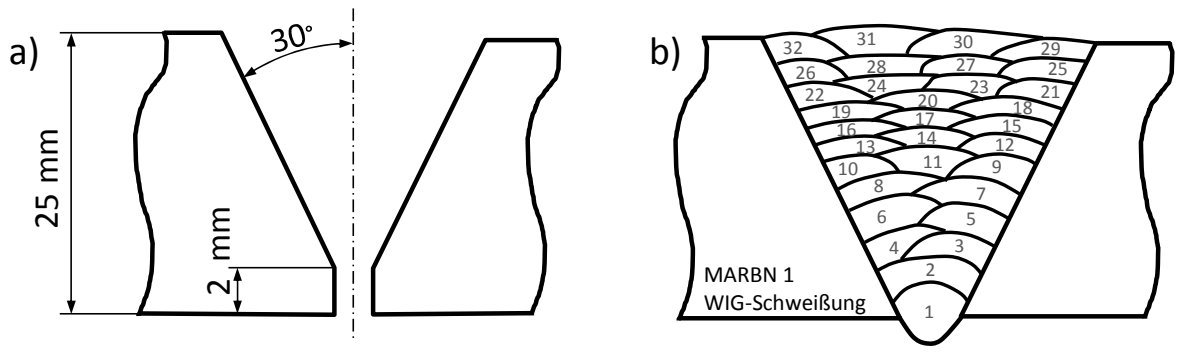


Abbildung 6-2: a) Skizze der Schweißnahtvorbereitung und b) schematische Darstellung des Lagenaufbaues. [31]

Für die Schweißverbindung waren insgesamt 32 Raupen notwendig. Abbildung 6-2b zeigt schematisch den Lagenaufbau der WIG-Schweißverbindung. Für die ersten drei Lagen wurden WIG-Stäbe mit Ø 2 mm verwendet und für die restlichen Lagen Stäbe mit Ø 2,4 mm. Die gewählten Parameter des WIG-Schweißprozesses sind in Tabelle 6-2 dargestellt. Als Vorwärm- und Zwischenlagentemperatur wurden 140 °C verwendet. [31]

Tabelle 6-2: Verwendete Schweißparameter für die WIG-Schweißung. [31]

Lagen	Durchmesser WIG-Stab [mm]	Stromstärke [A]	Spannung [V]	Schweißgeschwindigkeit [cm/min]	Stromart / Polung
1	2	100	11	8	DC / -
2-3	2	165-180	12,5-13,5	8-12	DC / -
4-32	2,4	180-190	12,0-13,5	8-12	DC / -

6.1.2 MAG-Fülldraht-Schweißung/MARBN 2

Das MAG (Metall-Aktivgas)-Verfahren wurde für die Herstellung einer Schweißverbindung der MARBN 2 Schmelze verwendet. Da es keinen artgleichen Fülldraht für dieses Legierungskonzept gibt, wurde in Kooperation mit voestalpine Böhler Welding ein artgleicher Testfülldraht hergestellt. Es wurde ein rutiles Schlackensystem verwendet, weil dieses schon erfolgreich bei den konventionellen 9 % Cr-Fülldrähten eingesetzt wird. Ein spezieller Fokus bei der Fülldrahtherstellung wurde auf das Bor- und Stickstoff-Verhältnis gelegt, damit das Schweißgut die MARBN-Eigenschaften besitzt.

In Tabelle 6-3 ist die chemische Analyse des Schweißgutes im Vergleich zum Grundwerkstoff abgebildet. Die Analyse zeigt eine leichte Abweichung im Gehalt von Si und Mn. Auch der für das MARBN-Konzept wichtige Stickstoffgehalt ist im Vergleich zum Grundwerkstoff leicht erhöht.

Tabelle 6-3: Chemische Analyse des Schweißgutes für die MARBN 2 Legierung in Gew.%. [116]

Analyse	C	Si	Mn	Cr	W	V	Nb	Co	Fe	Al	B	N
MARBN 2	0,090	0,30	0,51	9,26	2,92	0,20	0,050	2,88	bal.	0,004	0,0114	0,0100
Fülldraht	0,090	0,20	0,40	9,40	2,90	0,20	0,050	2,90	bal.	-	0,0100	0,0140

Die Nahtvorbereitung der MARBN 2 Platte sowie die schematische Übersicht der Lagenanordnung der Schweißverbindung ist in Abbildung 6-3 dargestellt. Eine U-Naht wurde gewählt, weil dadurch der Flankenwinkel reduziert wird, was sich, wie bereits in Kapitel 4.1.2 diskutiert, positiv auf die Kriechfestigkeit auswirkt.

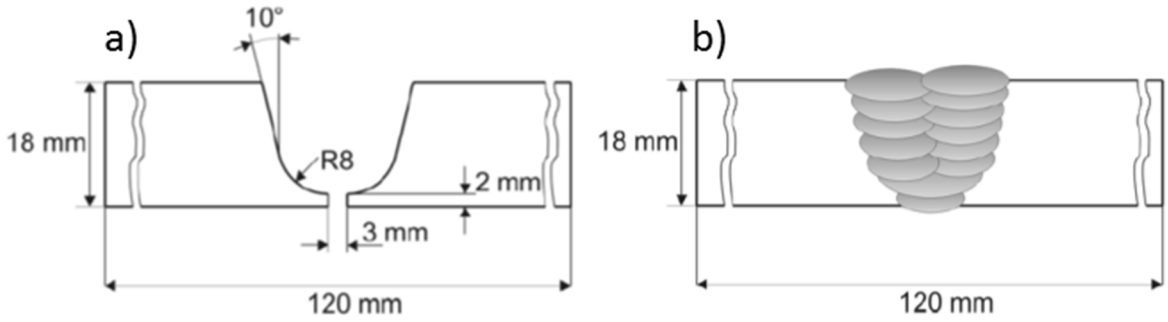


Abbildung 6-3: a) Schweißnahtvorbereitung der MARBN 2 Platte für die MAG-Schweißung und b) schematische Übersicht über die Lagenanordnung der Schweißverbindung. [115]

Die MAG-Schweißungen wurden bei voestalpine Böhler Welding durchgeführt. Die gewählten Schweißparameter inklusive Vorwärm- und Zwischenlagentemperatur sind in Tabelle 6-4 abgebildet.

Tabelle 6-4: Gewählte Schweißparameter für Wurzel-, Füll- und Decklagen. [115]

	Stromstärke [A]	Spannung [V]	Vorwärm-temperatur [°C]	Draht-vorschub [m/min]	Zwischenlagen-temperatur [°C]	Schutzgas Typ / Durchflussmenge [l/min]
Schweiß-parameter	260	32	200	13	250	M21/16

6.1.3 Rührreibschweißen/MARBN 2

Das Rührreibschweißen (friction stir welding/FSW) ist im Vergleich zu den bereits besprochenen Schweißverfahren ein Feststofffügeverfahren. Dabei wird aufgrund der Relativbewegung zwischen Werkstück und Rührwerkzeug (Tool) Reibwärme erzeugt. Durch diese Reibwärme wird das Bauteil so stark erwärmt, dass die Fließspannungen überschritten werden. Durch die gleichzeitig stattfindende Rotations- und Vorschubbewegung wird das Material entlang der Vorschubrichtung verrührt. Allerdings spielt der FSW-Prozess für Stahl bisher eine untergeordnete Rolle, da aufgrund der hohen Fließspannungen erstens hohe Prozesskräfte erforderlich sind und da zweitens der Werkzeugverschleiß für eine wirtschaftliche Anwendung viel zu hoch ist. [117]

Da der FSW-Prozess aber ein Feststofffügeverfahren ist und die Wärmeeinbringung im Vergleich zu den Schmelzschweißprozessen geringer ist, könnte dieses Verfahren für die 9-12 % Cr-Stähle im Hinblick auf die Kriechfestigkeit von Schweißverbindungen für bestimmte Anwendungsfälle eine interessante Alternative darstellen [20]. Aufgrund der angesprochenen hohen Fließgrenzen des Materials wurde das Werkzeug aus einem Wolfram-Lanthan (Wolframlegierung mit 1 Gew.% Lantanoxid)-Halbzeug hergestellt. Abbildung 6-4 zeigt die Pin-Geometrie für die FSW-Schweißung.

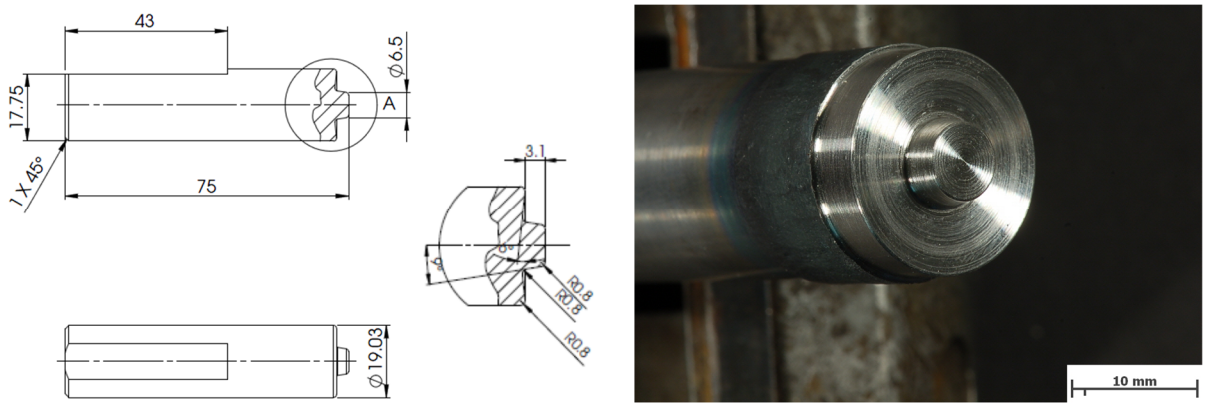


Abbildung 6-4: Verwendete Pin-Geometrie für die FSW-Schweißung.

Die FSW-Schweißung wurde an der FSW-Anlage mit der Typenbezeichnung MTS ISTIR BR4 durchgeführt. In Tabelle 6-5 sind die verwendeten Schweißparameter angeführt. [118]

Tabelle 6-5: Gewählte Schweißparameter für die FSW-Schweißverbindung.

	Anpresskraft [kN]	**Spindeldrehzahl** [U/min]	**Spindelvorschub** [mm/min]	**Neigungswinkel PIN** [°]
Schweiß-parameter	28	400	75	2,5

Die durch die hohe Fließspannung von Stahl (im Vergleich zu Leichtmetallen) hervorgerufenen hohen Prozesskräfte begrenzen die maximal zu verschweißende Blechdicke. Mit der Anlage am IWS können maximal 4 mm starke Stahlbleche verschweißt werden. Da für die nachfolgenden Kriechversuche allerdings ein größerer Querschnitt erforderlich ist, wurde doppelseitig geschweißt. Dafür wurde die Wandstärke im Rührbereich auf 8 mm reduziert – siehe Abbildung 6-5. Es sei noch angemerkt, dass es sich hier um keine Verbindungsschweißung handelt (keine zwei zu fügenden Teile), sondern um eine Blindschweißung.

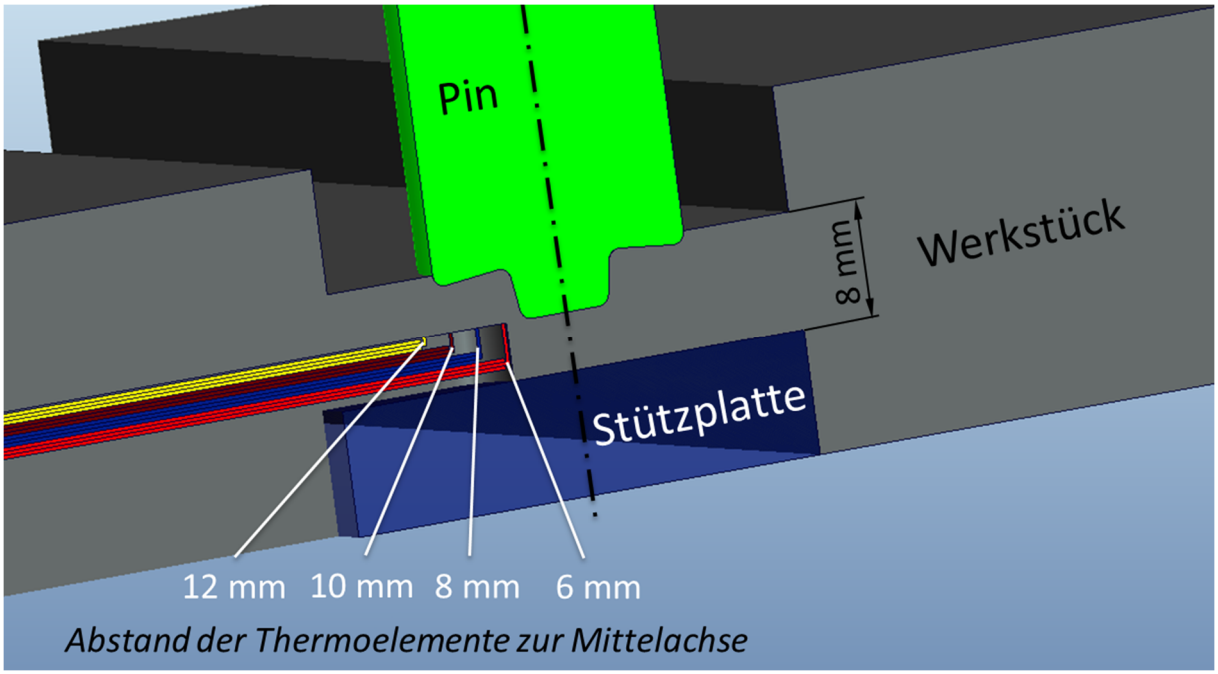


Abbildung 6-5: Skizze der FSW-Anordnung.

Um Rückschlüsse auf die mikrostrukturelle Entwicklung im Werkstück zu bekommen, wurden in unterschiedlichen Abständen Thermoelemente in einem dafür eingefrästen Kanal, in einer Tiefe von 4 mm, angeschweißt. Zusätzlich wurde eine Stützplatte verwendet, um ein Durchdrücken des Pins während des Schweißens zu vermeiden. Abbildung 6-5 zeigt schematisch die Position der Thermoelemente in Bezug auf die Pin-Mittelachse.

6.1.3.1 Dilatometerversuche

Die gewonnenen Daten aus der Temperaturmessung der FSW-Schweißung wurden für die Dilatometerversuche herangezogen. Durch das Nachfahren der aufgezeichneten Temperaturzyklen am Dilatometer kann somit das Umwandlungsverhalten in Abhängigkeit von Aufheiz- und Abkühlrate bestimmt werden. Die Versuche wurden am Abschreck- und Umformdilatometer Bähr DIL 805 A/D durchgeführt. Als Proben wurden Vollproben mit einer Länge von 10 mm und einem Durchmesser von 4 mm verwendet. Die Temperaturmessung wurde mithilfe eines Pt-Pt/Rh-Thermoelements (Typ S) durchgeführt.

6.1.4 Thermische Simulation der Wärmeeinflusszone (WEZ)/MARBN 2

Die Wärmeeinflusszone kann durch Simulation des Schweißtemperaturzyklus exakt nachgebildet werden. Der Vorteil von WEZ-Simulationen besteht erstens darin, einen genauen Gefügebereich der WEZ bei einer bestimmten Spitzentemperatur nachzubilden und zweitens darin, diesen Gefügebereich im Vergleich zur „echten“ Schweißverbindung zu verbreitern. Durch die

Vergrößerung der Zonen in der WEZ kann eine genaue Untersuchung der Mikrostruktur vorgenommen werden. Diese Gefügesimulationen wurden an der Gleeble 1500 und in weiterer Folge an der Gleeble 3800 durchgeführt. In der Arbeit von Mayr [31] wurde bereits die Mikrostruktur der WEZ des MARBN 1 durch Variation der Spitzentemperatur untersucht. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde in der vorliegenden Arbeit die WEZ des MARBN 2 simuliert und in der Folge die Kriechfestigkeit den geschweißten Proben gegenübergestellt. Die für die Gleeble-Versuche notwendigen Parameter wurden aus der Arbeit von Mayr [31] übernommen. Tabelle 6-6 zeigt die gewählten Parameter für die WEZ-Simulationen.

Tabelle 6-6: Parameter für die Gleeble WEZ-Simulationen.

	Vorwärmtemperatur/Zeit [°C/s]	Spitzentemperatur T_P [°C]	Durchschnittliche Aufheizrate auf T_P [°C/s]	Abkühlrate ($t_{8/5}$) [s]
Parameter Gleeble	180/16	1.300	97,5	19

Als Vorwärmtemperatur wurden 180 °C gewählt, von wo aus auf die Spitzentemperatur von 1.300 °C erhitzt wurde, um somit den Großteil der WEZ abzubilden. Für die Abkühlung wurde eine $t_{8/5}$-Zeit von 19 s gewählt. Der komplette Temperaturzyklus ist in Abbildung 6-6 dargestellt.

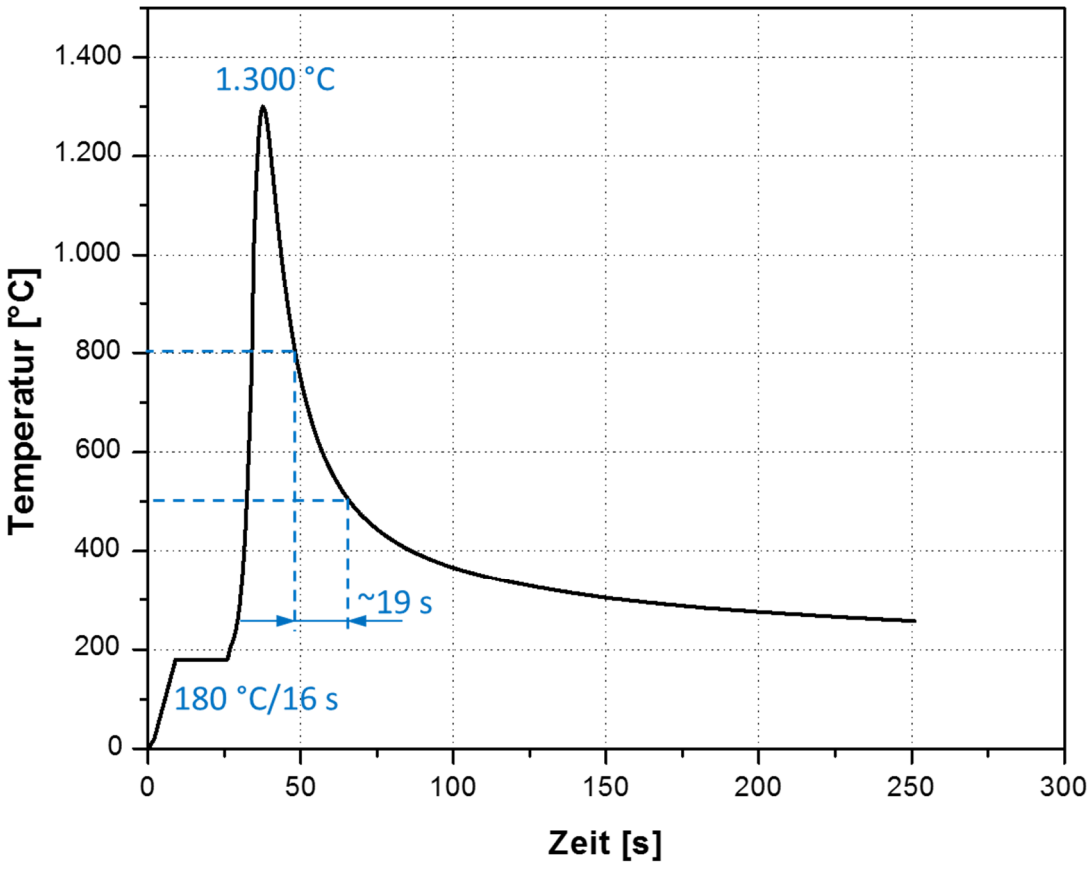


Abbildung 6-6: Gewählter Temperaturzyklus für die WEZ-Simulationen.

Als Proben wurden Rundproben mit Ø 16 mm und mit einer Länge von 100 mm verwendet. Die Proben wurden in wassergekühlten Kupferbacken durch Widerstandserwärmung erhitzt. Für die Temperaturmessung wurden NiCr-Ni-Thermoelemente (Typ K) an die Proben angeschweißt. Das Kontrollthermoelement war zur Prozesssteuerung in der Mitte (Position 0) an der Probenoberfläche angeschweißt. Ziel der Temperaturmessung während des Versuches war es, den Temperaturverlauf in Abhängigkeit vom Abstand zur Probenmitte zu ermitteln. Abbildung 6-7 zeigt schematisch die Versuchsanordnung für die Gleeble-Versuche inklusive der Anordnung der Thermoelemente. Der minimale Abstand der Kupferbacken von 20 mm wurde deshalb definiert, damit eine $t_{8/5}$ von 19 s mit dieser Probengeometrie möglich war.

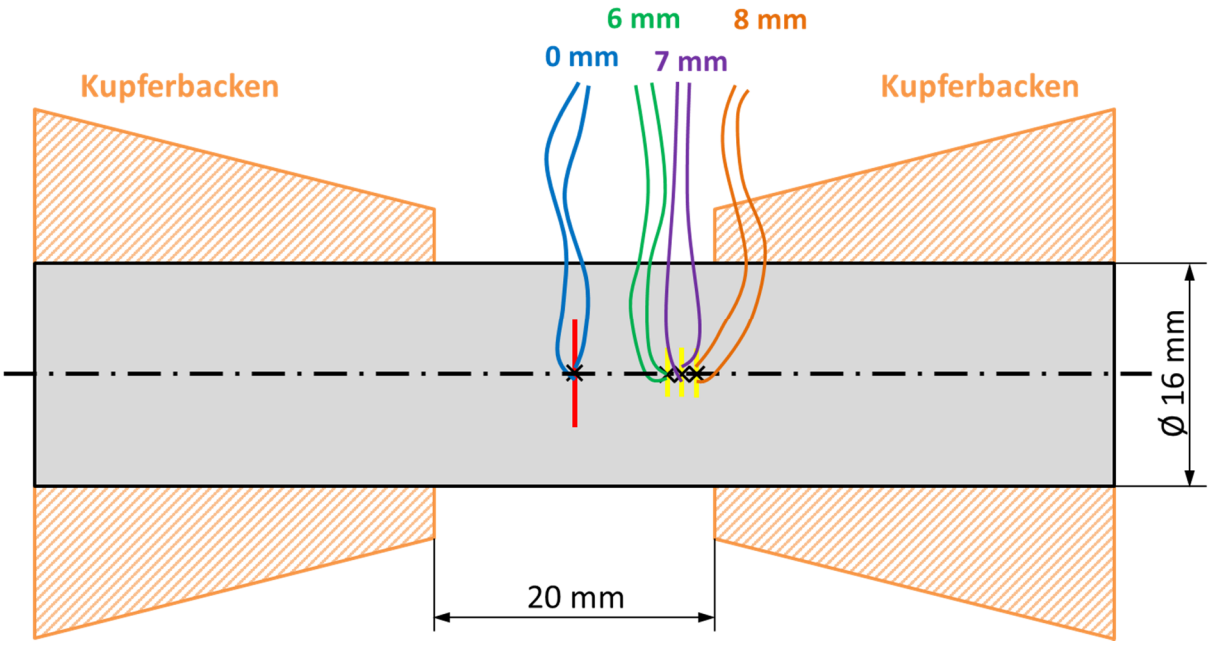


Abbildung 6-7: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung für die Gleeble-Versuche inklusive der Anordnung der Thermoelemente.

6.1.4.1 Dilatometerversuche

Der für die WEZ-Simulation verwendete Temperaturzyklus wurde auch am Dilatometer nachgefahren, um die Umwandlungspunkte Ac_1 und Ac_3 zu bestimmen. Aus den Ergebnissen der Dilatometerversuche, zusammen mit Vorversuchen an der Gleeble, wurden die Thermoelemente im Abstand von 6 mm, 7 mm und 8 mm (jeweils von der Probenmitte aus) angeschweißt, um die für das Kriechverhalten kritischen Bereiche (um Ac_3) zu bestimmen.

6.1.5 Elektronenstrahlschweißung/MARBN 2

Die Elektronstrahl-Schweißverbindungen (EBW-Schweißverbindungen) wurden in Kooperation mit TWI (The Welding Institute) in Cambridge durchgeführt. Dabei wurde ein von TWI entwickeltes Niedrigvakuum-Verfahren angewendet. Normalerweise ist für das EBW-Schweißen ein hohes Vakuum in der Größenordnung von 10^{-3} mbar erforderlich. Das sogenannte RPEBW (Reduced Pressure Electron Beam Welding)-Verfahren ermöglicht es jedoch, unter höheren Arbeitsdrücken (~0,025 mbar) zu schweißen, womit es nicht mehr zwingend notwendig ist, das ganze Bauteil in einer Hochvakuumeinheit zu schweißen. Damit wird das Einsatzgebiet für den EBW-Prozess erheblich erweitert. [119] Um die Schweißverbindung zu erzeugen, wurde die Platte in zwei Hälften geschnitten, die Schnittflächen sowie die Oberfläche wurden geschliffen und in weiterer Folge stumpf verschweißt. Die für die Schweißung erforderlichen Parameter sind in Tabelle 6-7 aufgelistet.

Tabelle 6-7: Gewählte Schweißparameter für die RPEBW-Schweißverbindung.

	Beschleunigungs-spannung [kV]	Strahlstrom [mA]	Vorschub [mm/min]	Fokus [A]	Strahloszillation [Hz]	Vakuum [mbar]
Schweiß-parameter	150	80	200	1,6	70	0,025

6.1.6 Wärmenachbehandlung

Zum Abbau der Schweißeigenspannungen, zum Anlassen des während des Schweißprozesses erzeugten neuen Martensits und zur Bildung der für die Kriechfestigkeit notwendigen Ausscheidungsstruktur muss nach dem Schweißen eine Wärmenachbehandlung durchgeführt werden. Sowohl die Schweißverbindungen als auch die WEZ simulierten Proben wurden einer Wärmenachbehandlung unterzogen. Abbildung 6-8 zeigt das Temperaturprofil der Wärmenachbehandlung der geschweißten und WEZ simulierten Proben.

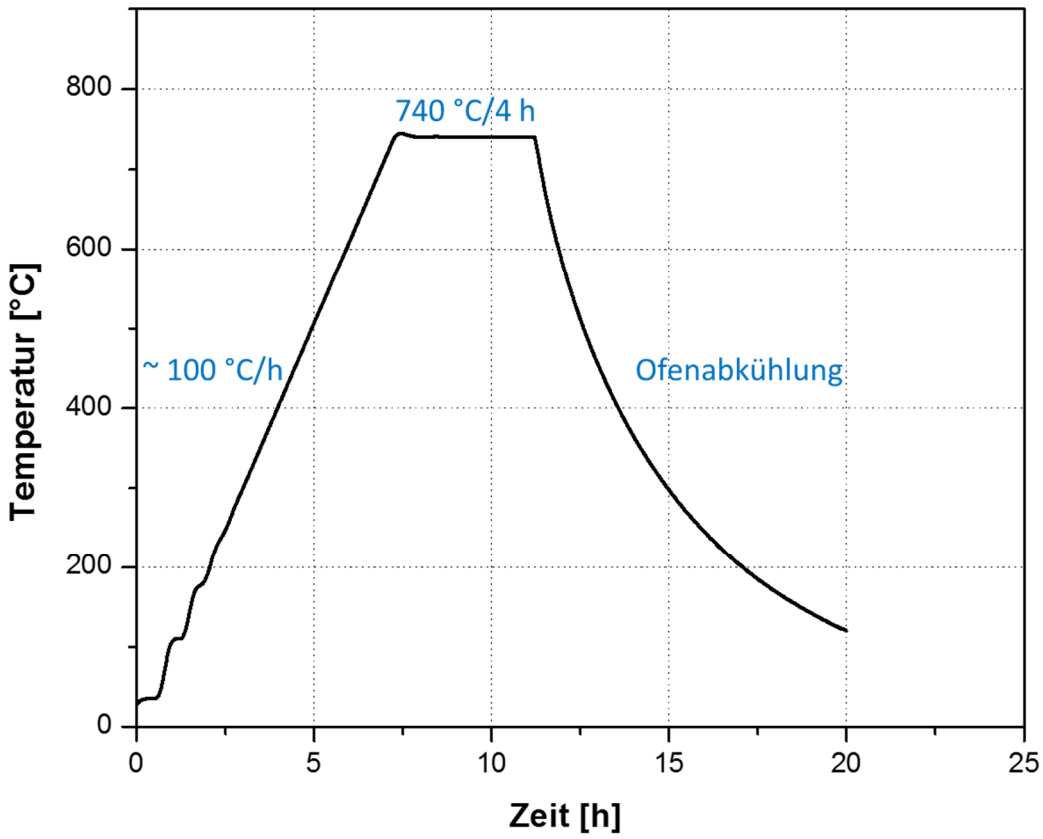


Abbildung 6-8: Gemessenes Temperaturprofil der nach dem Schweißprozess durchgeführten Wärmenachbehandlung.

6.2 Charakterisierung

6.2.1 Makrohärtemessung

Makrohärtemessungen nach Vickers wurden an der Emco Test M1C 010 Härteprüfmaschine nach ÖNORM EN ISO 6507-1:2006 durchgeführt. Für die Härteprüfung wurde eine Prüfkraft von 9,807 N (HV 1) verwendet. Um die Härteverteilung innerhalb der WEZ, aber auch im Grundwerkstoff und im Schweißgut darzustellen, wurden sogenannte Härtemappings erstellt. Der Abstand der Messpunkte für das Mapping betrug 0,25 mm in Längsachse (um eine möglichst feine Auflösung der WEZ zu bekommen) und 0,5 mm quer dazu.

6.2.2 Zeitstandversuche

Das Kriechverhalten der Schweißverbindungen (MARBN 1 und MARBN 2), aber auch des Grundwerkstoffes MARBN 2 wurde mithilfe von Zeitstandversuchen gemäß ÖNORM EN ISO 204 durchgeführt.

Für die durchgeführten Zeitstandversuche wurde die Geometrie in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 204 verwendet – siehe Abbildung 6-9. Die Messschneiden dienen zur Messung der Verlängerung während des Zeitstandversuches, um in weiterer Folge die Kriechkurve der jeweiligen Probe zu ermitteln. Die Probengeometrie, dargestellt in Abbildung 6-9, wurde für die Grundwerkstoffproben des MARBN 2 und für die Schweißverbindungen des MARBN 1 verwendet. Die Messung der Verlängerung zwischen den Messschneiden ist aber für Schweißverbindungen nicht notwendig, da die Verformung in den Schweißverbindungen sehr lokal auftritt und man daher keine Rückschlüsse auf das Kriechverhalten einzelner Zonen ziehen kann. Aus diesem Grund wurde die Geometrie für die Schweißverbindungen von MARBN 2 vereinfacht, indem die Messschneiden weggelassen wurden.

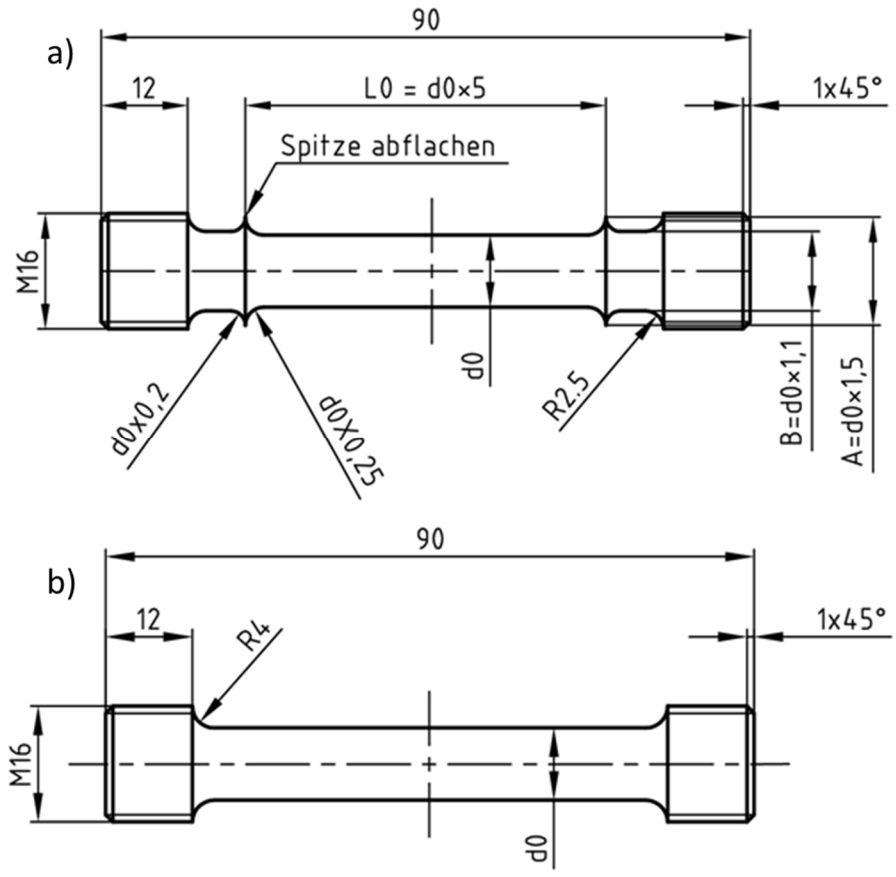


Abbildung 6-9: Verwendete Probengeometrie für die Zeitstandversuche, a) Geometrie mit Messschneiden für MARBN 1 Schweißverbindungen und MARBN 2 Grundwerkstoff sowie b) Geometrie ohne Messschneiden für MARBN 2 Schweißverbindungen.

Die Zeitstandversuche wurden in zwei unterschiedlichen Ofensystemen durchgeführt. Für die Mehrzahl der Versuche wurden Mehrprobenöfen verwendet. Zwei Zeitstandversuche des MARBN 2 Grundwerkstoffes wurden in Einzelprobenöfen durchgeführt.

Beim Einzelprobenofen kann nur jeweils eine Probe geprüft werden. Hierbei erfolgt die Messung der Verlängerung kontinuierlich mittels Dehnmessaufnehmer. Beim Mehrprobenofen können je nach Ofenkalibrierung sechs bis neun Kriechproben gleichzeitig geprüft werden. Die Messung der Längenänderung kann allerdings nur unterbrochen durchgeführt werden. Das heißt: Die Proben werden in wiederkehrenden Zeitabständen entlastet und auf Raumtemperatur abgekühlt, anschließend wird mit einer Messvorrichtung die Längenänderung gemessen. Die Spannung, die im Prüfquerschnitt wirkt, wird durch die Prüfkraft und durch den Probendurchmesser (d_0) bestimmt. Abbildung 6-10 zeigt schematisch die Probenentnahme einer geschweißten Kriechprobe aus der Schweißverbindung. Die Proben wurden normal zur Schweißrichtung entnommen. Es wurde darauf geachtet, dass sich die Schweißnaht in der Mitte der Kriechprobe befindet, damit sich sowohl Schweißgut als auch WEZ im Prüfbereich befinden (L_0 in Abbildung 6-9).

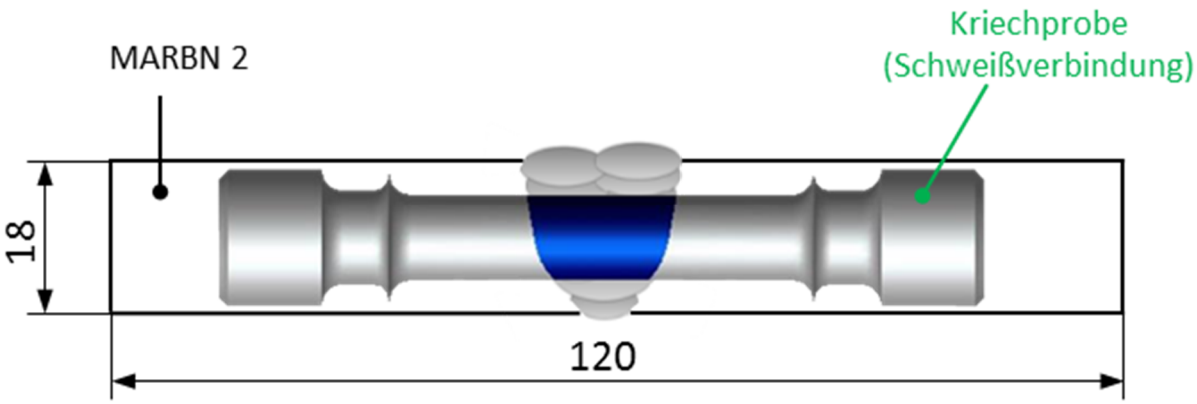


Abbildung 6-10: Schematische Darstellung der Kriechprobenentnahme. [115]

Auch die Grundwerkstoffproben des MARBN 2 wurden so entnommen, dass sich die Probenmitte im Zentrum der Platte befand. Sowohl die Zeitstandversuche des Grundwerkstoffes als auch die der MARBN 1 und 2 Schweißverbindungen wurde bei 650 °C durchgeführt. Um das Kriechverhalten in Abhängigkeit der Spannung zu untersuchen, wurden die Proben bei unterschiedlichen Spannungen getestet. Tabelle 6-8 zeigt die Prüfmatrix für die durchgeführten Zeitstandversuche.

Tabelle 6-8: Übersicht über die Prüfparameter der durchgeführten Zeitstandversuche.

	Prüftemperatur [°C]	Prüfspannung [MPa]								
		150	130	120	110	100	90	80	70	60
MARBN 1 WIG-Schweißverbindungen	**650**	x	x			x		x	x	
MARBN 2 Grundwerkstoff	**650**	x	x	x	x	x	x	x	x	x
MARBN 2 MAG-Schweißverbindungen	**650**	x	x			x		x	x	x
MARBN 2 FSW-Schweißverbindungen	**650**	x	x			x				
MARBN 2 WEZ-Simulationen	**650**	x	x			x		x		
MARBN 2 EBW-Schweißverbindungen	**650**		x			x		x		

6.2.3 Makroskopische Untersuchungen

Makroskopische Untersuchungen von Schliffproben geben Anhaltspunkte über den Gefügeaufbau und die Verteilung der Gefügebestandteile. Mithilfe von Makroschliffen können somit die einzelnen Zonen einer Schweißverbindung, der Lagenaufbau im Schweißgut, aber auch die Fehler in der Schweißverbindung sehr gut detektiert werden. Aus diesem Grund wurden Makroschliffe der einzelnen Schweißverbindungen angefertigt. Des Weiteren wurden Makroschliffe der gebrochenen Kriechproben hergestellt und analysiert. Zur Schliffherstellung wurden die Proben kalt eingebettet und bis zu einer Körnung von 4.000 feingeschliffen. Um die Gefügebereiche sichtbar zu machen, wurde die Makroätzung nach Adler verwendet – siehe Tabelle 6-9.

Tabelle 6-9: Chemische Zusammensetzung des Ätzmittels nach Adler. [120]

Bezeichnung	Zusammensetzung		Ätzprozedur	Ätzeffekt
Adler Ätzung	25 ml	dest. Wasser	Tauchen	Kornflächenätzung – Sichtbarmachen der Gefügebereiche in der Schweißverbindung
	50 ml	Salzsäure (32%ig)		
	15 g	Eisen (III)-chlorid		
	3 g	Diammoniumtetrachlorocuprat (II)		

6.2.4 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden am Auflichtmikroskop Axio Observer.Z1m von Zeiss durchgeführt. Es wurden sowohl die Schweißverbindungen vor dem Kriechversuch als auch

die gebrochenen Proben lichtmikroskopisch untersucht. Für diese lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden die Proben warm in Epoxidharz eingebettet. Der nachfolgende Schleifprozess erfolgte bis zu einer Körnung von 4.000, anschließend wurden die Proben mit Suspensionen der Körnung 6, 3 und 1 µm poliert. Alle Mikroschliffe der gebrochenen Kriechproben wurden zuerst ungeätzt am Lichtmikroskop untersucht, da die Kriechporen im ungeätzten Zustand besser sichtbar sind.

Vor dem Ätzen der Proben wurden diese vibrationspoliert. Es hat sich herausgestellt, dass der Ätzangriff an den Schliffen durch Vibrationspolieren gleichmäßiger und besser ist. Das Vibrationspolieren wurde an der Bühler Vibromet 2 Poliermaschine durchgeführt. Die Polierdauer betrug 24 h. Als Suspension wurde eine Aluminiumoxidpolitur mit einer Körnung von 0,02 µm verwendet.

Als Ätzmittel wurde eine modifizierte Lichtenegger Bloech Mischung gewählt – siehe Tabelle 6-10. Dabei wurde die zu ätzende Fläche komplett in das Ätzmittel getaucht und mehrere Sekunde darin geschwenkt, bis die Oberfläche golden glänzte. Nach dem Reinigen der Probe mit Alkohol erfolgte die Trocknung unter einem Heißluftfön.

Tabelle 6-10: Chemische Zusammensetzung der modifizierten Lichtenegger Bloech Ätzung. [32], [120]

Bezeichnung	Zusammensetzung		Ätzprozedur	Ätzeffekt
Lichtenegger Bloech Ätzung (modifiziert)	100 ml 0,75 ml 0,90 g	dest. Wasser Ammoniumbifluorid Kaliumbisulfid	Tauchen	Farbätzung zur Bestimmung der ehemaligen Austenitkorngrenzen, der Martensitlattengrenzen und der Ausscheidungen

6.2.5 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Um die mikrostrukturellen Änderungen und die Schädigungsentwicklung der kriechbelasteten Proben zu untersuchen, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen durchgeführt.

6.2.5.1 Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie

Für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde ein Feldemissionsgerät des Typs Zeiss ULTRA 55 verwendet. Die Aufnahmen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 6 kV und einem Arbeitsabstand zwischen 4,6 und 5,5 mm durchgeführt. Die Ausscheidungsbestimmung erfolgte durch Elementcharakterisierung mithilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX). Dafür wurde ein EDX-Detektor des Typs EDAX Phoenix verwendet.

6.2.5.2 EBSD-Untersuchungen

EBSD-Untersuchungen dienen dazu, kristallografische Strukturen von Werkstoffen und ihre Ausrichtung zu analysieren. Mit diesem Verfahren ist es somit möglich, Kriechschädigung in Bezug auf die Mikrostruktur zu analysieren. Bei der EBSD-Untersuchungsmethode wird der einfallende Elektronenstrahl am Kristallgitter gebeugt, das dabei entstehende Beugungsmuster gibt Aufschluss über die Orientierung und Struktur der Kristalle. Um eine möglichst hohe Intensität der am Kristallgitter gebeugten Elektronen zu bekommen, wird die Probe um 70° gegen die Strahlrichtung gekippt. [36], [121]

Die EBSD-Experimente wurden am Feldemissionsgerät des Typs Zeiss ULTRA 55 durchgeführt und folgende Parameter wurden verwendet: Beschleunigungsspannung von 20 kV, ein Arbeitsabstand von 10 mm, Schrittweite von 0,2 µm für Detailaufnahmen und 2 µm für Übersichtsaufnahmen. Die EBSD-Methode wurde in dieser Arbeit für die Analyse der komplexen Gefügestruktur der unterschiedlichen Schweißverbindungen und in weiterer Folge auch dafür verwendet, um einen Zusammenhang zwischen Kriechporenbildung und Mikrostruktur zu bekommen.

6.3 Synchrotron µCT-Experimente

Für die Schädigungsuntersuchungen mithilfe der Synchrotronstrahlung wurden die kriechbelasteten Proben der WIG-Schweißverbindungen der MARBN 1 Schmelze verwendet. Erstmalig sollte dreidimensional die Kriechschädigung in der WEZ von Schweißverbindungen untersucht werden, um damit neue Rückschlüsse auf das Kriechverhalten ziehen zu können.

6.3.1 Versuchsaufbau SR-µCT SPring8

Die Experimente wurden am SPring8 an der Beamline BL20XU durchgeführt. Der Aufbau des SR-µCT-Experiments ist schematisch in Abbildung 6-11 dargestellt. Die im Speicherring erzeugte Synchrotronstrahlung wird durch Strahlführungssysteme zur Beamline gebracht, dabei wird der Synchrotronstrahl, der polychromatisch aufgebaut ist (aus verschiedenen Wellenlängen zusammengesetzt), durch einen mit Stickstoff gekühlten Doppelmonochromator geschickt. Für das gegenständliche Experiment wurde der Synchrotronstrahl mithilfe des Monochromators auf eine bestimmte Wellenlänge gebracht, sodass der Strahl die für das Experiment notwendige optimale Energie von 38,26 keV aufwies.

Der Synchrotronstrahl trifft auf die Probe, wird teilweise absorbiert und durchdringt die Probe. Der Teil, der durch die Probe dringt, trifft auf den Szintillator (Lu2SiO5:Ce), der die Intensität der aufgenommenen Strahlung umwandelt und eine Abbildung erzeugt. Diese Abbildung wird durch optische Systeme vergrößert und in einer CCD (charge-coupled device)-Kamera gespeichert. Der Abstand zwischen Probe und Detektor betrug 55 mm. Um eine komplette dreidimensionale Abbildung zu erzeugen, ist es notwendig, die Proben in unterschiedlichen Winkelpositionen zu untersuchen. Dazu wurde die Probe durch den Positioniertisch bis zu einem Winkel von 180° rotiert, wobei jeweils nach 0,12° eine Aufnahme angefertigt wurde. Somit ergibt sich für ein Experiment eine Anzahl von 1.500 Aufnahmen. Das Aufnahmefenster, also die Breite und Höhe des Strahls, betrug 1.000 x 650 µm. [93]

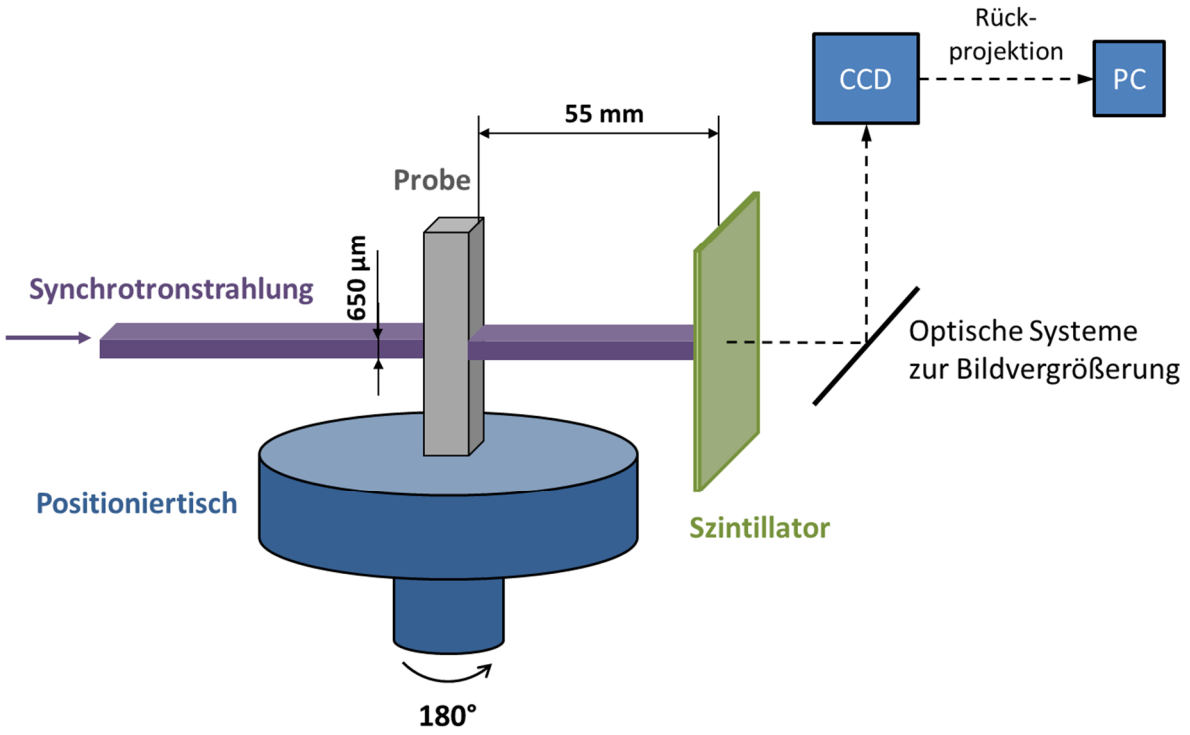


Abbildung 6-11: Schematischer Aufbau für die SR-µCT-Untersuchungen an der BL20XU, SPring8. [92]

Die CCD-Kamera besitzt eine Auflösung von 1 µm, womit die in weiterer Folge erzeugten, dreidimensionalen Bilder eine Voxelgröße (dreidimensionaler Pixelpunkt) von 0,5 µm besitzen. Die mit der CCD-Kamera aufgenommenen Radiogramme werden anschließend in zweidimensionale Querschnittsbilder der Probe rücktransformiert.

Abbildung 6-12a zeigt, wie die Erzeugung der radiografischen Projektion am Szintillator bzw. an der CCD-Kamera erfolgt. Trifft der Strahl auf Bereiche, die einen geringeren Absorptionskoeffizienten aufweisen, z. B. dargestellt durch eine Pore, so gelangt mehr Strahlung auf den Szintillator und es entsteht ein dunkler Bereich. Umgekehrt gilt: Trifft der Strahl auf

Bereiche, die einen höheren Absorptionskoeffizienten aufweisen, erscheint der Bereich heller. Abbildung 6-12b zeigt die Rücktransformation der radiografischen Projektionen auf die Querschnittsbilder für die Positionen 0° und 90°. Man erkennt sofort: Je mehr radiografische Bilder in unterschiedlicher Winkelposition abgebildet werden, desto genauer wird die Auflösung der rekonstruierten Bilder. Detailinformationen zum Mechanismus der Rückprojektion beschreibt Banhart [92].

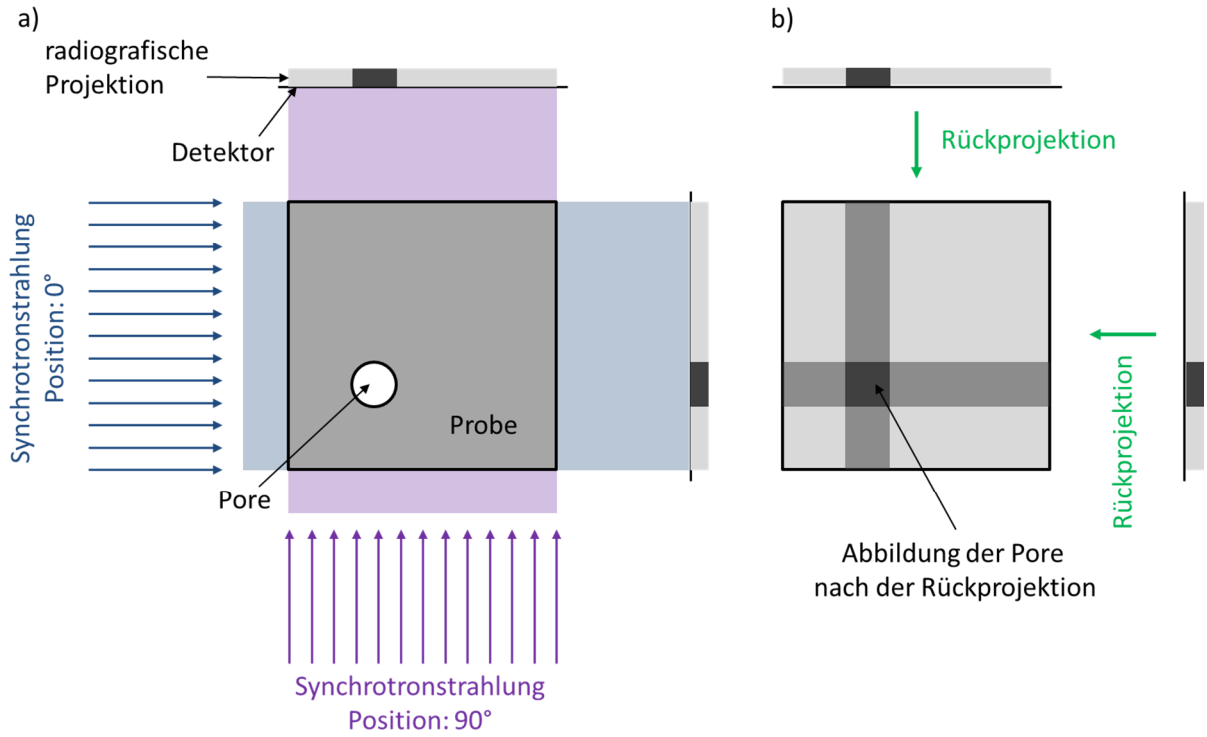


Abbildung 6-12: Darstellung der a) radiografischen Projektion und der b) Rücktransformation basierend auf zwei Aufnahmen der Probe bei 0° und 90°. [92]

Die aus der Rückprojektion entstandenen 16-bit Graustufenbilder wurden in weiterer Folge zu 8-bit Bildern konvertiert und mittels der Software ImageJ zu einem einheitlichen Bildpaket gestapelt. Die dreidimensionale Rekonstruktion der Bilder erfolgt durch Segmentierung auf Basis der Graustufeninformation, allerdings können die Bilder mitunter einige Bildartefakte wie Ringartefakte oder auch Artefakte durch Strahlaufhärtung erfahren. Diese müssen vor der Segmentierung beseitigt werden, um die 3D-Rekonstruierung nicht zu verfälschen. Die Artefakte wurden mithilfe von Filterungsprozessen bestmöglich beseitigt. Nähere Informationen über die Beseitigung der Ringartefakte der untersuchten Proben können in der Arbeit von Pelzmann [122] nachgeschlagen werden. Die Filterungsprozesse, die 3D-Rekonstruktion und die quantitative Auswertung der Poren wurden mit der Software Avizo Fire 8.1 durchgeführt.

7 Ergebnisse und Diskussion

Das Kapitel „Ergebnisse und Diskussion“ ist in zwei Unterkapitel aufgeteilt. Es werden einerseits die Ergebnisse des Schweißverhaltens und andererseits die Ergebnisse nach der Kriechschädigung dargestellt und diskutiert. Abbildung 7-1 zeigt eine Übersicht über den Aufbau dieses Kapitels.

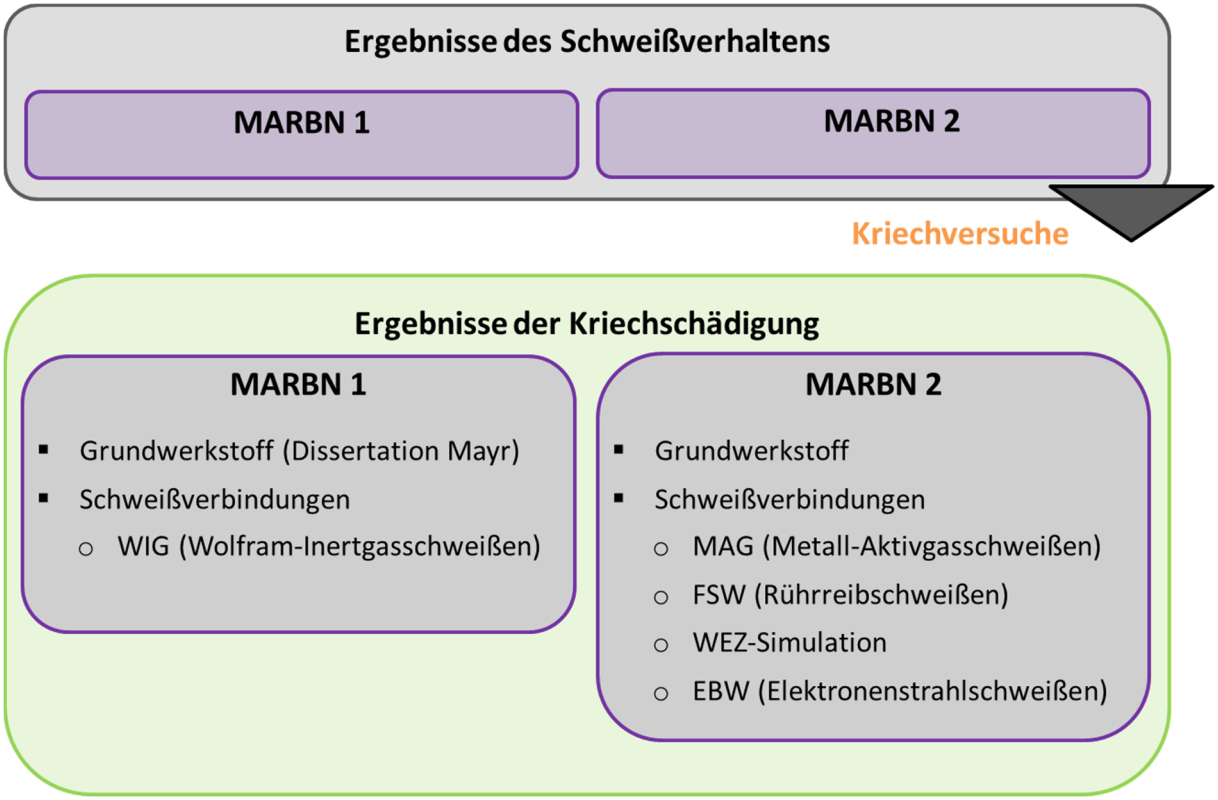


Abbildung 7-1: Schematische Übersicht über den Aufbau der Ergebnisse.

Abbildung 7-2a zeigt die martensitische Gefügestruktur nach der Qualitätswärmebehandlung des MARBN 2 Stahls. Es sind deutlich die ehemaligen Austenitkorngrenzen mit einer durchschnittlichen Korngröße von 350 µm zu erkennen. Im Vergleich zum MARBN 1 [111] ist die durchschnittliche Korngröße somit um 100 µm größer. Abbildung 7-2b zeigt eine vergrößerte Darstellung der martensitischen Struktur mit Ausscheidungen an den ehemaligen Austenit- und Martensitlattengrenzen. Lichtmikroskopisch sind zwischen der von Mayr et al. [31], [111] untersuchten Mikrostruktur des MARBN 1 und der hier untersuchten Mikrostruktur des MARBN 2, bis auf die Korngröße, keine Unterschiede zu erkennen.

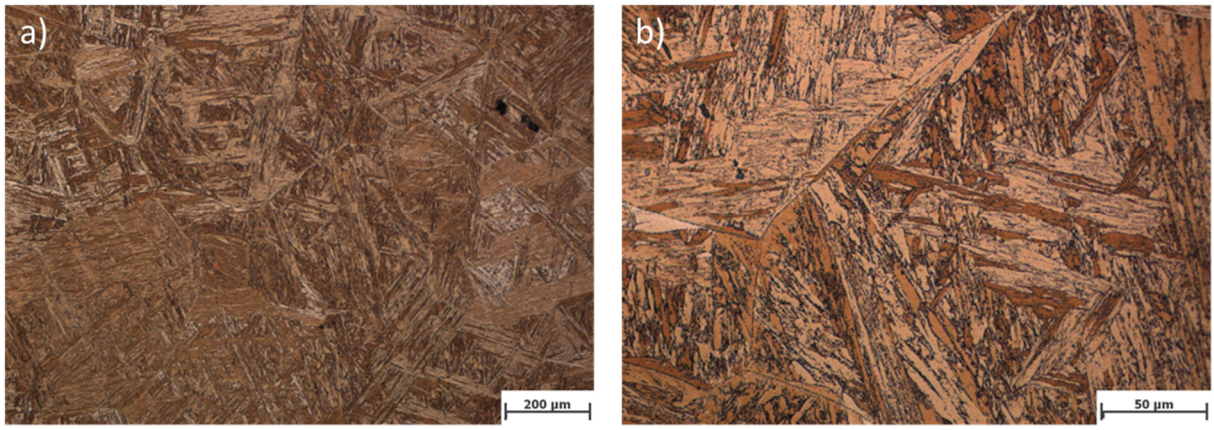


Abbildung 7-2: a) Angelassene martensitische Struktur und b) Mikrostruktur des MARBN 2 Werkstoffes nach der Qualitätswärmebehandlung. [123]

7.1 Ergebnisse Schweißverbindungen

7.1.1 WIG-Schweißung/MARBN 1

Der MARBN 1 Werkstoff ist mit dem WIG-Verfahren und dem verwendeten Nickelbasis-Schweißgut problemlos schweißbar und frei von Fehlern. Abbildung 7-3 zeigt den Makroschliff der WIG-Schweißverbindung. Durch die Verwendung des Nickelbasis-Schweißgutes kann man deutlich das Schweißgut vom MARBN 1 Werkstoff unterscheiden. Auch der Lagenaufbau im Schweißgut (SG) ist klar ersichtlich. Die durch den Schweißprozess entstandene WEZ besitzt eine Breite von etwa 2 mm, was vergleichbar ist mit der von Albert et al. [75] untersuchten Breite der WEZ von WIG-Schweißverbindungen eines ähnlichen 9 % Cr-Stahls mit einem Nickelbasis-Schweißgut.

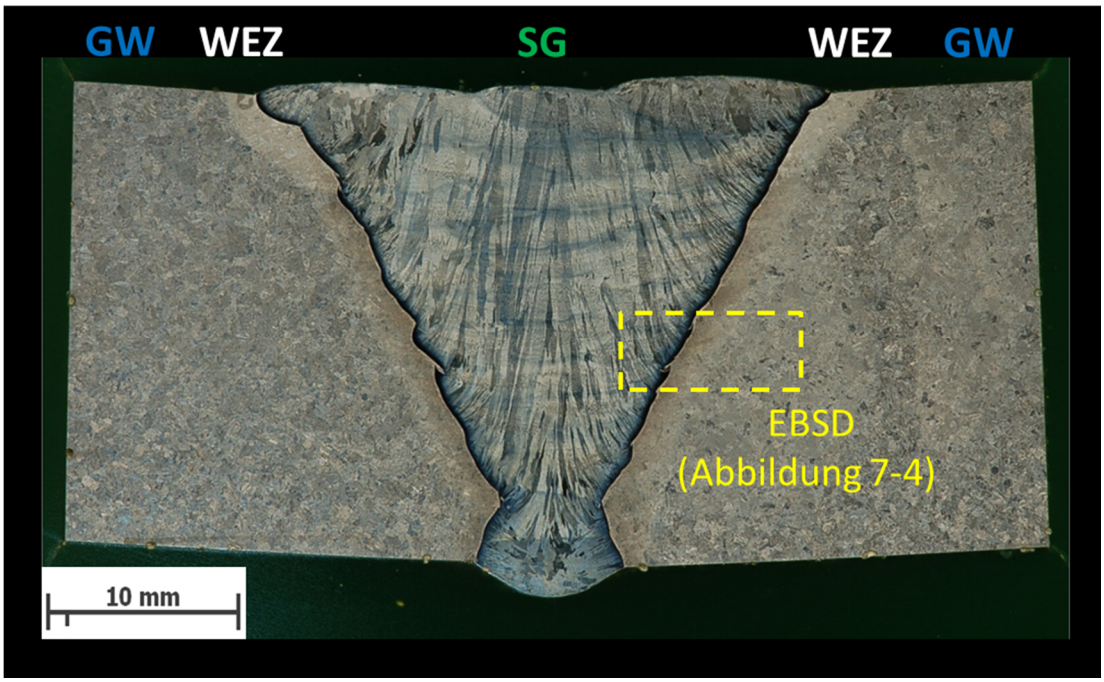


Abbildung 7-3: Makroskopisches Bild der WIG-Schweißverbindung des MARBN 1. [124]

Um die Mikrostruktur der Schweißverbindung genauer zu charakterisieren, wurde eine EBSD-Messung durchgeführt, die die Bereiche Schweißgut (SG), Wärmeeinflusszone (WEZ) und Grundwerkstoff (GW) beinhaltet – siehe Abbildung 7-4.

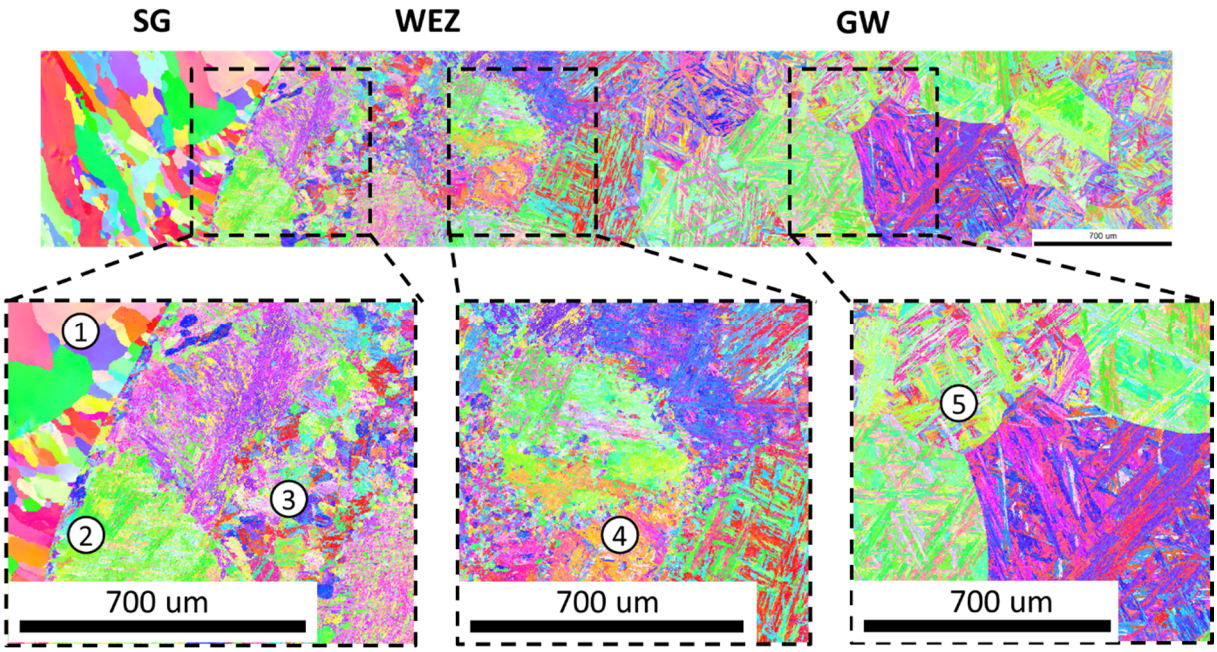


Abbildung 7-4: EBSD-Messungen der WIG-Schweißverbindung mit den Bereichen SG, WEZ und GW.

Die Ergebnisse in Abbildung 7-4 zeigen, dass die EBSD-Messung in fünf charakteristische Bereiche unterteilt werden kann:

Bereich 1: Dieser Bereich stellt das Schweißgut nahe der Fusionslinie dar. Aufgrund der kubisch flächenzentrierten Gitterstruktur zeigt die EBSD-Messung einen deutlichen Unterschied zur martensitischen Struktur (tetragonal verzerrtes kubisch raumzentriertes Gitter). Zusätzlich sieht man im Bereich 1 durch die Kornform (Stengelkristalle) die Erstarrungsrichtung des Schweißgutes.

Bereich 2: Knapp neben der Fusionslinie haben sich während des Schweißprozesses feine neue Körner gebildet. Die Bildung der Körner könnte mit der unterschiedlichen Gitterstruktur von Schweißgut und dem zu verschweißenden Werkstoff zusammenhängen. Die unterschiedliche Kristallstruktur zwischen Schweißgut und WEZ könnte somit ein Anwachsen der Körner an der Fusionslinie verhindern, womit es zur Bildung sehr kleiner Körner entlang der Fusionslinie kommt, die somit die Verbindung zwischen Schweißgut und Wärmeeinflusszone darstellen. Albert et al. [75] und Laha et al. [125] berichteten ebenfalls von sogenannten Grenzschichten an der Fusionslinie zwischen 9 % Cr-Stahl und Nickelbasis-Schweißgut. Der Bildungsmechanismus, der dahinter steckt, konnte allerdings auch von ihnen nicht vollständig geklärt werden. Ob und wie sich diese Zone auf das Kriechverhalten auswirkt, kann nur durch Kriechversuche ermittelt werden und wird in Kapitel 7.2.1 erläutert.

Bereich 3: Nahe der Fusionslinie, also in Temperaturbereichen weit über Ac_3, bildeten sich durch die Gitterumwandlung während des Schweißprozesses neue Körner, die im Vergleich zum Grundwerkstoff eine Korngröße von ungefähr 50 µm aufweisen. In diesem Bereich hat die Martensit-/Austenit-Rücktransformation also während des Schweißprozesses nicht vollständig stattgefunden, ansonsten hätte sich die Korngröße nicht verändert. Der Grund für die Entstehung dieses Gefügebandes kann derzeit nicht vollständig erklärt werden. Allerdings kann es sein, dass in diesem Bereich aufgrund von Bornitriden, wie von Mayr et al. [31], [110] beschrieben, zu wenig Bor für die Stabilisierung der Korngrenzen vorhanden war und es somit bei Überschreitung von Ac_1 und in weiterer Folge von Ac_3 zur diffusionsgesteuerten Nukleation gekommen ist. Durch die weitere Temperaturzunahme sind diese Körner dann weiter angewachsen.

Bereich 4: Dieser Bereich kennzeichnet die Position in der WEZ, die während des Schweißens eine Temperaturbelastung bis knapp über Ac_3 erfahren hat. Wie bereits in Kapitel 5.3.2 beschrieben, erfolgt beim MARBN-Stahl eine Martensit-Rücktransformation, womit die Kornstruktur und die kristallografische Orientierung erhalten bleiben. In diesem Bereich sind kleine Körner um die ehemaligen Austenitkorngrenzen zu sehen. Die Bildung dieser Körner durch diffusionskontrollierte Nukleation wurde auch von Abe et al. [64] und Tsukamoto et al. [69] experimentell nachgewiesen. Die Entstehung dieser Körner wurde in 5.3.2 beschrieben und ist schematisch in Abbildung 5-7 dargestellt.

Bereich 5: Der Bereich des unbeeinflussten Grundwerkstoffes. Die Temperaturbelastung in diesem Bereich hat keine wesentliche Auswirkung auf die Mikrostruktur des Werkstoffes.

7.1.2 MAG-Fülldraht-Schweißung/MARBN 2

Für den MARBN 2 Werkstoff wurde gemäß der chemischen Zusammensetzung ein Fülldraht für den MAG-Prozess entwickelt. Abbildung 7-5 zeigt einen Querschliff des neu entwickelten rutilen Fülldrahtes. Durch die genau definierte Zusammensetzung des Pulvers und des Stahlmantels wird bei der Abschmelzung das Schweißgut erzeugt, das dann die chemische Zusammensetzung des Grundwerkstoffes besitzt (siehe Tabelle 6-3) und somit hoffentlich ähnliche Eigenschaften aufweist.

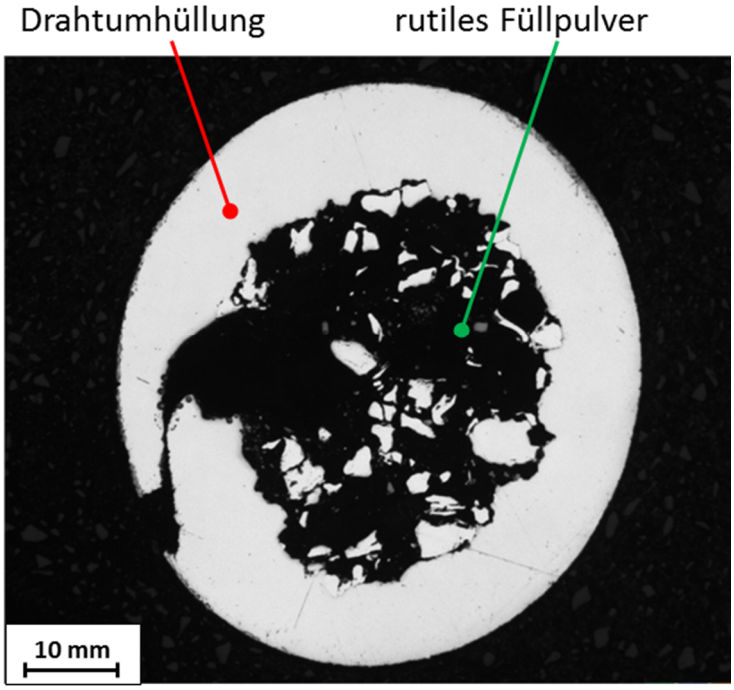


Abbildung 7-5: Querschliff des entwickelten MAG-Fülldrahtes für den MARBN 2 Werkstoff.

Ähnlich wie bei der WIG-Schweißung konnte auch die MAG-Fülldraht-Schweißverbindung problemlos und fehlerfrei hergestellt werden. Anders als beim Nickelbasis-Schweißgut besitzt das Schweißgut der MAG-Schweißung wie der Grundwerkstoff eine martensitische Struktur – siehe Abbildung 7-6. Auch hier ist der Lagenaufbau deutlich zu erkennen. Die dunkelgrauen Bereiche im Schweißgut kennzeichnen, wie zwischen Schweißgut und Grundwerkstoff, ebenfalls Wärmeeinflusszonen. Diese Zonen entstehen im Schweißgut aufgrund des Mehrlagenschweißens. Durch das Schweißen einer neuen Lage entsteht durch den Temperatureinfluss eine Wärmeeinflusszone in der darunterliegenden Lage.

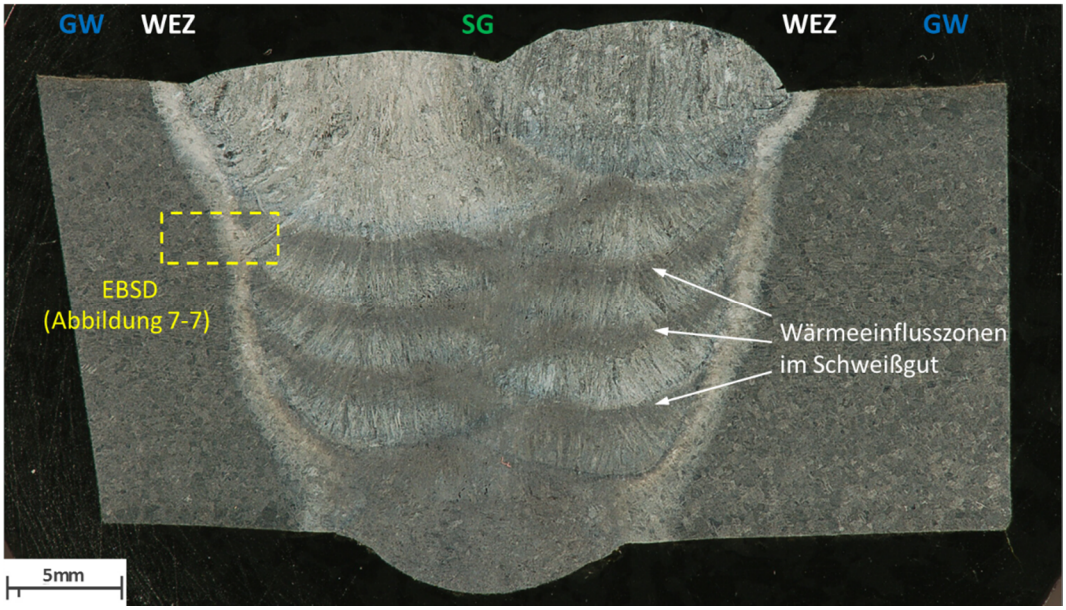


Abbildung 7-6: Makroskopisches Bild der MAG-Fülldraht-Schweißverbindung des MARBN 2.

Die eigentliche Wärmeeinflusszone zwischen Schweißgut und Grundwerkstoff besitzt eine Breite von ungefähr 2,5 mm, ist also nur geringfügig breiter als bei der WIG-Schweißung. Ähnlich wie bei der WIG-Schweißverbindung wurde auch bei der MAG-Schweißverbindung eine EBSD-Messung durchgeführt, die die Bereiche SG, WEZ und GW beinhaltet – siehe Abbildung 7-7.

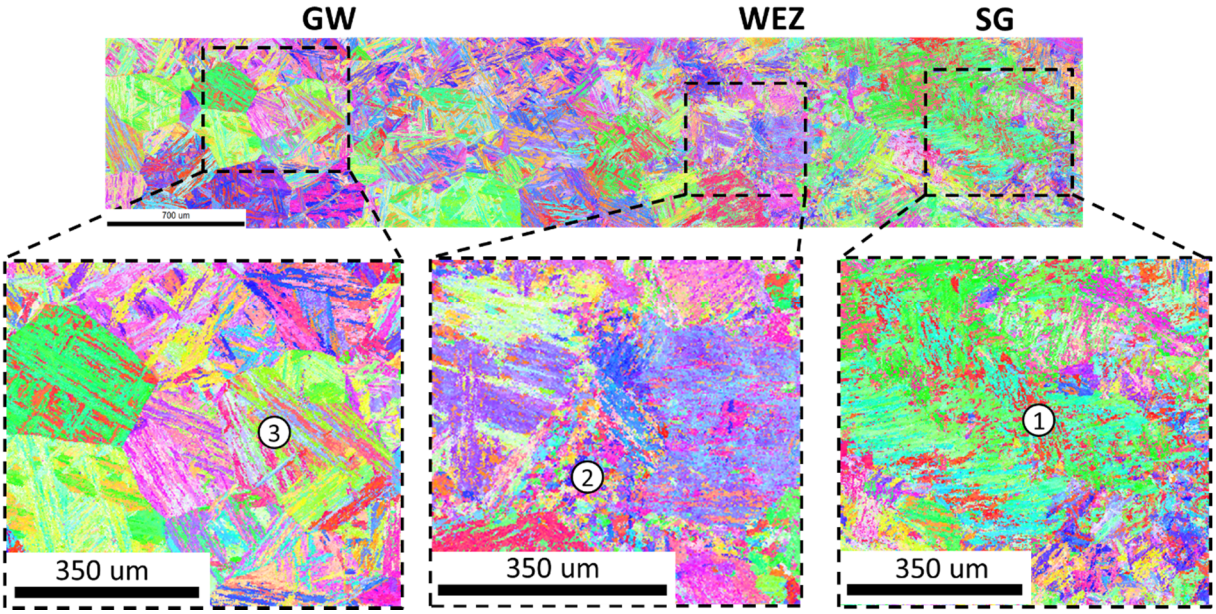


Abbildung 7-7: EBSD-Messung der MAG-Fülldraht-Schweißverbindung mit den Bereichen SG, WEZ und GW. [116]

Bereich 1: Da es sich um ein artgleiches martensitisches Schweißgut handelt, zeigt die EBSD-Messung im Bereich 1 eine martensitische Gefügestruktur. Aufgrund des komplexen Erstarrungsprozesses des Schweißgutes und einer fehlenden Normalisierungswärmebehandlung ist

ein deutlicher Unterschied zur Grundwerkstoffstruktur (Bereich 3) zu erkennen. Auffallend ist, dass im Vergleich zur WIG-Schweißverbindung mit dem Nickelbasis-Schweißgut hier bei der Verwendung eines artgleichen Schweißgutes keine feinen Körner an der Fusionslinie erkennbar sind. Es kommt zur epitaktischen Erstarrung der Schmelze, womit die Kristallisation der Schmelze auf den Gitterebenen der WEZ beginnt [54].

Bereich 2: Dieser Bereich der WEZ ist gekennzeichnet durch eine martensitische Gefügestruktur, auch die ehemaligen Austenitkorngrenzen sind in der WEZ zu erkennen. Ähnlich wie Bereich 4 der WIG-Schweißung sind auch hier kleine Körner an den ehemaligen Austenitkorngrenzen in diesem Bereich der WEZ zu erkennen.

Bereich 3: Zeigt den unbeeinflussten Grundwerkstoff. Aufgrund der Missorientierung der einzelnen Martensitpakete, dargestellt durch unterschiedliche Farben, kann die martensitische Struktur sehr schön abgebildet werden.

7.1.3 Rührreibschweißen (FSW)/MARBN 2

Für die Untersuchung der Schweißbarkeit und der Kriecheigenschaften der FSW-Schweißverbindungen wurden insgesamt zwei Platten verwendet. Platte 1 wurde für die Temperaturmessung des FSW-Prozesses herangezogen und nur auf einer Seite verschweißt. Platte 2 wurde beidseitig verschweißt. Aus Platte 2 wurden in weiterer Folge Schliffproben der Schweißverbindung und Proben für die Kriechversuche gefertigt. Trotz der hohen Prozesskräfte und des hohen Verschleißes des Pins bei Stahlschweißungen konnte der Werkstoff problemlos verrührt werden.

In Abbildung 7-8 ist die Rührzone der FSW-Schweißung von Platte 1 mit den aufgezeichneten Prozessparametern dargestellt. Vorversuche zeigten, dass durch ein stufenweises Reduzieren der Spindeldrehzahl auf 400 U/min die optimale Schweißung erzielt wird. Da bei Verringerung der Drehzahl die Temperatur absinkt (bei gleichbleibendem Vorschub) muss dementsprechend die Anpresskraft auch stufenweise erhöht werden – siehe Abbildung 7-8.

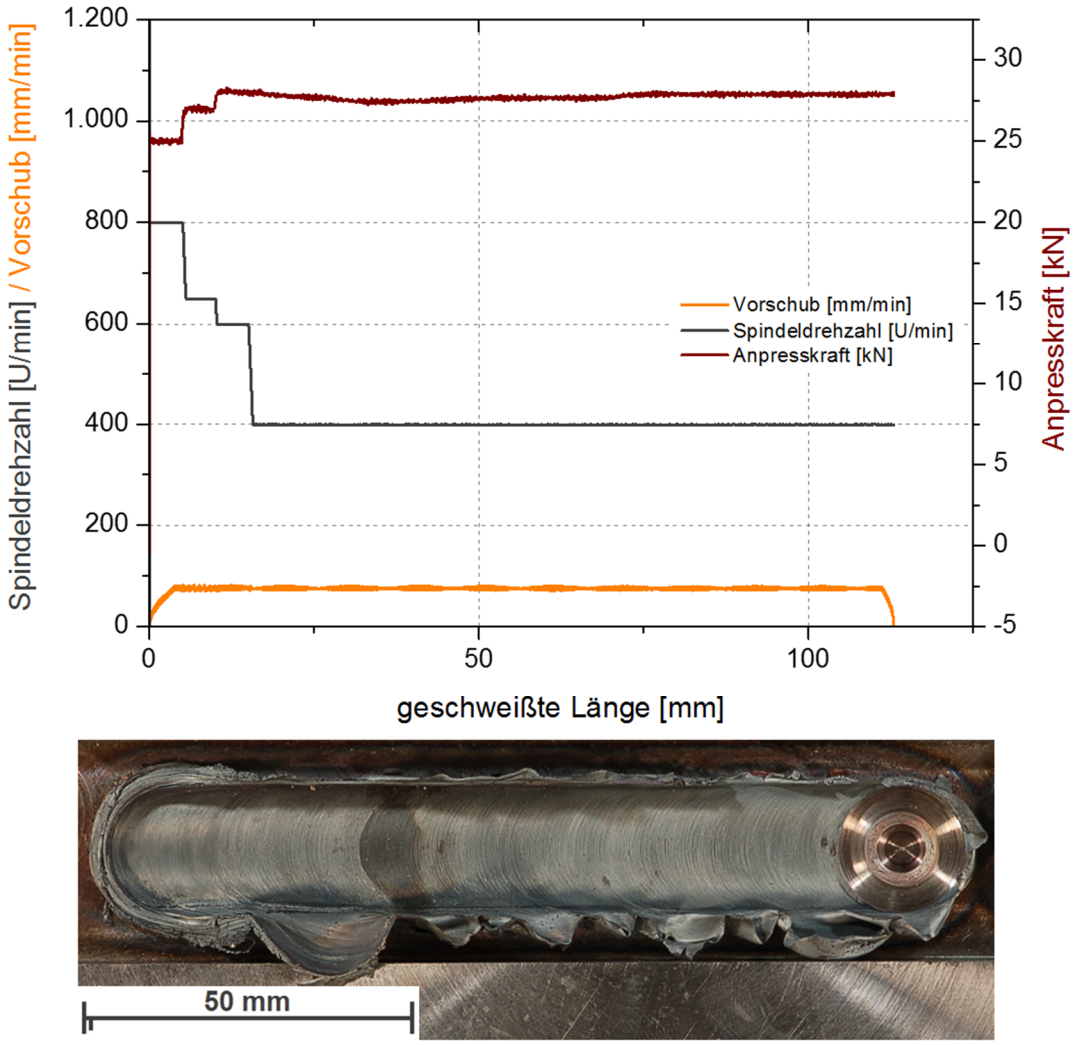


Abbildung 7-8: Makroskopische Abbildung der Rührzone nach dem Schweißprozess von Platte 1 mit den dazu aufgenommenen Maschinendaten.

Um die Temperaturverteilung neben der Rührzone, also in der Wärmeeinflusszone zu bestimmen, wurde während des Verrührens die Temperatur in unterschiedlichen Abständen gemessen. Abbildung 7-9a zeigt die grafischen Auswertungen der Temperaturmessungen. Es ist ersichtlich, dass bei einem Abstand von 6 mm von der Pin-Mittelachse noch Temperaturen von 1.100 °C gemessen werden. Auch bei einem Abstand von 10 mm werden 900 °C erreicht, was die Mikrostruktur noch immer stark beeinflusst. Erst ab einem Abstand von 12 mm ist die Temperaturbelastung so gering, dass keine maßgebliche Beeinflussung des Grundwerkstoffes erfolgt.

Um eine Relation zwischen Temperaturmessung und Mikrostruktur zu erhalten, wurde ein Dilatometerversuch durchgeführt. Als Randbedingungen (Aufheiz- und Abkühlrate) wurden die ermittelten Werte aus der 6 mm Kurve herangezogen – siehe Abbildung 7-9b. Aus der Dilatometerkurve wurden mithilfe der Tangentenmethode die Umwandlungspunkte des MARBN 2 Werkstoffes während des FSW-Prozesses bestimmt und in das Temperaturdiagramm eingetragen.

Die Austenitbildung startet beim Aufheizvorgang bei 940 °C (Ac_1) und endet bei 1.050 °C (Ac_3). Ab dieser Temperatur ist der MARBN 2 Werkstoff beim FSW-Prozess vollkommen austenitisiert. Beim Abkühlen startet die Martensitbildung bei 400 °C (M_s). Ab 325 °C (M_f) ist die Umwandlung beendet und es liegt wieder 100 % Martensit vor. Vergleicht man die ermittelten Umwandlungspunkte mit den Ergebnissen der Temperaturmessung (Abbildung 7-9a), so zeigt sich, dass in 6 mm Entfernung eine volle Austenitisierung und bis 8 mm zumindest eine partielle Austenitisierung stattgefunden hat. Diese Erkenntnis ist in weiterer Folge bei der Erklärung des Schädigungsverhaltens der FSW geschweißten Kriechproben von Bedeutung.

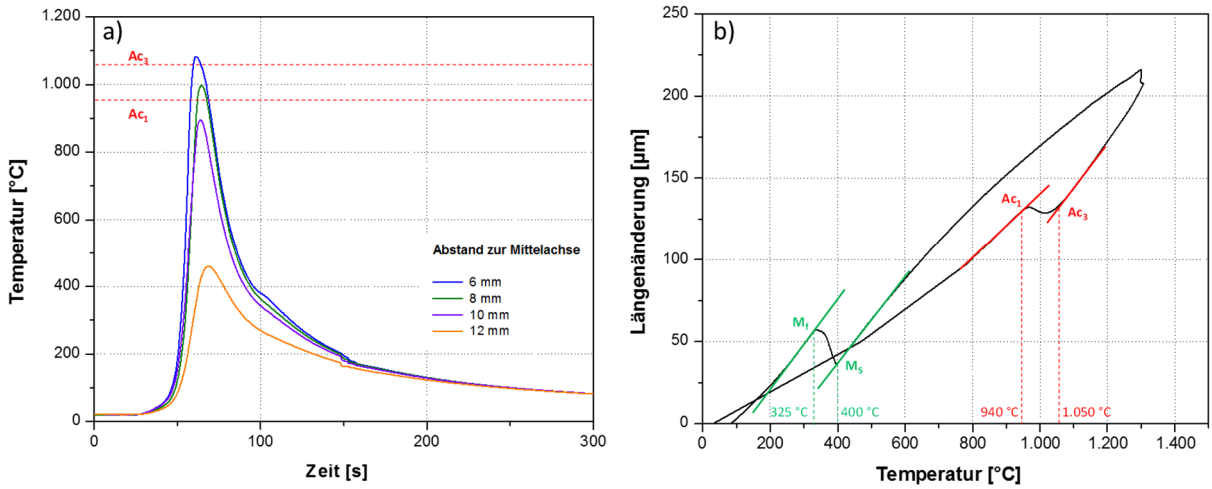


Abbildung 7-9: Grafische Auswertung der a) Temperaturmessung während des FSW-Prozesses und b) Auswertung der Umwandlungspunkte basierend auf der Aufheiz- und Abkühlrate des Temperaturzyklus, gemessen im Abstand von 5 mm zur Mittelachse.

Platte 2 wurde für die Kriechprobenfertigung und für die Mikrostrukturuntersuchung der Schweißnaht verwendet. Abbildung 7-10 zeigt eine Makroaufnahme der geschweißten Platte inklusive der Positionen für den Mikroschliff und die Kriechproben.

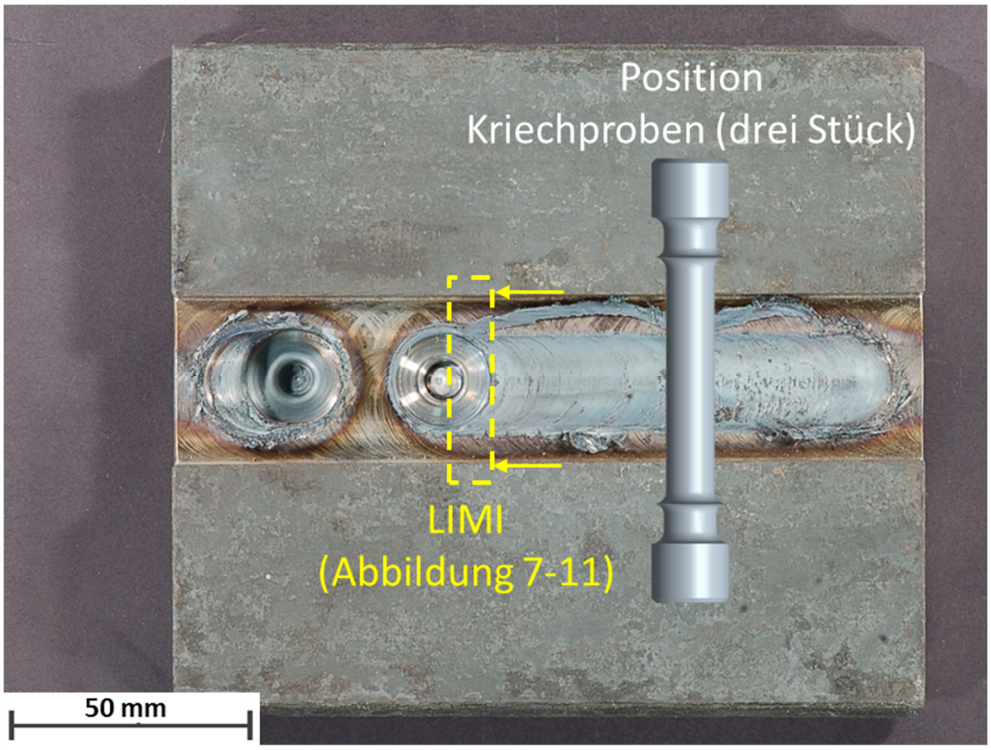


Abbildung 7-10: Makroaufnahme der FSW-Schweißung von Platte 2

Im Querschliff der FSW-Schweißverbindung sind die durch den Schweißprozess charakteristischen Zonen erkennbar, die auf der einen Schweißnahthälfte schematisch durch Einfärben der Bereiche markiert wurden – siehe Abbildung 7-11. Die Schweißnaht setzt sich aus der Rührzone (RZ), der thermomechanisch beeinflussten Zone (TMEZ) und der Wärmeeinflusszone (WEZ) zusammen.

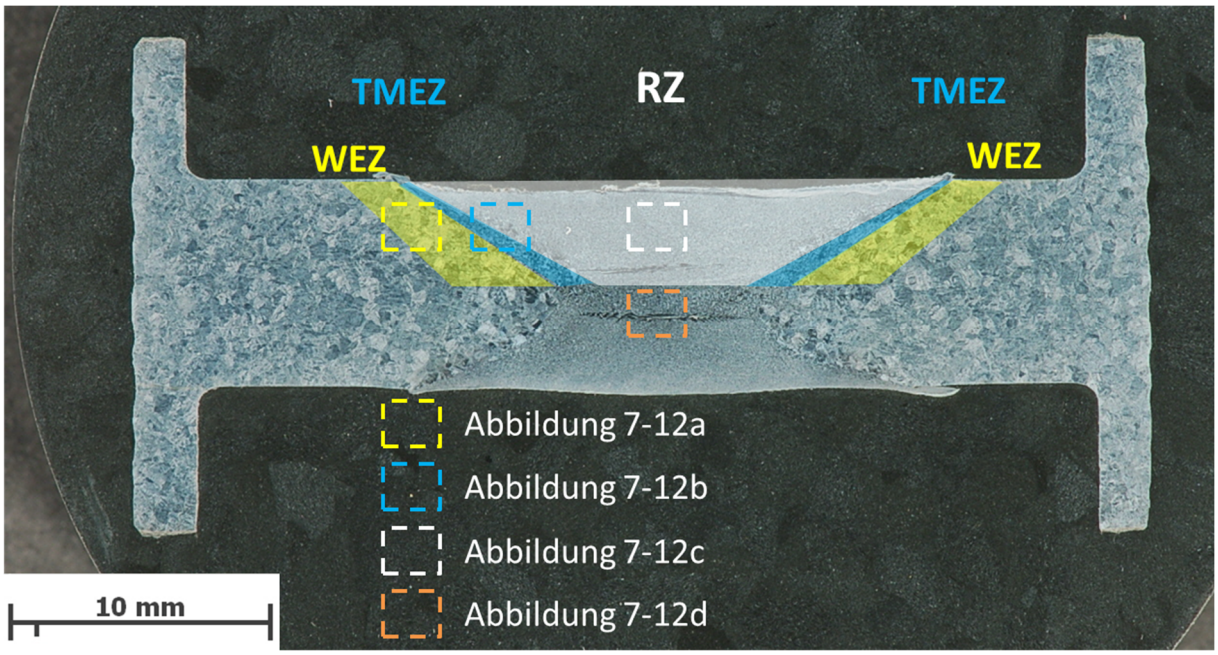


Abbildung 7-11: Makroschliff der FSW-Schweißverbindung inklusive der Markierung der Teilbereiche für die lichtmikroskopischen Aufnahmen.

Die WEZ zeigt auch beim FSW-Verfahren feine Körner entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen, die schon bei der WIG- und der MAG-Schweißung aufgetreten sind – siehe Abbildung 7-12a. Allerdings erstreckt sich diese Zone über 1,5 mm und ist damit deutlich breiter im Vergleich zu den WIG- und MAG-Schweißverbindungen.

Zwischen der Wärmeeinflusszone und der Rührzone liegt die thermomechanisch beeinflusste Zone. Dieser Bereich erfährt neben der Temperaturbelastung zusätzlich eine plastische Verformung durch den Pin und ist hier im Vergleich zur WEZ vergleichsweise schmal. Abbildung 7-12b zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme der TMEZ. Die Mikrostruktur dieser Zone zeigt Bereiche von großen Körnern, wie in der WEZ, allerdings auch Bereiche von feinen Körnern, die aber im Unterschied zur WEZ aufgrund der vom Pin hervorgerufenen Verformung dynamisch rekristallisiert sind. In Abbildung 7-12c ist die Rührzone dargestellt. Diese Zone ist gekennzeichnet durch eine im Vergleich zum Grundwerkstoff sehr feine Kornstruktur. Während des Rührvorganges ist dieser Bereich somit aufgrund der hohen Temperatur und der hohen plastischen Verformung in der Rührzone dynamisch rekristallisiert [126], [127].

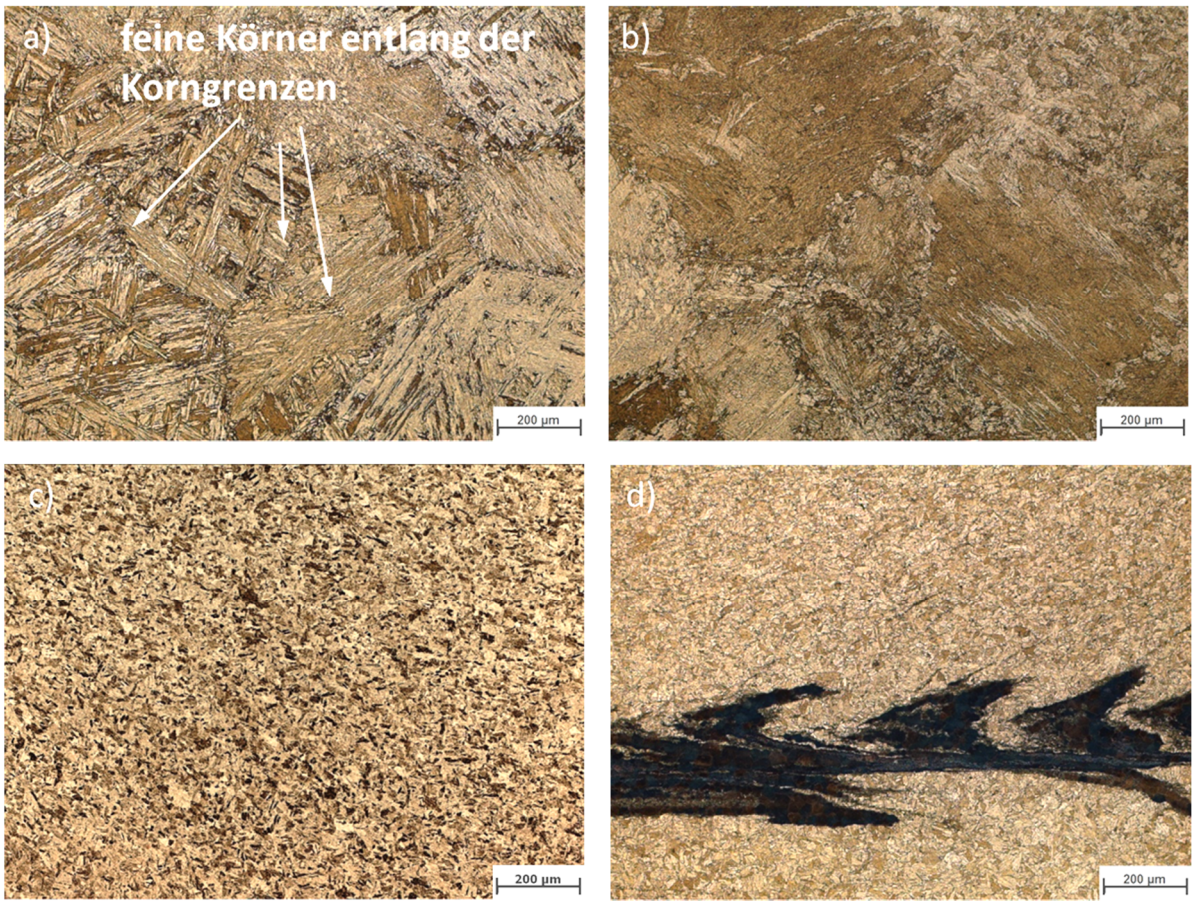


Abbildung 7-12: Lichtmikroskopische Aufnahmen von unterschiedlichen Bereichen der FSW-Schweißverbindung, a) Wärmeeinflusszone, b) thermomechanisch beeinflusste Zone, c) Rührzone und d) Werkzeugverschleiß in der Rührzone.

Zusätzlich sind in der Rührzone noch dunkle Zonen im Schliff erkennbar – siehe Abbildung 7-12d. EDX-Aufnahmen dieser Zonen zeigten im Vergleich zum Grundwerkstoff einen erhöhten Wolframanteil. In diesen Bereichen (Pin-Spitze) hat somit ein erhöhter Werkzeugverschleiß des Pins stattgefunden und es kam zu Wolframablagerungen in der Rührzone, die diese Gefügestruktur hervorrufen.

7.1.4 Simulation der WEZ/MARBN 2

Die durch die Simulation des Schweißzyklus entstandene Wärmeeinflusszone ist in Abbildung 7-13 dargestellt. Um einen deutlicheren optischen Unterschied zwischen WEZ und Grundwerkstoff zu erzielen, wurde ein Härtemapping (HV1) erstellt. Zusätzlich sind schematisch die Positionen der Thermoelemente eingezeichnet. Die Härtemessung zeigt, dass bis zu einer Entfernung von 6 mm die Härte ziemlich konstant zwischen 420 und 450 HV1 liegt und dann kontinuierlich auf das Grundwerkstoffniveau von durchschnittlich 240 HV1 abfällt. Das Rechteck in Abbildung 7-13 kennzeichnet die Position der lichtmikroskopischen Detailaufnahme. Der Abstand zur Probenmitte dieser Detailaufnahme betrug 6-7 mm. Dieser Bereich wurde ausgewählt, da sich auch hier feine Körner entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen gebildet haben. Im Vergleich zu der WIG- oder MAG-Schweißung ist diese Zone breiter und erstreckt sich über einen Bereich von bis zu 1,5 mm – siehe Abbildung 7-14.

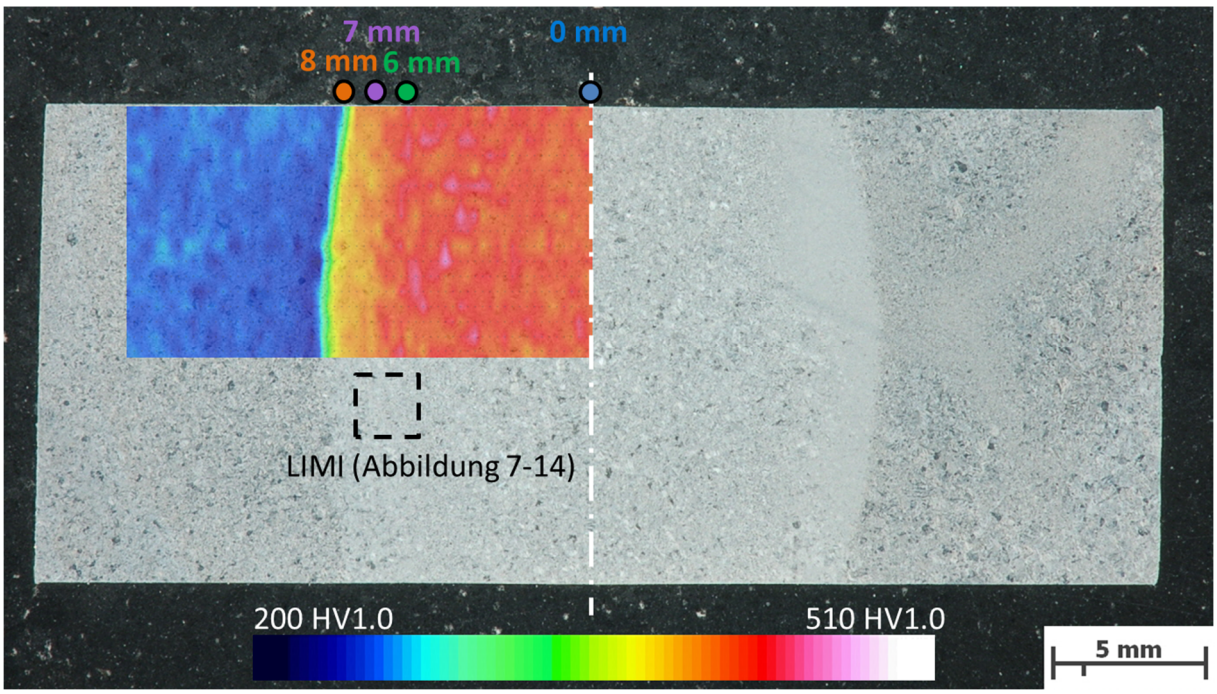


Abbildung 7-13: Mikrostruktur nach der WEZ-Simulation, inklusive Härtemapping und schematischer Darstellung der Positionen der einzelnen Thermoelemente.

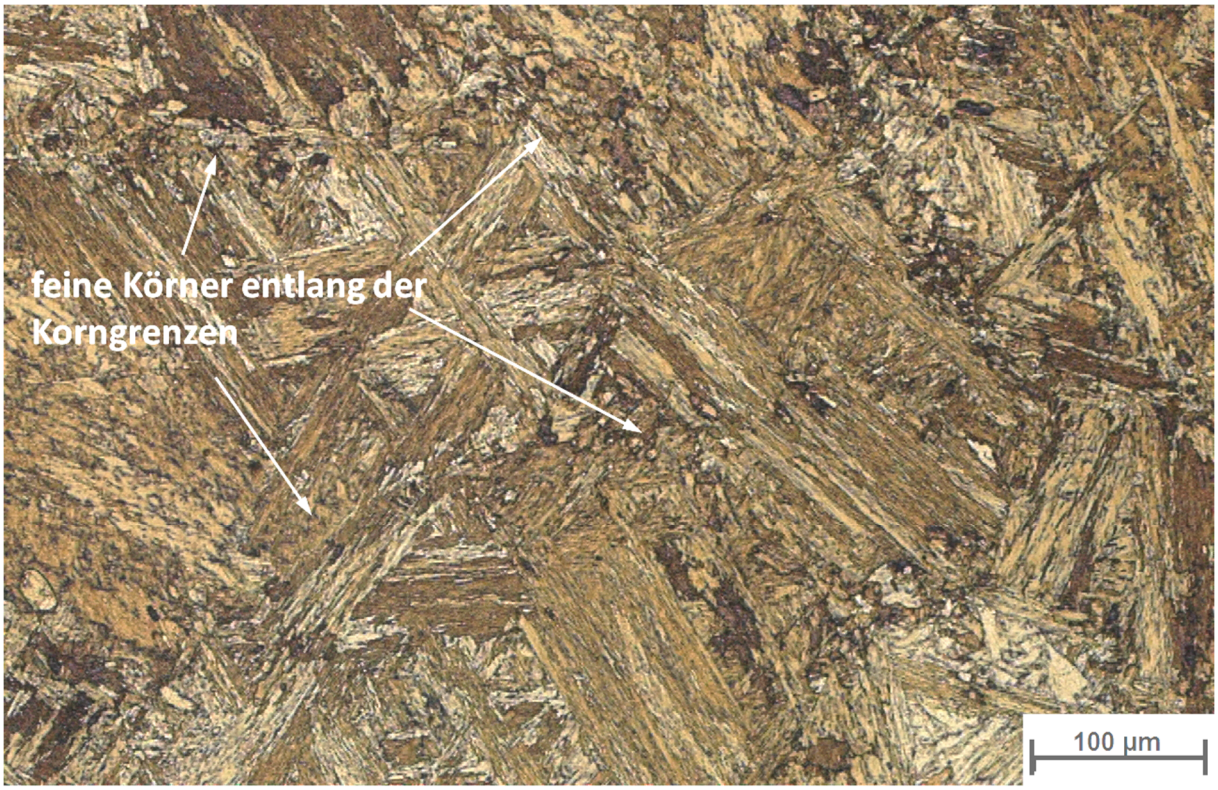


Abbildung 7-14: Lichtmikroskopische Detailaufnahme von feinen Körnern an ehemaligen Austenitkorngrenzen in der WEZ.

Die Auswertung der in Abbildung 7-13 schematisch dargestellten Positionen der Thermoelemente ist in Abbildung 7-15a dargestellt. Um die Relation zwischen Temperaturkurve und Umwandlungsverhalten zu bekommen, wurde der gleiche Testzyklus, der an der Gleeble gefahren wurde, auch am Dilatometer nachgefahren. In Abbildung 7-15b ist die Dilatometerkurve dieses Zyklus dargestellt. Abermals wurden die Umwandlungspunkte mit der Tangentenmethode bestimmt. Die Umwandlung beginnt bei der Erwärmung bei 970 °C (Ac_1) und endet bei 1.070 °C (Ac_3). Die Umwandlung beim Abkühlen des Austenits zu Martensit startet bei 400 °C (M_s) und endet bei 320 °C (M_f). In weiterer Folge wurden die Werte von Ac_1 und Ac_3 ins Temperaturdiagramm (Abbildung 7-15a) übertragen. Wenn man nun die Umwandlungspunkte mit den Spitzentemperaturen vergleicht, dann ist ersichtlich, dass sich die feinen Körner im Bereich um den oberen Umwandlungspunkt Ac_3 gebildet haben.

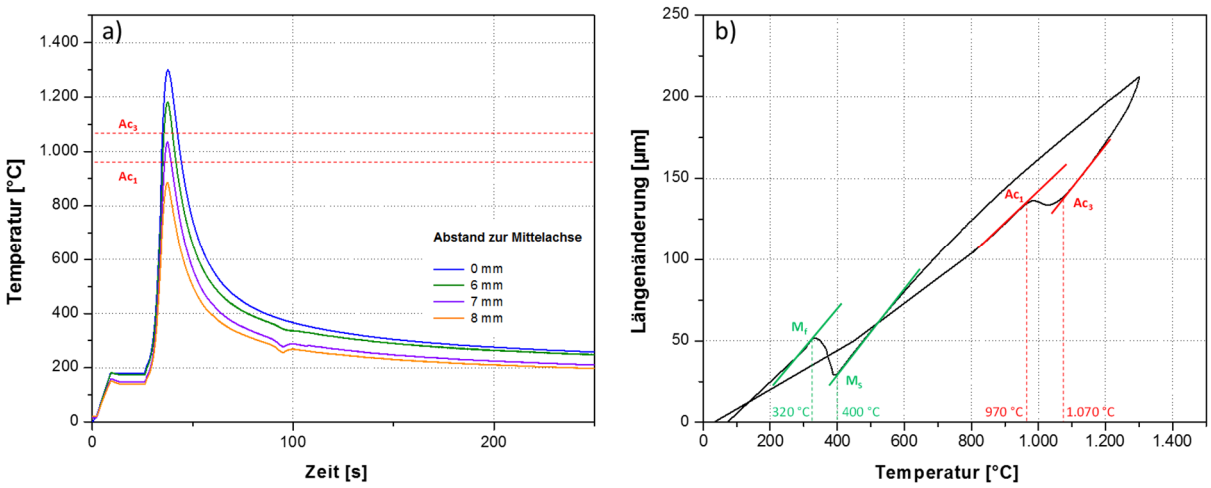


Abbildung 7-15: Grafische Auswertung der a) Temperaturmessung während des Gleeble-Schweißzyklus und b) Auswertung der Umwandlungspunkte aus der aufgezeichneten Dilatometerkurve.

7.1.5 Elektronenstrahlschweißung/MARBN 2

Die RPEBW (Reduced pressure electron beam welding)-Schweißversuche am TWI zeigen, dass der MARBN 2 Werkstoff problemlos und fehlerfrei mit dem EBW-Verfahren schweißbar ist. Abbildung 7-16 zeigt eine Makroaufnahme der Schweißverbindung. Aufgrund der höheren Energiedichte des Elektronenstrahls im Vergleich zum WIG- bzw. MAG-Verfahren ist die Breite der Schweißnaht viel geringer. Während der aufgeschmolzene Bereich beim MAG-Verfahren im Durchschnitt 15 mm betrug, liegt hier der Bereich zwischen 3 und 4 mm. Dadurch ist auch die Breite der WEZ (ungefähr 1 mm) im Vergleich zu den WIG- bzw. MAG-Schweißverbindungen (2 bzw. 2,5 mm) deutlich geringer. Im Bereich nahe an der Oberfläche ist die Schweißnaht aufgrund des Tiefschweißeffektes breiter [128].

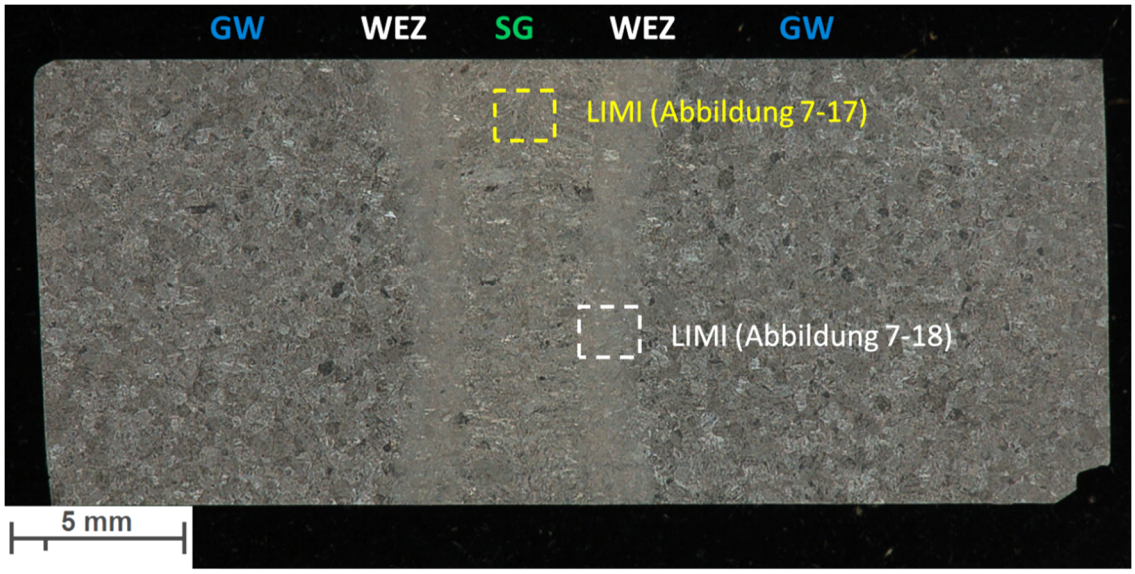


Abbildung 7-16: Makroskopisches Bild der EBW-Schweißung des MARBN 2.

Lichtmikroskopische Aufnahmen zusammen mit Mikrohärtemessungen vom Schweißgut zeigen, dass sich bei der Abkühlung aus der flüssigen Schmelze Delta-Ferrit gebildet hat – siehe Abbildung 7-17. Delta-Ferrit bzw. ein zu hoher Delta-Ferrit-Anteil ist unerwünscht im Gefüge, da er nicht nur die generelle Härte des Gefüges verringert [129], [130], sondern vor allem die Langzeitkriechbeständigkeit reduziert [37], [131].

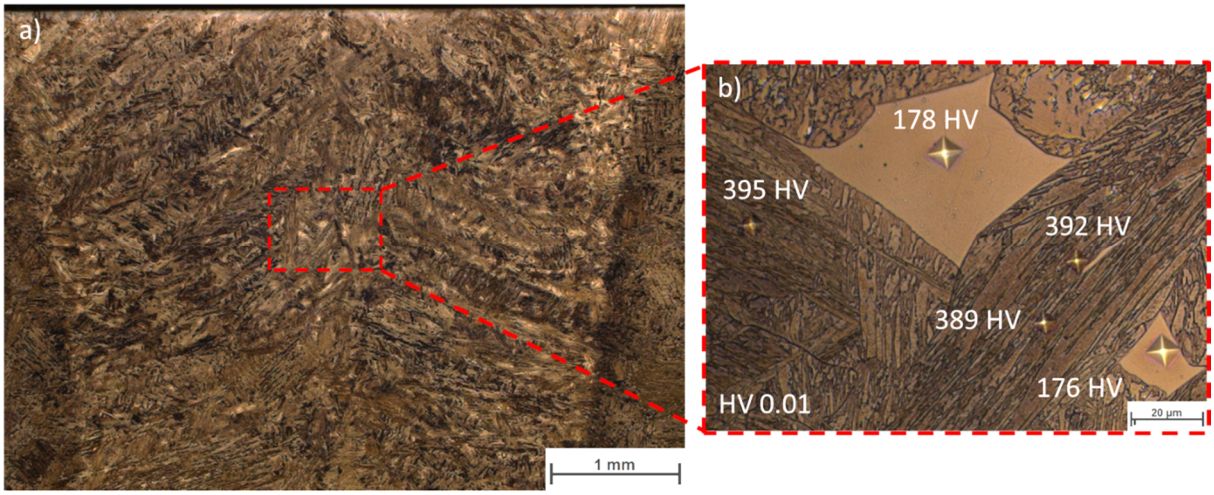


Abbildung 7-17: a) Lichtmikroskopische Aufnahme des Schweißgutes und b) Nachweis von Delta-Ferrit durch Mikrohärtemessung.

Lichtmikroskopische Aufnahmen der WEZ zeigen auch bei der EBW geschweißten Probe dunklere Bereiche um die ehemaligen Austenitkorngrenzen. Diese Bereiche sind durch das Ätzmittel stärker angegriffen. Lichtmikroskopisch erkennt man auch hier feine Körner entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen, die sich während des Schweißprozesses in der WEZ gebildet haben – siehe Abbildung 7-18. Allerdings ist die Zone nur max. 400 µm breit und dadurch vor allem im Vergleich zu den Zonen der FSW-Schweißverbindung (1,5 mm) und der WEZ-Simulation (1,5 mm) deutlich schmäler.

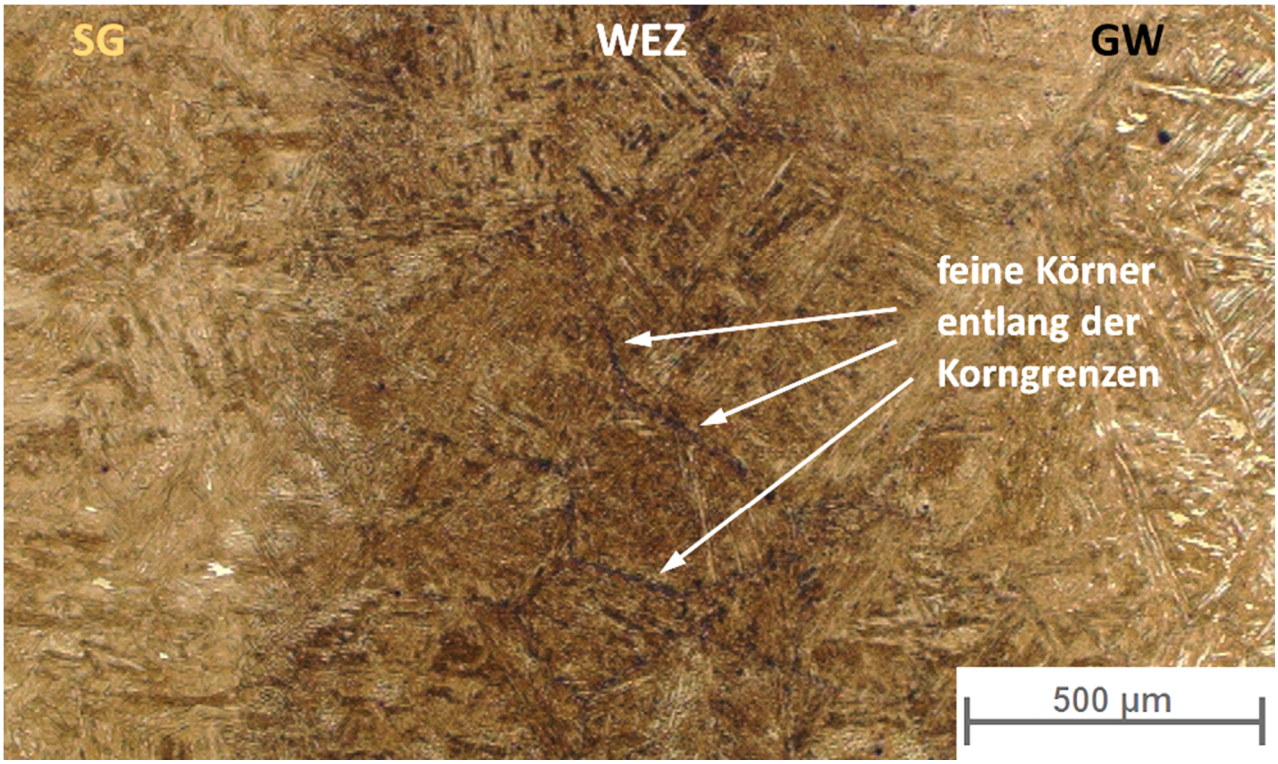


Abbildung 7-18: Lichtmikroskopische Aufnahme der WEZ der EBW-Schweißverbindung.

7.1.6 Wärmenachbehandlung

Durch die durchgeführte Wärmenachbehandlung der geschweißten Proben erfolgt das Anlassen des neugebildeten martensitischen Gefüges, die Bildung von $M_{23}C_6$ und MX-Ausscheidungen im Schweißgut sowie die Neubildung der $M_{23}C_6$ und MX-Ausscheidungen in der Wärmeeinflusszone, die während des Schweißprozesses aufgelöst wurden. Der Einfluss des Anlassens auf die Härte der Schweißverbindungen ist in Abbildung 7-19 und Abbildung 7-21 dargestellt. Durch das Härtemapping in Abbildung 7-19a ist der Lagenaufbau und der Anlasseffekt bei Überschweißen einer Lage im Schweißgut deutlich zu erkennen. Die Wärmebehandlung der Schweißverbindung führt zu einer Reduzierung des Härteunterschiedes zwischen Schweißgut, Wärmeeinflusszone und Grundwerkstoff – siehe Abbildung 7-19b.

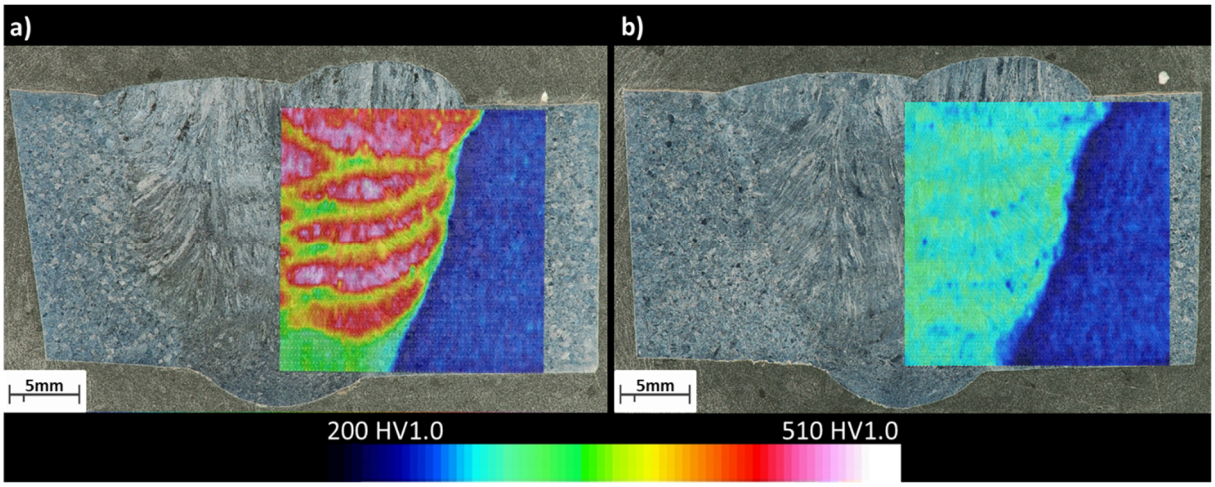


Abbildung 7-19: Härtemapping der MAG-Fülldraht-Schweißverbindung des MARBN 2, a) nach dem Schweißen und b) nach der Wärmenachbehandlung.

Einen genauen Verlauf der Härte über die Schweißverbindung zeigt Abbildung 7-20. Dabei wurden die Härteverläufe der WIG- (MARBN 1) und MAG- (MARBN 2) Schweißung verglichen. Der Unterschied der Härte der WIG-Schweißung und der MAG-Schweißung ist vor allem durch den Unterschied im Schweißzusatz bedingt. Wie bereits erwähnt, wurde für die WIG-Schweißung ein Nickelbasis-Werkstoff verwendet, dieser weist eine geringere Härte auf als der martensitische Fülldraht bei der MAG-Schweißung. Beide Schweißverbindungen zeigen in der WEZ nahe der Fusionslinie einen Härteanstieg. Dieser Härteanstieg resultiert aus der Bildung von neuem Martensit während der Schweißung. Am äußeren Rand der WEZ, nahe dem Grundwerkstoff, bildet sich während des Schweißens kein neuer Martensit mehr, sondern dieser Bereich wird angelassen, allerdings bei, im Vergleich zur Anlasswärmebehandlung, zu hohen Temperaturen. Daher sinkt in diesem Bereich die Härte bei beiden Schweißverbindungen leicht unter das Grundwerkstoffniveau. Die Härte des Grundwerkstoffes ist bei MARBN 1 und MARBN 2 fast identisch.

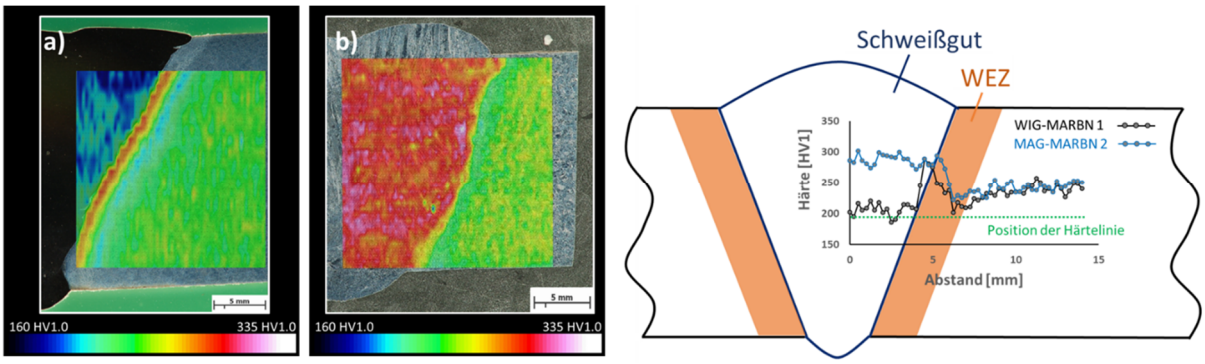


Abbildung 7-20: Härtemappings der Schweißverbindungen nach der Wärmebehandlung von a) WIG-Schweißverbindung MARBN 1 und b) MAG-Schweißverbindung MARBN 2. [116]

Auch die weiteren Schweißverbindungen zeigen aufgrund des Anlasseffektes des neuen [82] Martensits eine Angleichung der Härte zwischen Schweißgut, Wärmeeinflusszone und Grundwerkstoff – siehe Abbildung 7-21. Sowohl bei der EBW-Schweißung (Abbildung 7-21a) als auch bei der FSW-Schweißung, Abbildung 7-21b, fällt die Maximalhärte in der Schweißnaht auf 300 HV1 ab. Der Härteverlauf der WEZ simulierten Proben zeigt eine annähernd konstante Härte in der WEZ und einen leichten Abfall am Rande der WEZ (dunkelblauer Bereich) – siehe Abbildung 7-21c.

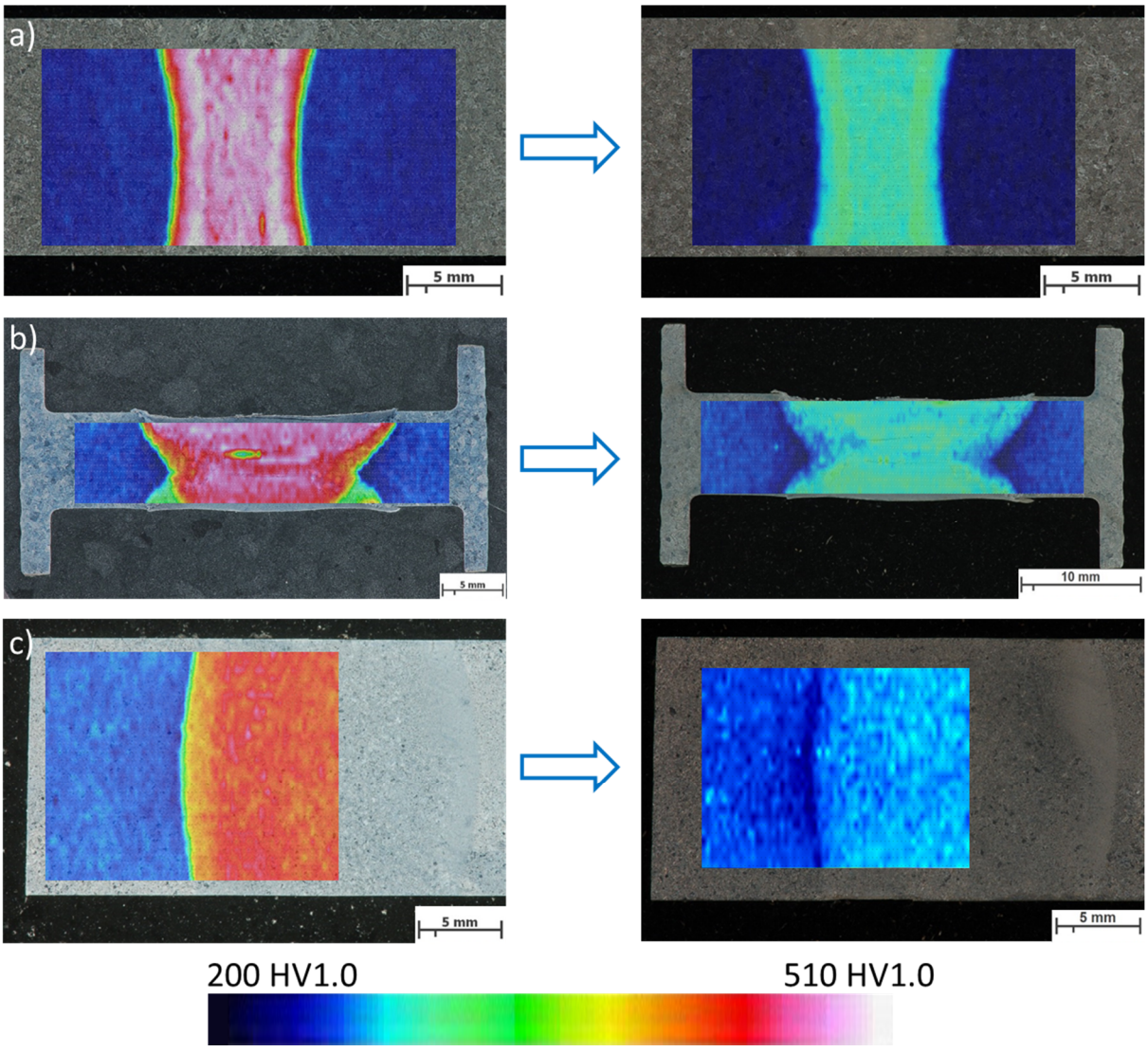


Abbildung 7-21: Härtemappings der Schweißverbindungen vor und nach der Wärmebehandlung (4 h bei 740° C für a) EBW-Schweißung, b) FSW-Schweißung und c) Gleeble WEZ-Simulation.

Neben der Abnahme der Härte werden durch das Anlassen die Ausscheidungen ($M_{23}C_6$ und MX), die durch den Schweißprozess aufgelöst wurden, wieder neu gebildet. Ausscheidungen, die in der WEZ nicht aufgelöst wurden, neigen allerdings dazu, während der Wärmenachbehandlung zu vergröbern. Als Beispiel zeigt Abbildung 7-22 den Vergleich zwischen geschweißter und geschweißter

plus wärmebehandelter Probe im äußeren Bereich der WEZ (um Ac_1) des MAG geschweißten MARBN 2 Werkstoffes. Bei der geschweißten Probe wurden $M_{23}C_6$-Ausscheidungen (hellgraue Bereiche), die sich sowohl an ehemaligen Austenitkorngrenzen als auch an Martensitlattengrenzen befinden, am HRREM durch EDX-Messungen identifiziert. Bei der Probe nach der Wärmebehandlung wurden neben $M_{23}C_6$-Ausscheidungen an Korngrenzen zusätzlich noch die Laves-Phase (weiße Bereiche) an ehemaligen Austenitkorngrenzen und Martensitlattengrenzen identifiziert. Die Bildung der Laves-Phase wurde bei allen Schweißverbindungen nach der anschließenden Wärmebehandlung sowohl im Schweißgut, in allen Bereichen der Wärmeeinflusszone, und im Grundwerkstoff beobachtet.

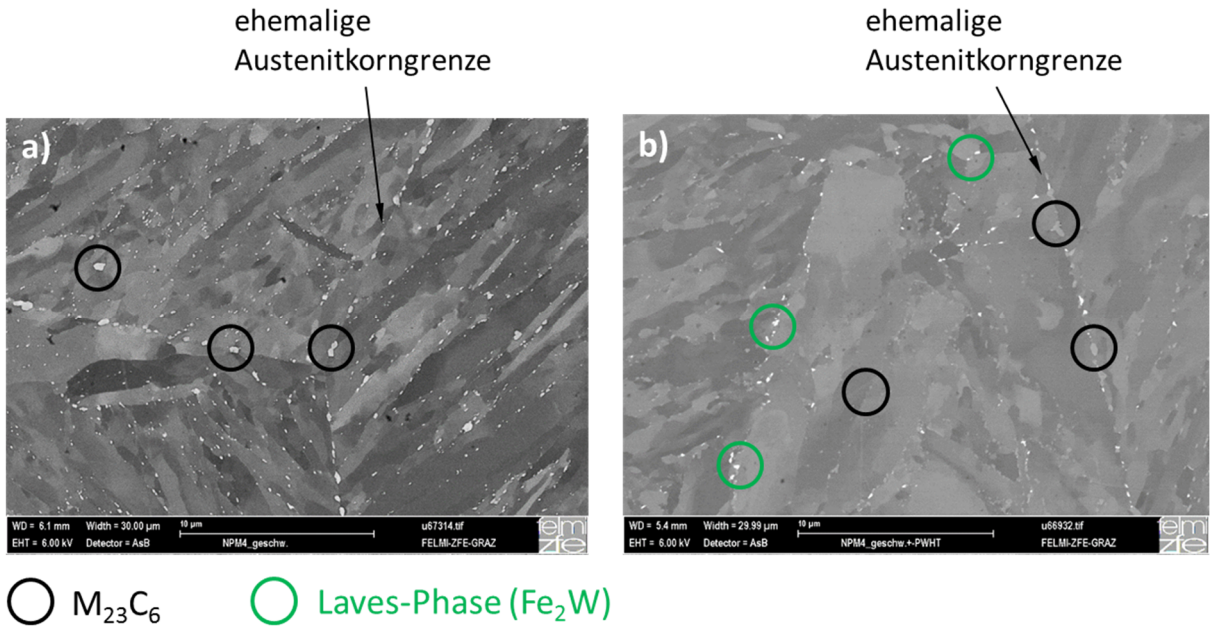


Abbildung 7-22: Hochauflösende rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der MAG-Fülldraht-Schweißung von MARBN 2 in der WEZ (Bereich knapp oberhalb von Ac_1), a) geschweißt und b) geschweißt plus wärmebehandelt.

7.2 Ergebnisse Schädigungsverhalten

7.2.1 WIG-Schweißung/MARBN 1

7.2.1.1 Ergebnisse Kriechversuche und makroskopisches Bruchverhalten

Die Ergebnisse aus den Kriechversuchen bei 650 °C von den WIG-Schweißverbindungen sind in Abbildung 7-23a abgebildet. Im Vergleich dazu sind die Werte des MARBN 1 Grundwerkstoffes [111], die Kriechdaten des P92 Grundwerkstoffes [63] sowie der P92 Schweißverbindungen [64] dargestellt. Die Schweißverbindungen des MARBN 1 zeigen bei höheren Spannungen (150-100 MPa) Werte, welche zwischen jenen des Grundwerkstoffes des MARBN 1 und des P92 liegen. Allerdings erreichen die Schweißverbindungen nicht die erhofften Werte des Grundwerkstoffes. Bei längeren Laufzeiten, also bei niedrigeren Spannungen, unter 100 MPa, fallen die geschweißten Proben des MARBN 1 deutlich ab und zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die P92 Schweißverbindungen, allerdings auf einem höheren Niveau.

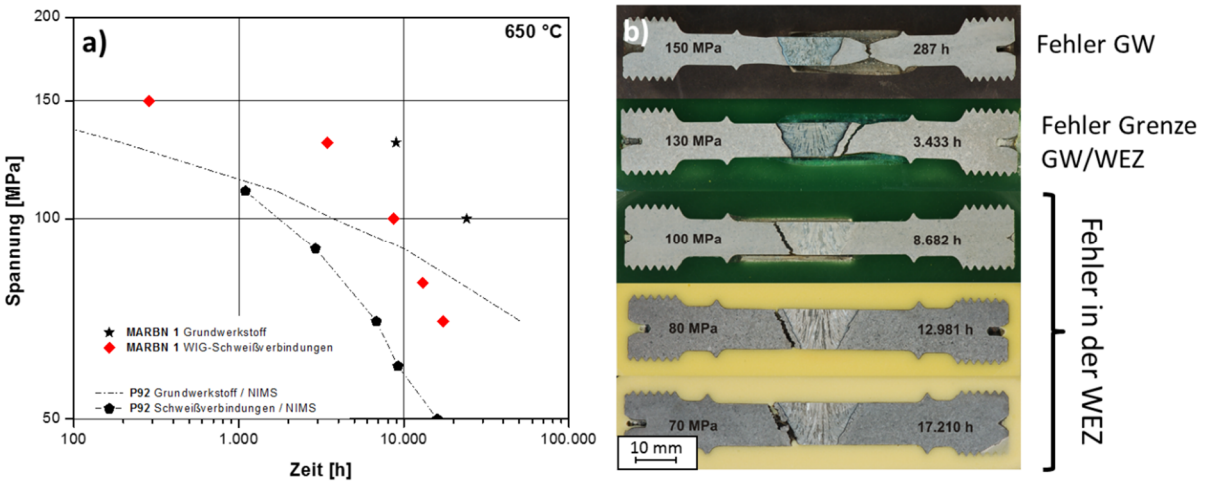


Abbildung 7-23: a) Ergebnisse der Kriechversuche der WIG-Schweißverbindungen des MARBN 1 im Vergleich zu den Kriechergebnissen des MARBN 1 Grundwerkstoffes [111], des P92 Grundwerkstoffes [63] und der P92 Schweißverbindungen [64] sowie b) Makroaufnahmen der gebrochenen Kriechproben. [132]

Abbildung 7-23b zeigt die Makroaufnahmen der gebrochenen geschweißten Kriechproben. Vergleicht man die Ergebnisse der Kriechversuche mit den Makroaufnahmen, so ist ersichtlich, dass bei der höchsten Spannung (150 MPa/ Laufzeit von 287 h) die Probe stark verformt wurde, und dass der Bruch im Grundwerkstoff aufgetreten ist. Bei der Probe, getestet bei 130 MPa (Laufzeit 3.433 h), sieht man makroskopisch noch eine leichte Einschnürung, allerdings ist der Verlauf des Bruches parallel zur Fusionslinie und ähnelt somit dem Typ IV Bruchverhalten. Ob der Bruch in der Wärmeeinflusszone oder im Grundwerkstoff stattgefunden hat, ist nicht eindeutig ersichtlich,

da die Distanz zur Fusionslinie ungefähr die Breite der WEZ widerspiegelt. Somit könnte es sich hier um einen Bruch genau an der Grenze zwischen Grundwerkstoff und WEZ handeln.

Die Proben bei geringeren Spannungen (100, 80 und 70 MPa) zeigen ein ähnliches Bruchverhalten. Es kommt zu keiner Brucheinschnürung, der Bruch erfolgt in der WEZ und der Bruchverlauf tritt parallel zur Fusionslinie auf. Makroskopisch schaut der Bruch exakt so aus, wie ein Typ IV Bruch von Schweißverbindungen konventioneller 9-12 % Cr-Stähle [23].

7.2.1.2 Ergebnisse Mikroskopie

Auch mikroskopisch gibt es deutliche Unterschiede zwischen der Probe, die im Grundwerkstoff gebrochen ist (150 MPa), und den Proben mit Typ IV Bruchverhalten. So zeigt die im Grundwerkstoff gebrochene Probe lichtmikroskopisch deutliche Verformungserscheinungen – siehe Abbildung 7-24a. Diese verformte Mikrostruktur wird durch eine im Detailbereich aufgenommene EBSD-Messung, Abbildung 7-24b, noch deutlicher sichtbar. Doch nicht nur die Körner, sondern auch die durch den Kriechprozess entstandenen Poren sind durch die hervorgerufene Dehnung in die Länge gezogen.

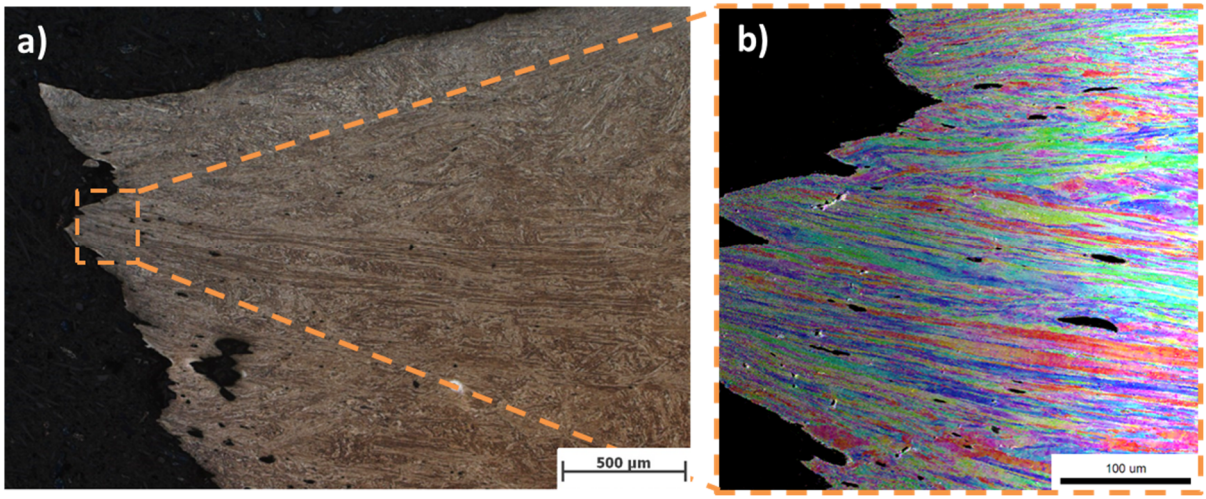


Abbildung 7-24: a) Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe, getestet bei 150 MPa und einer Laufzeit von 287 h und b) EBSD-Messung im Bruchbereich.

Eine vergrößerte makroskopische Aufnahme des Bruches der Probe, gebrochen bei 130 MPa nach einer Laufzeit von 3.433 h, ist in Abbildung 7-25 dargestellt. Einerseits gibt es verformte Bereiche an den äußeren Rändern der Probe und andererseits verläuft der Bruch parallel zur Fusionslinie. Es handelt sich bei diesem Bruch um einen Mischbruch, womit dieses Spannungsniveau von 130 MPa somit die Grenze zwischen Grundwerkstoffbruch und Bruch in der WEZ darstellen dürfte.

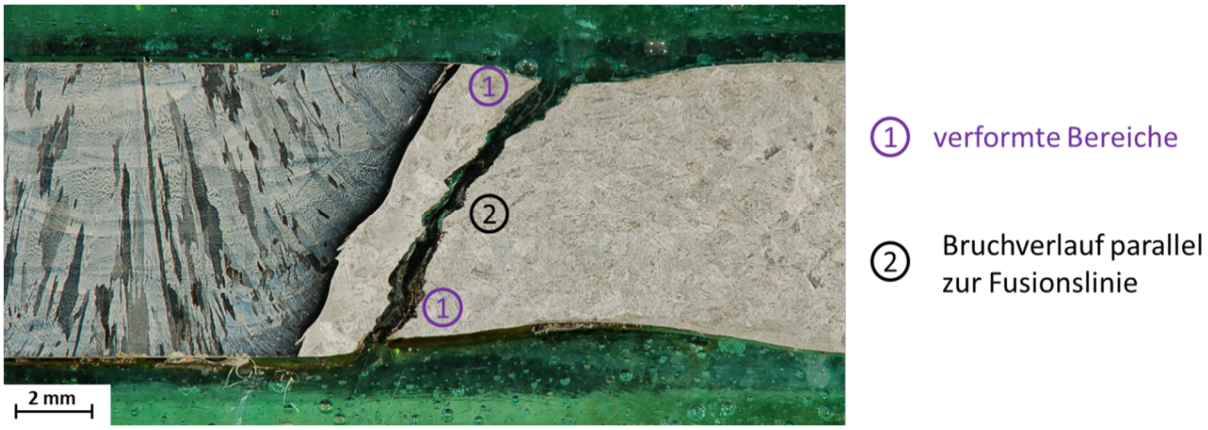


Abbildung 7-25: Vergrößerte makroskopische Ansicht des Bruches der Probe nach einer Laufzeit von 3.433 h bei 130 MPa.

Alle anderen Proben, getestet bei niedrigeren Spannungen (100, 80 und 70 MPa), sind in der WEZ gebrochen und weisen makroskopisch keinerlei Verformungen auf. Als Beispiel ist das Bruchbild der Probe, geprüft bei 70 MPa nach einer Laufzeit von 17.210 h, in Abbildung 7-26 dargestellt. Am Makroschliff in Abbildung 7-26a ist zu erkennen, dass der Bruch nicht nur in der WEZ stattgefunden hat, sondern auch direkt an der Fusionslinie. Abbildung 7-26b zeigt, dass sich neben dem Bruch an der Fusionslinie auch Kriechporen in der WEZ gebildet haben. Es ist somit zur Porenbildung an der Fusionslinie aber auch in der WEZ gekommen, was deutlich in der Abbildung 7-26c, durch eine lichtmikroskopische Aufnahme (ungeätzt) des geschädigten Bereiches auf der gegenüberliegenden Seite der Schweißnaht, zu erkennen ist.

Es ist schwierig, die Ergebnisse der WIG-Schweißverbindungen mit der Literatur zu vergleichen, da nur wenige vergleichbare Daten vorliegen. Einzig Abe et al. [133] untersuchten das Kriechverhalten WIG geschweißter MARBN-Schweißverbindungen. Als Zusatzwerkstoff wurde auch hier ein Nickelbasis-Schweißstab (AWS ER Ni Cr-3) verwendet. Sie berichten von exzellenten Kriechergebnissen der Schweißverbindungen, die annähernd Grundwerkstoffniveau besitzen. Es wurde kein Typ IV Versagen festgestellt und alle Proben sind im Grundwerkstoff gebrochen. Allerdings wurden in der Veröffentlichung von Abe et al. [133] nur Kriechergebnisse bis 5.000 h untersucht. Um das Kriechverhalten und vor allem das Schädigungsverhalten mit den MARBN 1 Schweißverbindungen zu vergleichen, muss auf Kriechergebnisse aus Langzeitversuchen (> 10.000 h) gewartet werden.

Kondo et al. [29] untersuchten das Kriechverhalten von WIG-Schweißverbindungen eines MARB-Stahls. Auch hier wurde als Zusatzwerkstoff ein Nickelbasis-Schweißstab verwendet (AWS ER Ni Cr-3). Die Kriechergebnisse der Schweißverbindungen erreichen annähernd identische Werte wie der Grundwerkstoff an sich. Es wurde kein Typ IV Versagen in den Schweißverbindungen

beobachtet. Es wird allerdings berichtet, dass bei Spannungen über 110 MPa der Bruch im Grundwerkstoff und unter 110 MPa entlang der Fusionslinie zwischen Nickelbasis-Schweißgut und dem MARB-Stahl eingetreten ist. [29]

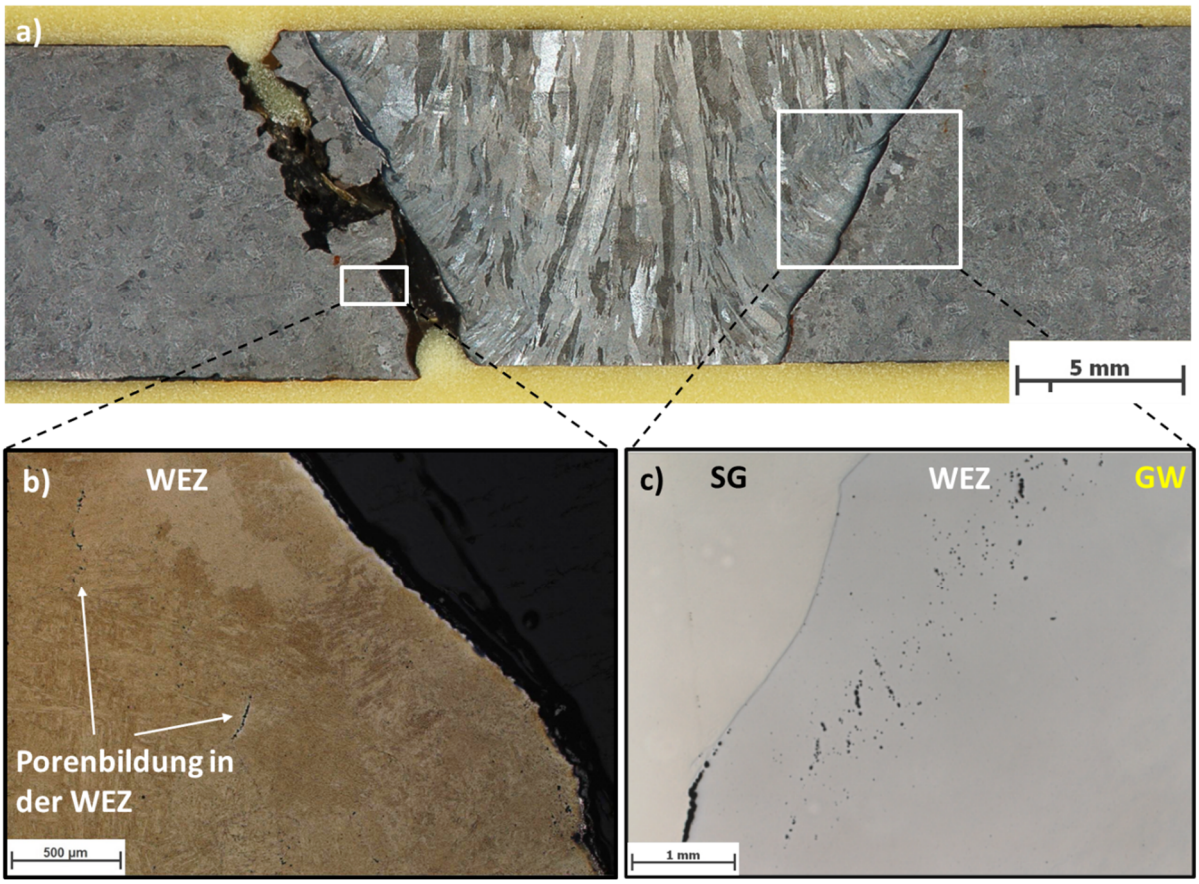


Abbildung 7-26: a) Makroskopische Aufnahme der Probe, geprüft bei 70 MPa mit einer Laufzeit von 17.210 h, b) lichtmikroskopische Aufnahme des geschädigten Bereiches in der WEZ, geätzt und c) lichtmikroskopische Aufnahme des geschädigten Bereiches auf der gegenüberliegenden Seite der Schweißnaht (ungeätzt). [116]

Die Kriechversuche der WIG-Schweißverbindungen inklusive der makroskopischen Aufnahmen des MARBN 1 zeigen somit, dass ein Versagen in der Wärmeeinflusszone eines MARBN-Stahls eintreten kann.

7.2.1.3 Ergebnisse Synchrotron µCT

Um die Kriechporenbildung in Abhängigkeit von der angelegten Spannung und somit der Laufzeit zu untersuchen und diese auch dreidimensional darzustellen, wurden Synchrotron µCT-Aufnahmen der gebrochenen Proben am Synchrotron SPring8 in Japan durchgeführt. Aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten von Stahl im Vergleich zu Leichtmetallen ist es nicht möglich, mit einer Auflösung von 0,5 µm die komplette Dicke der Probe zu untersuchen. Für die Synchrotron µCT-

Untersuchungen wurden deshalb kleine Proben mit einem quadratischen Querschnitt von 0,4 mm und einer Länge von 10 mm gefertigt. Abbildung 7-27a zeigt schematisch die Probenentnahme aus dem geschädigten Bereich der Kriechprobe. Die Position wurde so gewählt, dass die Probe Grundwerkstoff, Wärmeeinflusszone und Schweißgut für die Synchrotron-Untersuchungen beinhaltet.

In Kapitel 6.3.1 wurde bereits erwähnt, dass der Synchrotronstrahl eine Breite von 1.000 µm und eine Höhe von 650 µm aufweist. Um damit die komplette WEZ untersuchen zu können, wurden pro Probe drei Messungen (leicht überlappend) durchgeführt. Somit konnte eine Länge von 1800 µm untersucht werden. Da die Kriechschädigung der Schweißverbindungen in der WEZ und teilweise an der Fusionslinie stattgefunden hat, wurde das Scanfenster für die Synchrotron µCT-Messungen so gewählt, dass neben dem Großteil der WEZ auch ein kleiner Bereich des Schweißgutes untersucht werden konnte – siehe Abbildung 7-27a. Den Versuchsaufbau an der Beamline am SPring8 zeigt Abbildung 7-27b. Untersucht wurden die Proben, die bei den Spannungen 130, 100, 80 und 70 MPa getestet worden sind.

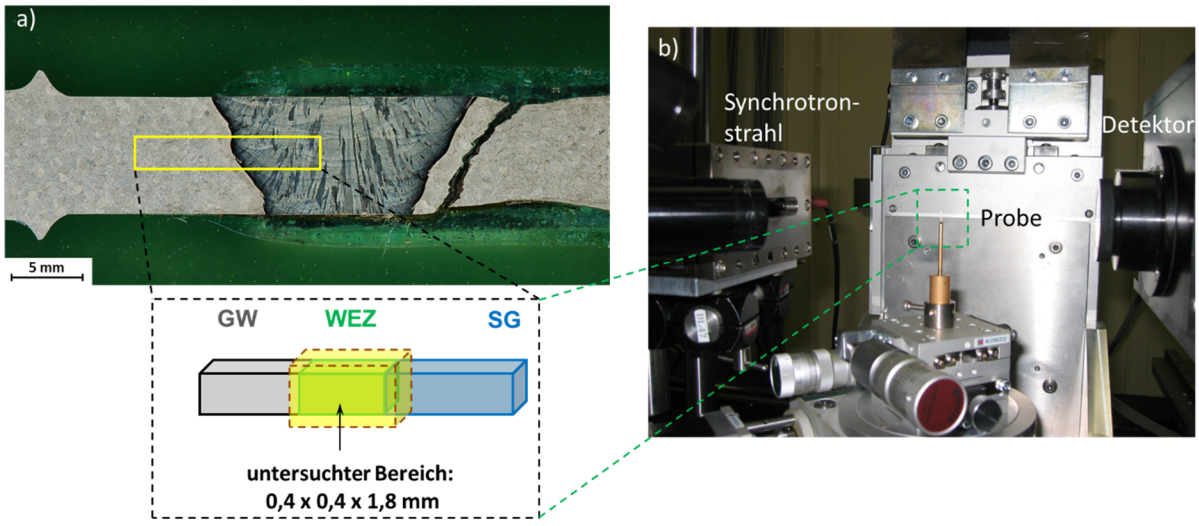


Abbildung 7-27: a) Probenentnahme aus dem geschädigten Bereich der kriechbelasteten Proben und b) Versuchsanordnung der Synchrotron µCT-Experimente am SPring8. [132]

Die aus den Synchrotron µCT gewonnenen zweidimensionalen Abbildungen wurden, wie in Kapitel 6.3.1 erwähnt, einem Filterungsprozess unterzogen, damit eine leichtere Segmentierung der Poren erfolgen konnte. Des Weiteren wurden die für die Segmentierung störenden Ringartefakte durch ein Ringkorrekturprogramm beseitigt [122]. Ein zweidimensionales Tomografiebild mit den störenden Ringartefakten ist in Abbildung 7-28a dargestellt. Da diese Ringe unterschiedliche Kontrastwerte aufweisen, die im Bereich der WEZ aber auch im Bereich des SG liegen, sind sie schwierig zu segmentieren und müssen beseitigt werden. Das Ergebnis der Beseitigung dieser Artefakte zeigt

Abbildung 7-28b. Diese Bilder wurden in weiterer Folge für die Segmentierung der Poren und des Schweißgutes herangezogen.

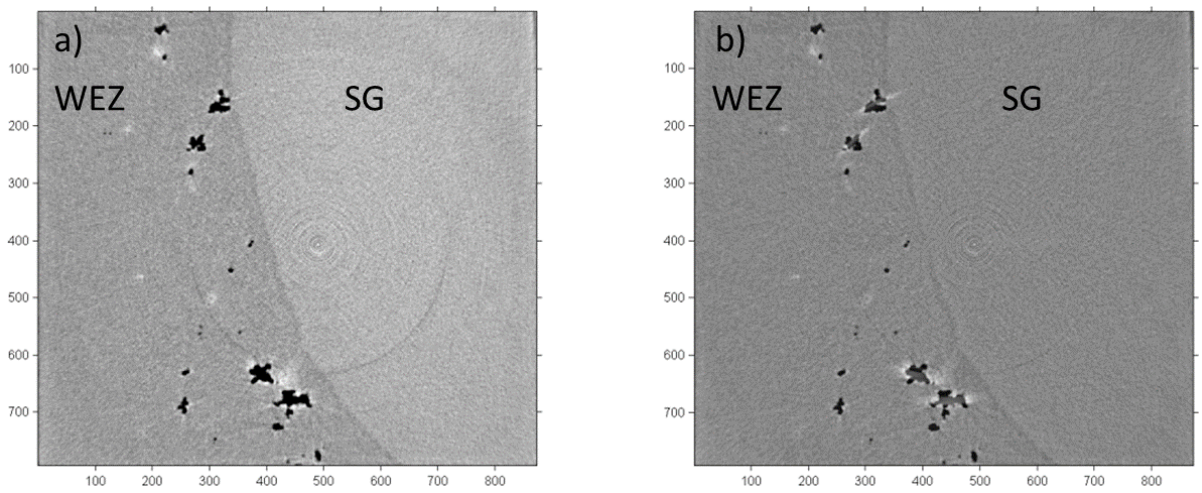


Abbildung 7-28: a) Zweidimensionales Tomografiebild beeinträchtigt durch Ringartefakte und b) gleiches Tomografiebild nach der Ringkorrektur. [122], [132]

Für die Segmentierung wurden die zweidimensionalen Graustufenbilder zusammengestapelt und basierend auf den Graustufeninformationen segmentiert nach SG, WEZ und Poren. Abbildung 7-29 zeigt die durch die Segmentierung entstandene dreidimensionale Porenverteilung der untersuchten Kriechproben. Bei allen getesteten Proben wurden keine Kriechporen im Schweißgut vorgefunden. Im Vergleich zu den Proben, getestet bei 100, 80 und 70 MPa, zeigt die 130 MPa-Probe keine lokalisierte Schädigung in der Wärmeeinflusszone des untersuchten Bereiches. Vielmehr sind die Poren homogen in der Wärmeeinflusszone verteilt und es hat in diesem Spannungsbereich noch kein merkliches Zusammenwachsen der Poren zu Porenketten stattgefunden. Bei den Proben, getestet bei niedrigeren Spannungen (100, 80 und 70 MPa), ist die Porenverteilung in der WEZ sehr inhomogen. Diese Inhomogenität ist auch in Übereinstimmung mit dem beobachteten Bruchverhalten (vgl. Abbildung 7-23b):

- Übergangsgebiet zwischen WEZ und GW bei der Probe, getestet bei 130 MPa,
- und in der WEZ der Proben, getestet bei niedrigeren Spannungen.

Die in Abbildung 7-29 dargestellten dreidimensionalen µCT-Bilder zeigen, dass im Vergleich zu den anderen Proben, bei der Probe getestet bei 80 MPa ein geringeres Volumen der WEZ rekonstruiert wurde. Der Grund dafür liegt darin, dass durch die manuelle Positionierung des Synchrotronstrahls ein größerer Bereich des Schweißgutes und ein geringerer von der Wärmeeinflusszone überprüft worden ist.

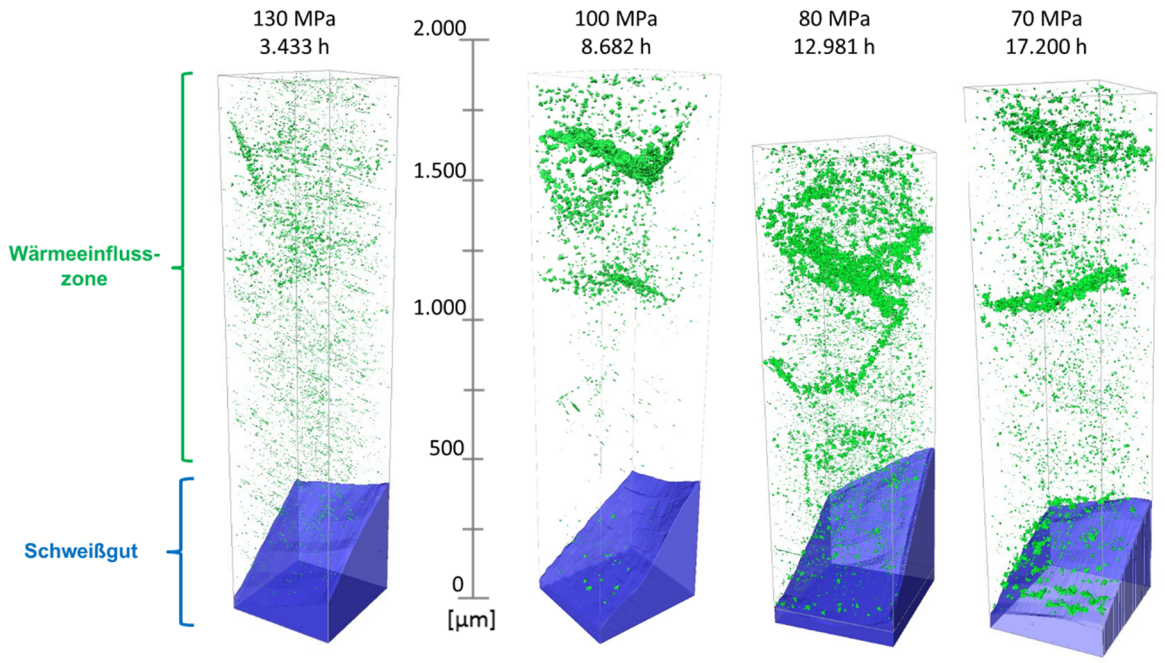


Abbildung 7-29: Dreidimensionale µCT-Bilder des Schädigungsbereiches der kriechbelasteten Schweißverbindungen. [132]

Neben der dreidimensionalen Darstellung des Schädigungsverhaltens wurden die Kriechporen auch quantitativ analysiert. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden Porenvolumen und Porendichte berechnet. Tabelle 7-1 zeigt die Ergebnisse der quantitativen Porenauswertung der untersuchten Proben.

Tabelle 7-1: Quantitative Ergebnisse der Kriechporenanalyse. [132]

Spannung [MPa]	130	100	80	70
Probenvolumen *10^8 [µm^3]	3,22	3,5	2,41	2,85
Porenvolumen [µm^3]	337.530	2.404.150	652.199	898.919
Anzahl der Poren	9.491	22.351	16.711	8.642
Teilchendichte der Poren *10^8 [µm^3]	2,95	7,33	6,95	3,303
Volumenanteil der Poren [%]	0,1	0,79	0,27	0,32

Um eine bessere Übersicht der Unterschiede zwischen Porenvolumen und Porendichte, bezogen auf das Spannungsniveau, zu bekommen, wurden diese Werte grafisch gegenübergestellt – siehe Abbildung 7-30. Bei der Probe, getestet bei 130 MPa, sind sowohl Porenvolumen und Porendichte am geringsten, da die Schädigung bzw. der Bruch außerhalb des untersuchten Bereiches, im Übergang zwischen WEZ und Grundwerkstoff, stattfand. Die Porendichte steigt von der 130 MPa-Probe zur 100 MPa-Probe auf einen maximalen Wert an und fällt anschließend bei den 80 und 70 MPa-Proben wieder ab. Der Abfall kann dadurch begründet werden, dass bei niedrigeren

Spannungen, also bei längeren Laufzeiten, benachbarte Poren zusammenwachsen, womit sich die Gesamtanzahl der Poren verringert [132].

Die 100 MPa-Probe weist sowohl das höchste Porenvolumen als auch die höchste Porendichte auf. Dieser Effekt kann dadurch erklärt werden, dass einerseits die Nukleationsrate für die Kriechporenbildung bei dieser Probe am höchsten war und andererseits, dass sich die Poren ohne ein merkliches Zusammenwachsen vergrößert haben. [132]

Es sei allerdings erwähnt, dass diese Interpretationen auf einem sehr begrenzten Untersuchungsvolumen basieren, die nur einige tausend Poren beinhalten. Für eine statistisch signifikante Aussage, bezüglich der Veränderung des Porenvolumens und der Porendichte, müssten zusätzliche Synchrotron-Experimente von den geschädigten Bereichen in der WEZ dieser Proben durchgeführt werden.

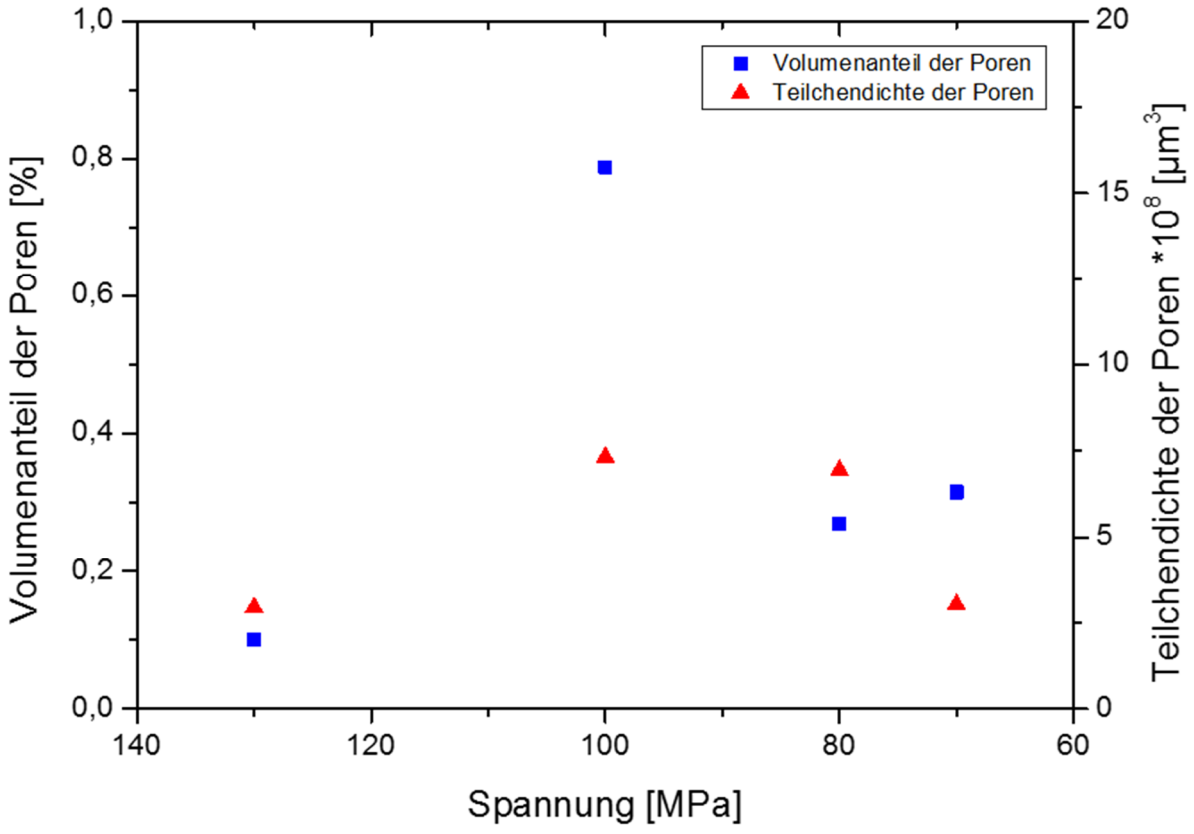


Abbildung 7-30: Gegenüberstellung von Porenvolumen und Porendichte bezogen auf das Spannungsniveau.

Abbildung 7-31 zeigt die quantitative Analyse der Kriechporen entlang des untersuchten Bereiches der Probe (getestet bei 70 MPa). Wie bereits beobachtet, zeigt die qualitative Analyse, dass das Schweißgut frei von Kriechporen ist. Zusätzlich sind drei ausgeprägte Peaks deutlich ersichtlich:

- einer an der Fusionslinie zwischen WEZ und SG
- und zwei etwa 1.000 und 1.300 µm entfernt von der Fusionslinie.

Die Distanz zwischen den beiden höchsten Peaks in der WEZ beträgt ungefähr 300 µm, was ungefähr dem Durchmesser eines Korns entspricht. Dies kann bedeuten, dass sich die Poren bevorzugt an ehemaligen Austenitkorngrenzen in einem bestimmten Abstand zur Fusionslinie bilden.

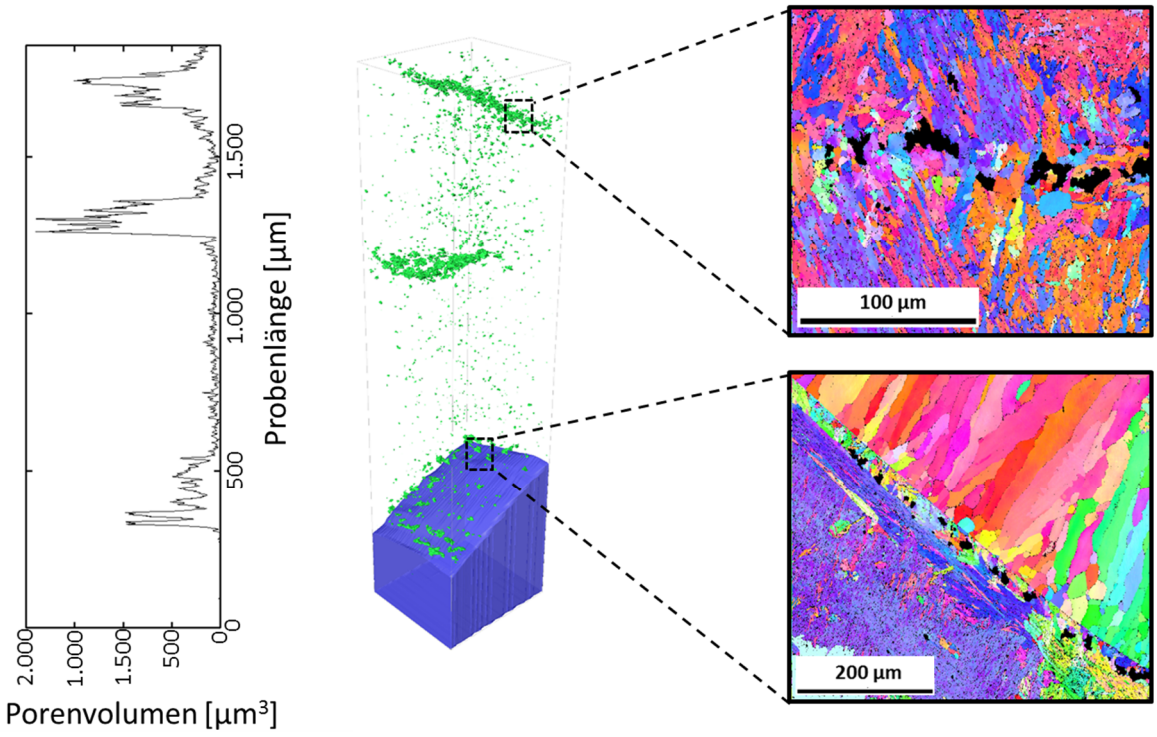


Abbildung 7-31: Quantitative Analyse der Porenverteilung entlang des Schweißgutes und der WEZ der Probe, getestet bei 70 MPa, und EBSD-Messungen in Bereichen verstärkter Kriechschädigung. [132]

Zusätzlich zu den Synchrotron-Experimenten wurden EBSD-Untersuchungen der kritischen Bereiche durchgeführt – siehe Abbildung 7-31. Im Bereich der Fusionslinie haben sich die Poren entlang feiner Körner, die die Verbindungsstelle zwischen Schweißgut und Wärmeeinflusszone darstellen, gebildet. Diese Porenbildung speziell bei niedriger Spannung dürfte mit der überhöhten Kriechfestigkeit des Nickelbasis-Schweißgutes und dem kristallografischen Unterschied zwischen Grundwerkstoff (krz) und Schweißgut (kfz) zusammenhängen, was auch von Kondo et al. [29] bei ihren Untersuchungen mit den MARB-Schweißverbindungen (Nickelbasis-Schweißgut) bestätigt

wird. Laha et al. [125] untersuchten Schweißverbindungen unterschiedlicher 9-12 % Cr-Stähle, geschweißt mit unterschiedlichen Zusatzwerkstoffen. Auch sie berichten vom Versagen an der Fusionslinie zwischen Nickelbasis-Schweißgut und 9-12 % Cr-Stahl aufgrund vermehrter Kriechporenbildung in dieser Zone.

Die EBSD-Untersuchungen in der WEZ belegen, dass die Poren dort an feinen Körnern entlang von ehemaligen Austenitkörnern entstanden sind. Es sind dies jene feinen Körner, die sich in der WEZ beim Schweißprozess gebildet haben und bereits in Abbildung 7-4 nach dem Schweißprozess durch EBSD-Messungen dokumentiert worden sind. Das heißt: Die wie in Kapitel 5.3.2 von Abe und Tabuchi [64] beschriebene diffusionsgesteuerte Bildung dieser Körner, entlang ehemaliger Austenitkorngrenzen während des Schweißprozesses, stellt jenen Bereich dar, in dem eine verstärkte Kriechporenbildung stattfindet. Da die Korngrenzen der neuen Körner nur unzureichend mit Ausscheidungen belegt sind, verlieren diese während des Kriechprozesses schneller an Stabilität, was zu Korngrenzengleiten führt und in weiterer Folge zur Kriechporenbildung [12], [37]. Aufgrund der deutlich höheren Kriechfestigkeit des Nickelbasis-Schweißgutes konzentriert sich die Spannung noch zusätzlich in der WEZ – das führt zur Verstärkung des Korngrenzengleitens im Bereich der feinen Körner. Diese reduzierte Korngrenzenfestigkeit stellt somit den Hauptgrund für das frühzeitige Versagen der WIG-Schweißverbindungen des MARBN 1 Stahls dar.

7.2.2 Grundwerkstoff/MARBN 2

Die Kriechfestigkeit der Schweißverbindungen wird immer in Relation zu den Grundwerkstoffwerten betrachtet. Deshalb war es erforderlich, neben den Kriechversuchen der MARBN 2 Schweißverbindungen auch den Grundwerkstoff auf seine Kriechfestigkeit zu untersuchen. Abbildung 7-32a zeigt den aktuellen Stand der Kriechversuche im Vergleich zu MARBN 1 [111] und zu P92 [63]. Die vier gebrochenen Proben des MARBN 2 Grundwerkstoffes zeigen ein im Vergleich zu P92 exzellentes Kriechverhalten. Vergleicht man dabei den P92 Grundwerkstoffwert bei 110 MPa (ca. 2.000 h), so ist die MARBN 2 Probe bei ca. 25.000 h gebrochen – das bedeutet in Bezug auf die Spannung eine Erhöhung der Kriechfestigkeit von ungefähr 50 %. Da nur zwei Grundwerkstoffproben des MARBN 1 geprüft wurden, ist es schwierig, diese mit den MARBN 2 Werten zu vergleichen. Bei 130 MPa ist es ersichtlich, dass die Proben von MARBN 1 und MARBN 2 identische Laufzeiten aufweisen. Allerdings zeigt sich bei 100 MPa, dass die MARBN 2 Probe nach einer Laufzeit von 38.000 h noch immer nicht gebrochen ist, wohingegen die MARBN 1 Probe nach knapp 24.000 h gebrochen ist. Somit dürfte der MARBN 2 Grundwerkstoff eine bessere Kriechfestigkeit speziell bei niedrigeren Spannungen aufweisen als der MARBN 1

Grundwerkstoff. Die noch laufenden MARBN 2 Grundwerkstoffproben, dargestellt durch offene Dreiecke, liegen momentan bei 38.000 h.

Abbildung 7-32b zeigt Makroaufnahmen der gebrochenen Kriechproben des MARBN 2 Grundwerkstoffes. Makroskopisch sind alle Proben zäh gebrochen, was aufgrund der Einschnürung an der Bruchstelle deutlich zu erkennen ist. Die Brucheinschnürung der Proben beträgt bis zu 70 %. [115]

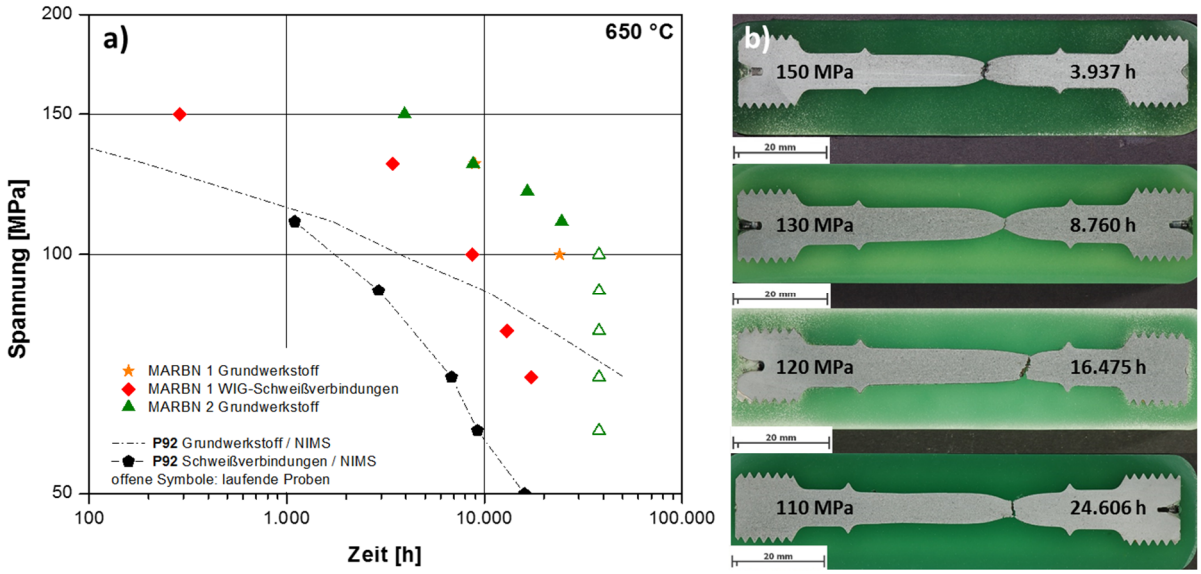


Abbildung 7-32: a) Ergebnisse der Kriechversuche des MARBN 2 Grundwerkstoffes im Vergleich zu den Kriechergebnissen des MARBN 1 Grundwerkstoffes [111], der MARBN 1 Schweißverbindungen, des P92 Grundwerkstoffes [63] und der P92 Schweißverbindungen [64], b) Makroaufnahmen der gebrochenen MARBN 2 Kriechproben. [115]

Abbildung 7-33 zeigt die Verläufe der Kriechdehnung in Abhängigkeit von der Spannung und der Laufzeit. Die Dehnungsmessung der Proben, geprüft bei 150 und 130 MPa, erfolgte kontinuierlich in Einzelprobenöfen und ist in Abbildung 7-33a dargestellt. Zeitstandversuche der Proben, getestet zwischen 120 und 60 MPa, bei denen aktuell noch fünf Proben laufen, werden in Mehrprobenöfen durchgeführt, womit die Kriechdehnung diskontinuierlich nach bestimmten Zeitabständen gemessen wird – siehe Abbildung 7-33b.

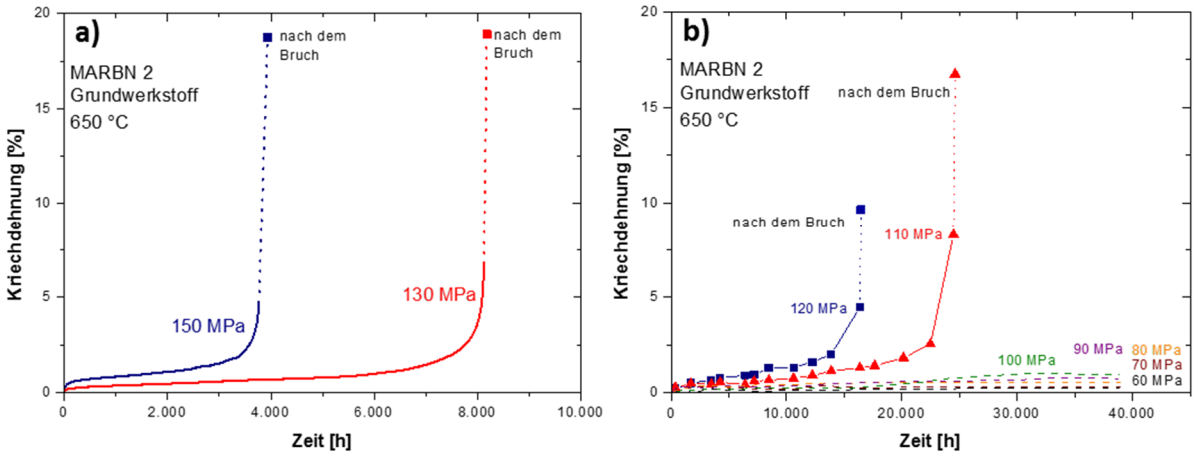


Abbildung 7-33: a) Verlauf der Kriechdehnung der MARBN 2 Grundwerkstoffproben (150 und 130 MPa), kontinuierliche Dehnungsmessung und b) Verlauf der Kriechdehnung der MARBN 2 Grundwerkstoffproben (120-60 MPa), unterbrochene Dehnungsmessung.

Bei den Proben, geprüft bei 150 und 130 MPa, wurde eine Kriechdehnung nach dem Bruch von 18 % gemessen. Die Kriechdehnungsdaten zeigen, dass der Übergang zwischen dem sekundären und tertiären Kriechbereich bei ungefähr 3.000 h bei einer Dehnung von 1,75 % liegt. Bei der 130 MPa-Probe liegt dieser Übergang ungefähr bei 6.000 h und einer Dehnung von ungefähr 1 %. Vergleicht man dabei die Kriechkurve der MARBN 1 Probe bei 130 MPa [31], so ist der Übergang bzw. der Verlauf annähernd ident.

Bei den unterbrochenen Zeitstandversuchen wurde eine Bruchdehnung von 10 % (120 MPa) und 15 % (110 MPa) gemessen. Alle weiteren Proben befinden sich momentan noch im sekundären Kriechbereich – siehe Abbildung 7-33b. Lichtmikroskopische Aufnahmen der ungeätzten Proben zeigen deutlich Mikro- und Makroschädigungen im Bruchbereich – siehe Abbildung 7-34.

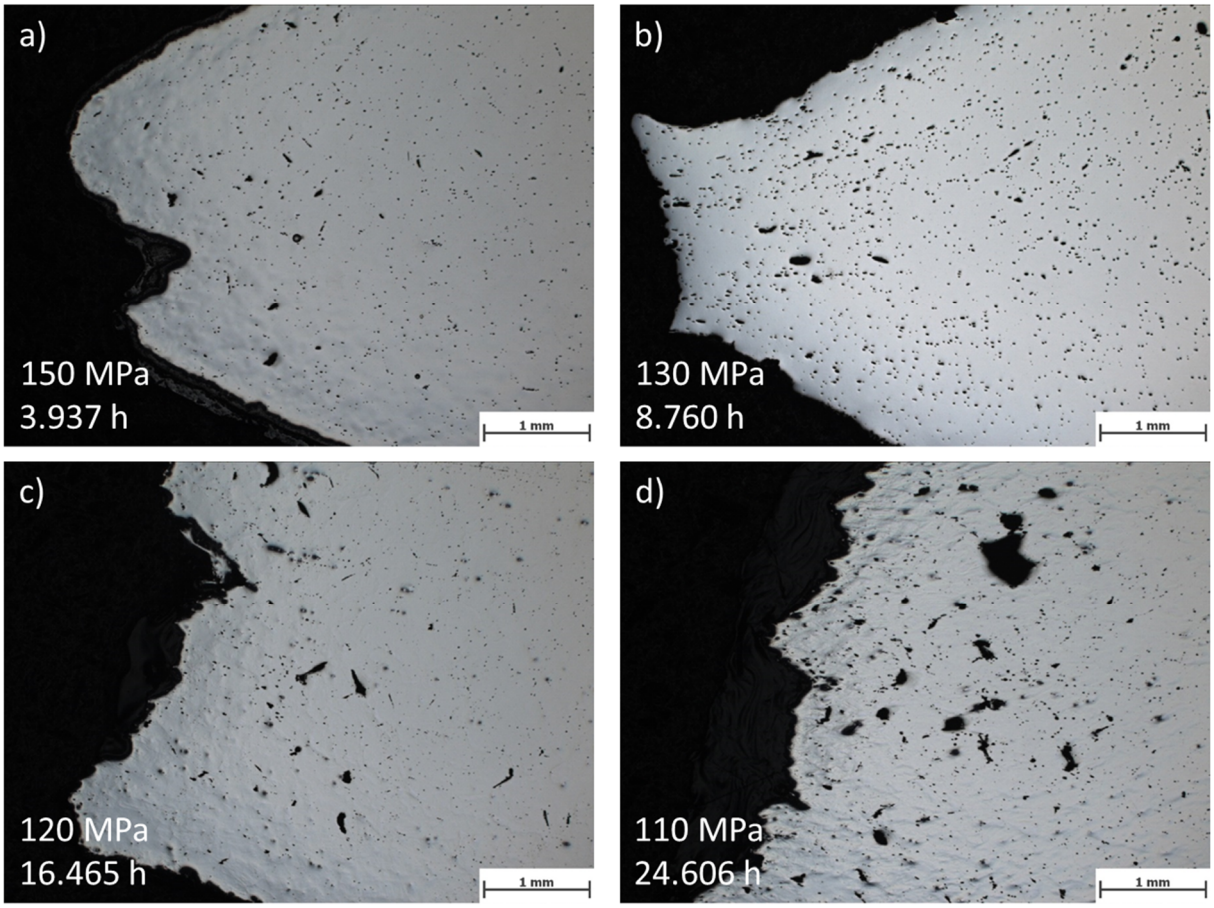


Abbildung 7-34: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Bruchbereiche der Proben, getestet bei a) 150 MPa, b) 130 MPa, c) 120 MPa und d) 110 MPa.

Wenn man die MARBN 2 Probe, gebrochen bei 150 MPa, mit der 150 MPa-Probe der MARBN 1 Schweißverbindungen vergleicht (Abbildung 7-24), so ist das Brucherscheinungsbild ähnlich (zähes Bruchverhalten, hohe Brucheinschnürung sowie starke Porenbildung über dem gesamten Querschnitt). Allerdings sind schon bei einem Spannungsniveau von 130 MPa makroskopisch deutliche Unterschiede zwischen dem Bruchverhalten der Grundwerkstoffprobe des MARBN 2 (Abbildung 7-34b) und der Schweißverbindung vom MARBN 1 (Abbildung 7-25) zu erkennen. Während der Bruchbereich bei der Grundwerkstoffprobe (130 MPa) stark verformt wurde und die Probe über den gesamten Prüfbereich eine starke Kriechschädigung aufweist, konzentrierte sich die Kriechschädigung der Schweißverbindung (130 MPa) auf den Übergangsbereich zwischen WEZ und Grundwerkstoff. Außerdem ist eine deutlich geringere Einschnürung zu erkennen (Abbildung 7-25).

7.2.3 MAG-Fülldraht-Schweißung/MARBN 2

7.2.3.1 Ergebnisse Kriechversuche und makroskopisches Bruchverhalten

In Abbildung 7-35a ist das Kriechverhalten der MAG-Schweißverbindungen des MARBN 2 im Vergleich zum MARBN 2 Grundwerkstoff, speziell auch im Vergleich zu den MARBN 1 WIG-Schweißverbindungen, abgebildet. Die Ergebnisse zeigen, dass auch hier die Schweißverbindungen die Grundwerkstoffwerte nicht erreichen. Vielmehr liegen sie zwischen den Grundwerkstoffwerten des P92 [63] und des MARBN 2, wobei bei niedrigeren Spannungen die Kriechfestigkeit der Schweißverbindungen unter die des P92 Grundwerkstoffes abfällt.

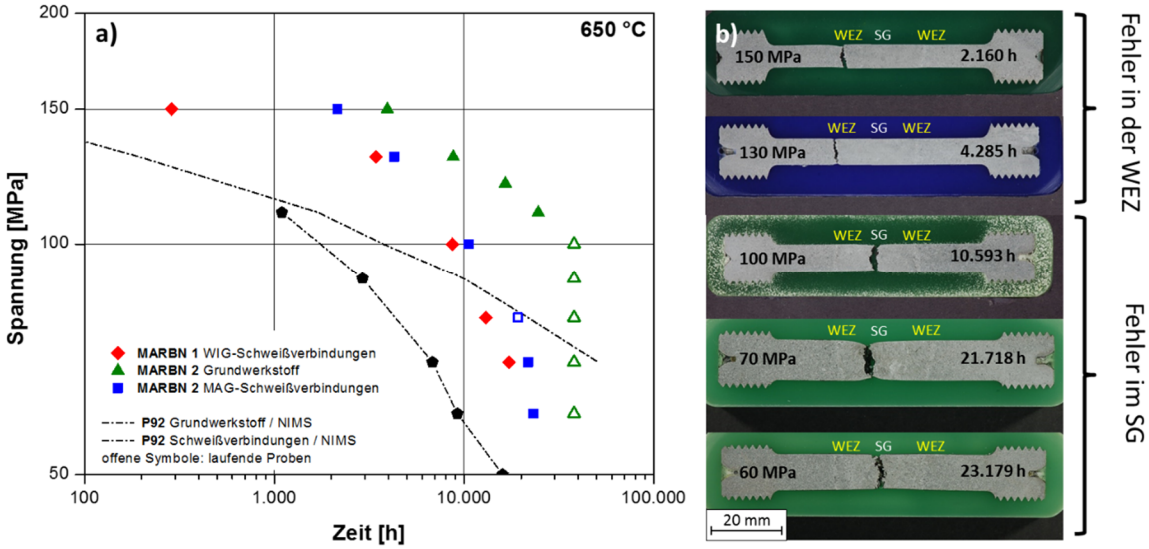


Abbildung 7-35: a) Ergebnisse der Kriechversuche der MAG-Schweißverbindungen des MARBN 2 im Vergleich zu den Ergebnissen des MARBN 2 Grundwerkstoffes, der WIG-Schweißverbindungen des MARBN 1, des P92 Grundwerkstoffes [63] und der P92 Schweißverbindungen [64] sowie b) Makroaufnahmen der gebrochenen Kriechproben. [116]

Vergleicht man die beiden Verläufe der Schweißverbindungen des MARBN 1 und des MARBN 2, dann sehen sie zunächst sehr ähnlich aus. Die MARBN 2 Schweißverbindungen weisen generell eine leicht höhere Kriechfestigkeit als die MARBN 1 Schweißverbindungen auf, bei niedrigeren Spannungen (unter 100 MPa) ist aber ebenfalls ein starker Abfall zu erkennen. In Bezug auf die P92 Schweißverbindungen [64] sind die Festigkeitswerte allerdings immer noch hervorragend. Vergleicht man nämlich die Proben bei einer Bruchzeit von 10.000 h, so besitzt die P92 Schweißverbindung eine Kriechfestigkeit von maximal 60 MPa, wohingegen die MARBN 2 Schweißverbindung eine Kriechfestigkeit von 100 MPa aufweist, was einer Erhöhung der Kriechfestigkeit um zwei Drittel entspricht. Bezogen auf die Laufzeit bei 60 MPa, besitzt die MARBN 2 Schweißverbindung eine Bruchzeit von 23.179 h und somit um eine mehr als doppelt so lange Laufzeit als die P92 Schweißverbindung bei 60 MPa.

Es zeigt sich allerdings, dass bei Spannungen um 100 MPa und darunter ein merklicher Abfall der Kriechfestigkeit der MARBN 2 Schweißverbindungen eintritt. Vergleicht man dazu außerdem das makroskopische Bruchaussehen der Proben in Abbildung 7-35b, so ist ersichtlich, dass sich die Position des Versagens von Fehlern in der WEZ bei höheren Spannungen (150 und 130 MPa) zu Fehlern im Schweißgut bei niedrigeren Spannungen (100, 80, 70 und 60 MPa) verschiebt. Auffallend ist ferner, dass es bei hohen Spannungen (150 und 130 MPa) zu Fehlern in der WEZ gekommen ist, wohingegen die MARBN 1 WIG-Schweißverbindung zumindest bei 150 MPa komplett im Grundwerkstoff gebrochen ist. Außerdem ist bei den MARBN 2 Proben, gebrochen in der WEZ, makroskopisch keinerlei Einschnürung ersichtlich – sie zeigen somit ein typisches Typ IV Bruchverhalten. Dieses Ergebnis widerspricht Kondo et al. [29] und Abe et al. [133], die auch bei höheren Spannungen ein Versagen im Grundwerkstoff festgestellt haben, und zeigt, dass Fehler in der WEZ auch bei hohen Spannungen (130-150 MPa) in MARBN-Schweißverbindungen möglich sind.

7.2.3.2 Ergebnisse Mikroskopie

Vergleicht man die Ergebnisse zwischen den Grundwerkstoffproben und den Schweißverbindungen, so sieht man nicht nur makroskopisch, sondern auch lichtmikroskopisch deutliche Unterschiede im Schädigungsverhalten. Um diese Unterschiede der Kriechporenbildung zu verdeutlichen, wurden jeweils die Proben verglichen, die bei gleicher Spannung getestet wurden. Als Beispiel zeigt Abbildung 7-36 den Vergleich zwischen dem Schädigungsverhalten der Grundwerkstoffprobe (a) und der Schweißverbindung (b), getestet jeweils bei 130 MPa.

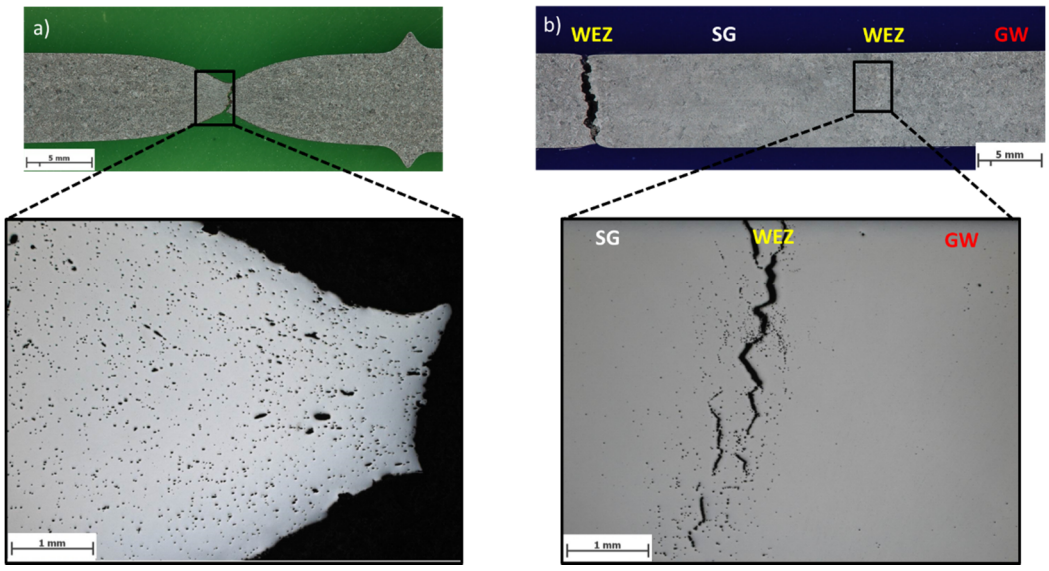


Abbildung 7-36: Vergleich des Schädigungsverhaltens zwischen MARBN 2 Grundwerkstoff und Schweißverbindung getestet bei 130 MPa a) Schädigung in der Grundwerkstoffprobe, gebrochen nach 8.760 h und b) Schädigung in der WEZ der Schweißverbindung, gebrochen nach 4.285 h. [115]

Es ist ersichtlich, dass sich bei der Schweißverbindung die Kriechporen nur in einem bestimmten Bereich der WEZ gebildet haben, während im Grundwerkstoff die Kriechporenbildung über den gesamten Prüfbereich stattgefunden hat. Der Abstand der Kriechschädigung bzw. des Bruches zur Fusionslinie beträgt ungefähr 1 mm und befindet sich somit in Bezug auf die Breite der WEZ in einem ähnlichen Bereich wie die in der WEZ gebrochenen WIG-Schweißverbindungen. Sowohl im Schweißgut als auch im Grundwerkstoff sind nur vereinzelt Kriechporen zu sehen.

Wie in Abbildung 7-35b zu sehen, sind die Proben, getestet bei den höchsten Spannungen (150 und 130 MPa), jeweils in der Wärmeeinflusszone gebrochen. EBSD-Messungen der Proben zeigen, dass auch der Bruch entlang der feinen Körner an ehemaligen Austenitkorngrenzen stattgefunden hat. Abbildung 7-37 zeigt dabei die analysierte Probe, getestet bei 150 MPa. Es ist ersichtlich, dass sich die Kriechporen nur im Bereich des Bruches gebildet haben – wie bei den MARBN 1 geschweißten Proben an den feinen, während des Schweißprozesses neu entstandenen Körnern entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen. Dies führte in weiterer Folge zu Mikro- und Makrorissen. Abbildung 7-37b zeigt einen entstandenen Mikroriss durch Kriechporenbildung in der WEZ. Auffallend ist, dass sich keine bzw. nur wenige Kriechporen im Korninneren gebildet haben. Der Grund dafür liegt in der Wiederherstellung des Ausgangsgefüges im Korninneren durch die in Kapitel 5.3.2 beschriebene Martensit-Rücktransformation.

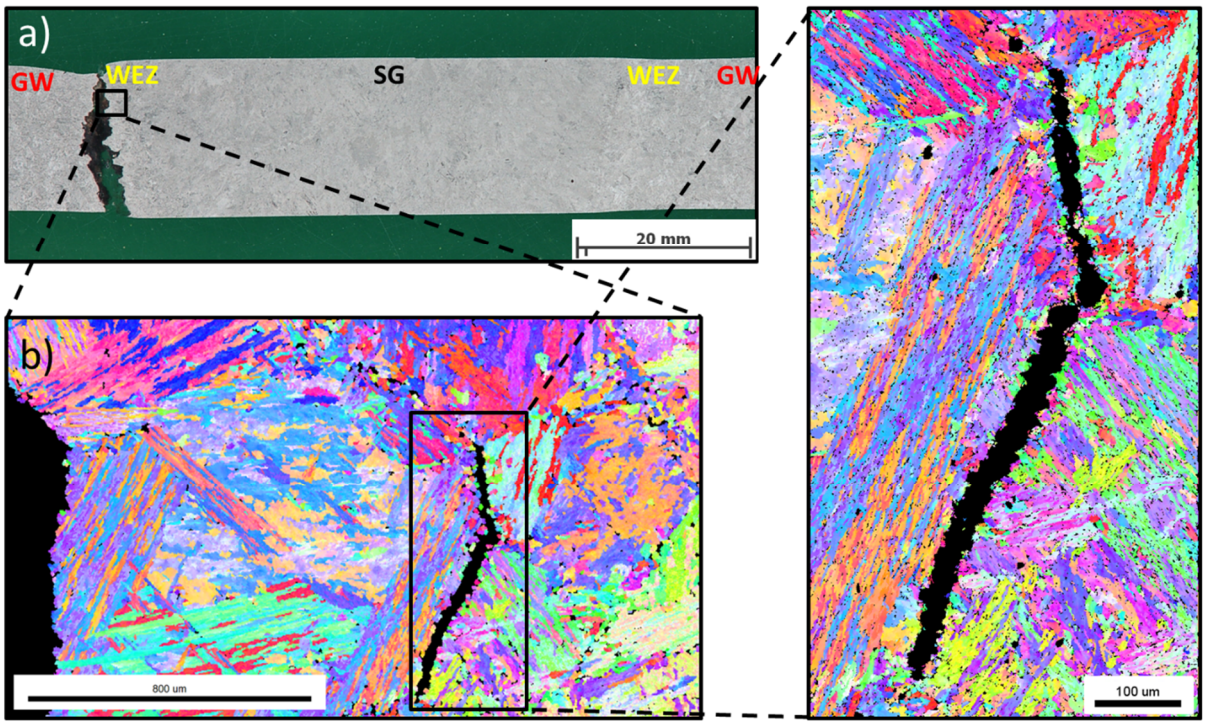


Abbildung 7-37: a) Makroskopische Aufnahme der Schweißverbindung gebrochen nach 2.160 h, getestet bei 150 MPa, b) EBSD-Messung der Porenanordnung im Bruchbereich der WEZ. [115], [116]

Ab einer Spannung von 100 MPa und darunter kam es zum Bruch im Schweißgut der Schweißverbindungen. Wie sich das Schadensbild bei niedrigen Spannungen (100 MPa) ändert, ist in Abbildung 7-38 dargestellt. Abbildung 7-38a zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Bruchbereiches. Der Bruchbereich ist durch eine Vielzahl von Kriechporen, die zu Mikro- und Makrorissen zusammengewachsen sind, gekennzeichnet. Allerdings ist auch in der WEZ eine starke Schädigung durch Kriechporenbildung in einem bestimmten Bereich zu erkennen, siehe Abbildung 7-38b. Der Abstand der Schädigung zur Fusionslinie beträgt wie bei den Proben bei höheren Spannungen ungefähr 1 mm.

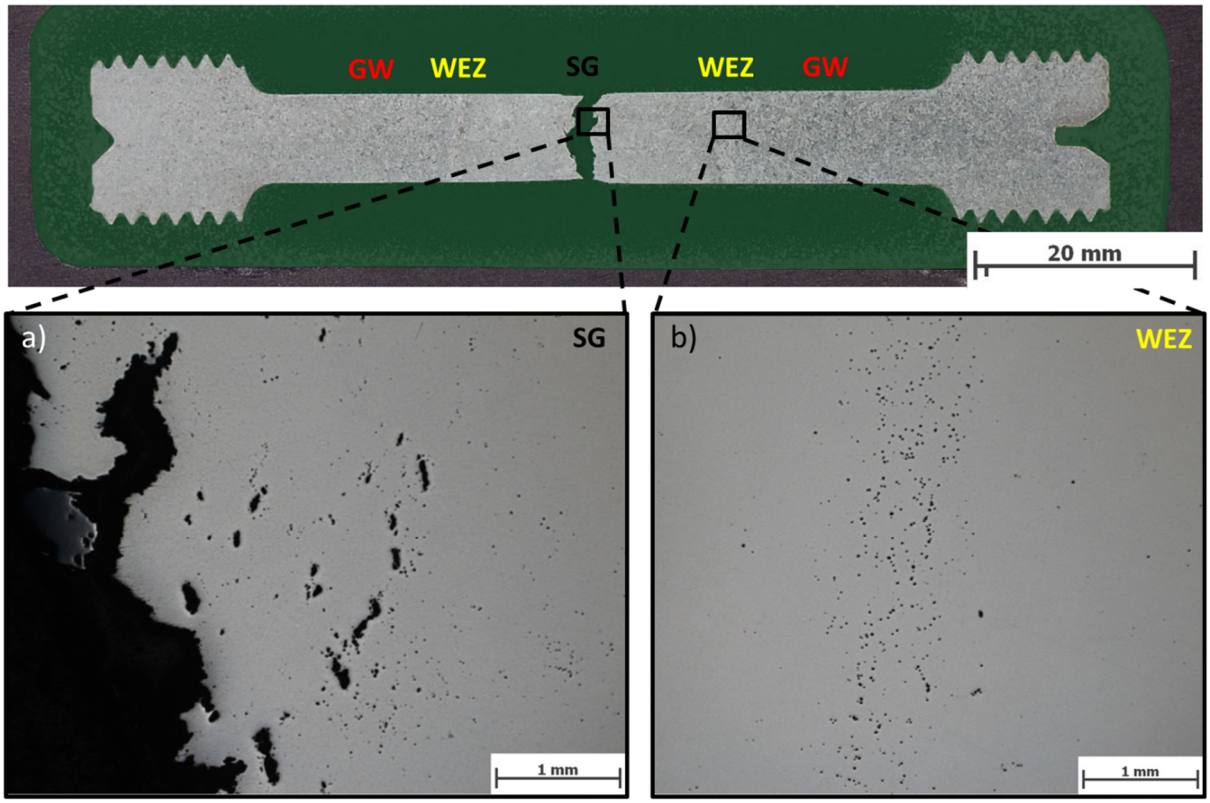


Abbildung 7-38: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Kriechschädigung in der Schweißverbindung, getestet bei 100 MPa, a) Bruchbereich im Schweißgut und b) Wärmeeinflusszone.

Aufgrund der starken Schädigung in der WEZ und des Bruches im Schweißgut dürfte es sich bei der Spannung von 100 MPa somit genau um den Bereich handeln, wo das Schweißgut als auch die WEZ ähnliche Kriechfestigkeitswerte besitzen. Je weiter die Spannung verringert wird, desto geringer wird die Schädigung in der WEZ und desto stärker konzentriert sich die Kriechschädigung im Schweißgut. In Abbildung 7-39 ist die Kriechschädigung der Schweißverbindung, getestet bei 60 MPa, dargestellt. Ähnlich wie bei der 100 MPa-Probe zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des ungeätzten Schliffes der 60 MPa-Probe, in Abbildung 7-39a, eine extreme Kriechschädigung. Im

Vergleich dazu ist weder in der WEZ (Abbildung 7-39b) noch im Grundwerkstoff (Abbildung 7-39c) eine starke Kriechporenanhäufung zu erkennen.

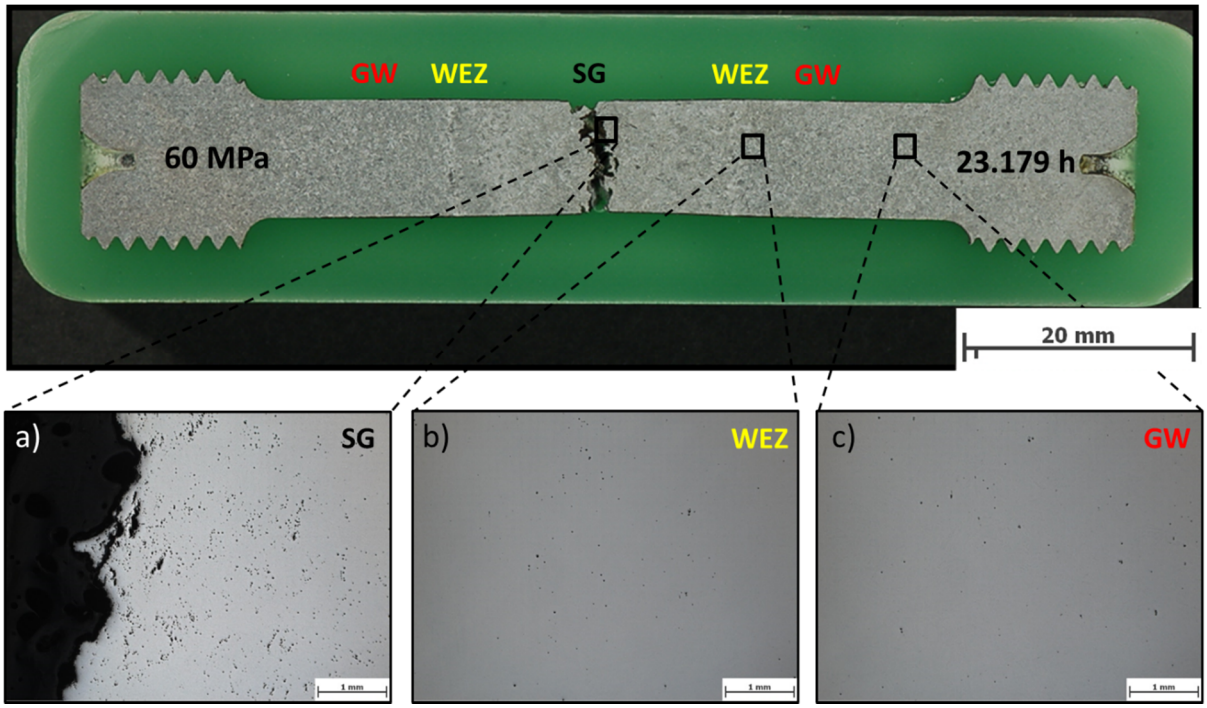


Abbildung 7-39: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Kriechschädigung in der Schweißverbindung, getestet bei 60 MPa, a) Bruchbereich im Schweißgut, b) in der Wärmeeinflusszone und c) im Grundwerkstoff.

Auffallend bei dieser Probe war, dass sich Kriechporen auch verstärkt in der Nähe der Fusionslinie, allerdings auf der Schweißgutseite, gebildet haben – siehe Abbildung 7-40.

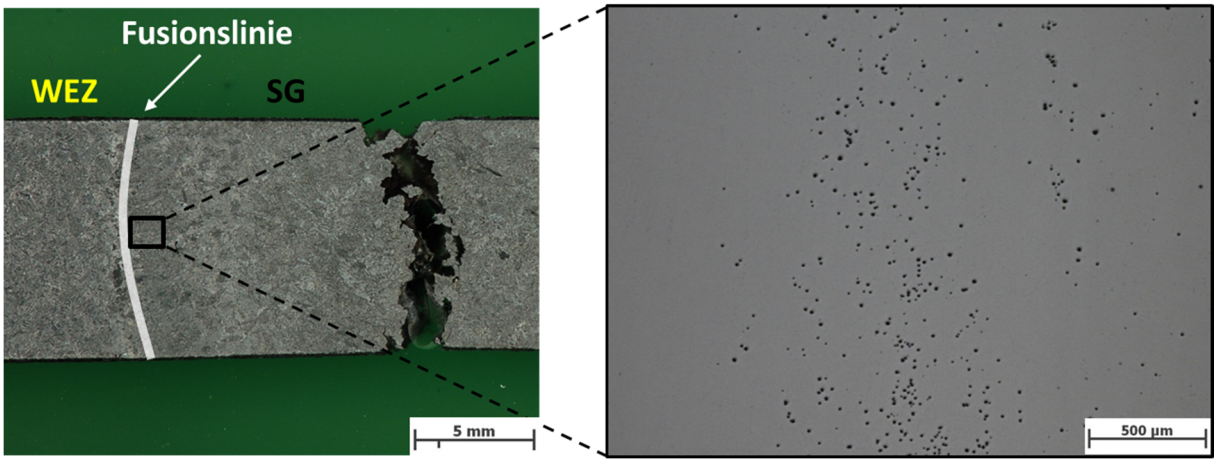


Abbildung 7-40: Lichtmikroskopische Aufnahme der Kriechschädigung im Schweißgut der Probe, getestet bei 60 MPa.

Durch die starke Abnahme der Kriechfestigkeit im Schweißgut entstand aufgrund der längeren Laufzeit im Vergleich zu den Proben, getestet bei höheren Spannungen (150 und 130 MPa), ein

Unterschied zur Kriechfestigkeit in der WEZ. Durch diesen Unterschied könnte es zu einer Spannungskonzentration in der Nähe der Fusionslinie gekommen sein. Aufgrund der breiten Schweißnaht ist der Einfluss der Stützwirkung allerdings geringer, womit es leichter zu Korngrenzengleiten und in weiterer Folge zur Kriechporenbildung in diesem Bereich kommt. Dieser Effekt ist ähnlich dem in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Einfluss der Spannungsverteilung in der WEZ, nur tritt der Effekt diesmal im Schweißgut auf.

Um die Ursache für den Abfall der Kriechfestigkeit der Schweißverbindungen bei niedrigeren Spannungen und dementsprechend längeren Laufzeiten zu untersuchen, wurden Härtemappings von allen Proben über die Bereiche Grundwerkstoff, Wärmeeinflusszone und Schweißgut durchgeführt. Abbildung 7-41 zeigt die Ergebnisse der Härtemessungen der Proben, getestet bei 150, 100 und 60 MPa. Während die Härte im Grundwerkstoff relativ konstant bleibt (ca. 225 HV1), ist deutlich zu sehen, dass sich die Härte im Schweißgut in Abhängigkeit von der Spannung und demzufolge von der Laufzeit ändert. Bei 150 MPa und einer Laufzeit von 2.160 h besitzt das Schweißgut eine Härte von maximal 270 HV1. Wird die Spannung verringert, fällt die Härte im Schweißgut ab. So besitzt die Probe, geprüft bei 100 MPa, nur mehr eine maximale Härte von 240 HV1 im Schweißgut. Bei dieser Belastung besitzen Schweißgut und Grundwerkstoff ein ähnliches Härteniveau. Die Härteverteilung in der Wärmeeinflusszone ist ähnlich der in der 150 MPa-Probe. Bei weiterer Reduzierung der Spannung sinkt das Härteniveau im Schweißgut im Vergleich zum Grundwerkstoff und der WEZ weiter ab. Die 60 MPa-Probe besitzt im Schweißgut nur mehr eine maximale Härte von 170 HV1, somit eine um 100 HV1 geringere Härte als das Schweißgut der Probe, getestet bei 150 MPa.

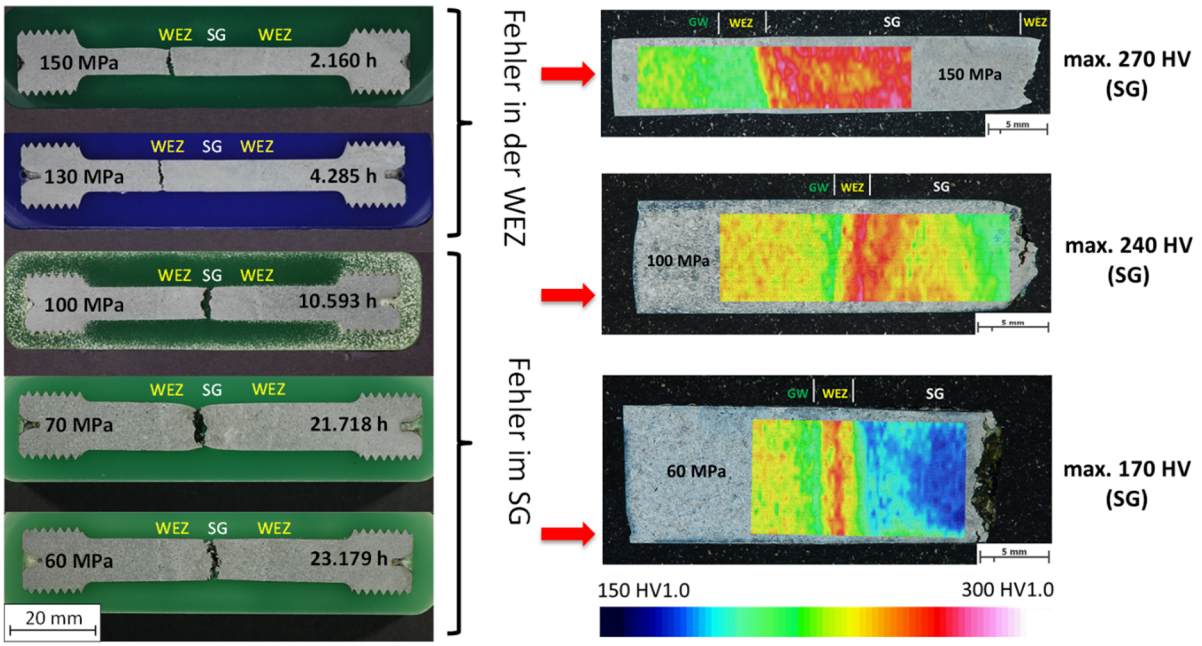


Abbildung 7-41: Härtemappings der Bereiche Grundwerkstoff (GW), Wärmeeinflusszone (WEZ) und Schweißgut (SG) der gebrochenen Schweißverbindungen bei Spannungen von 150, 100 und 60 MPa. [116]

Die Reduzierung der Härte im Schweißgut beweist, dass sich während des Kriechprozesses die Mikrostruktur speziell im Schweißgut geändert haben muss [116]. Um diese Änderung der Mikrostruktur zu untersuchen, wurden hochauflösende rasterelektronenmikroskopische Rückstreubilder (HRREM) des Schweißgutes vom Zustand nach der Wärmenachbehandlung und nach dem Kriechen aufgenommen. Abbildung 7-42a zeigt eine HRREM-Aufnahme des Schweißgutes nach der Wärmenachbehandlung.

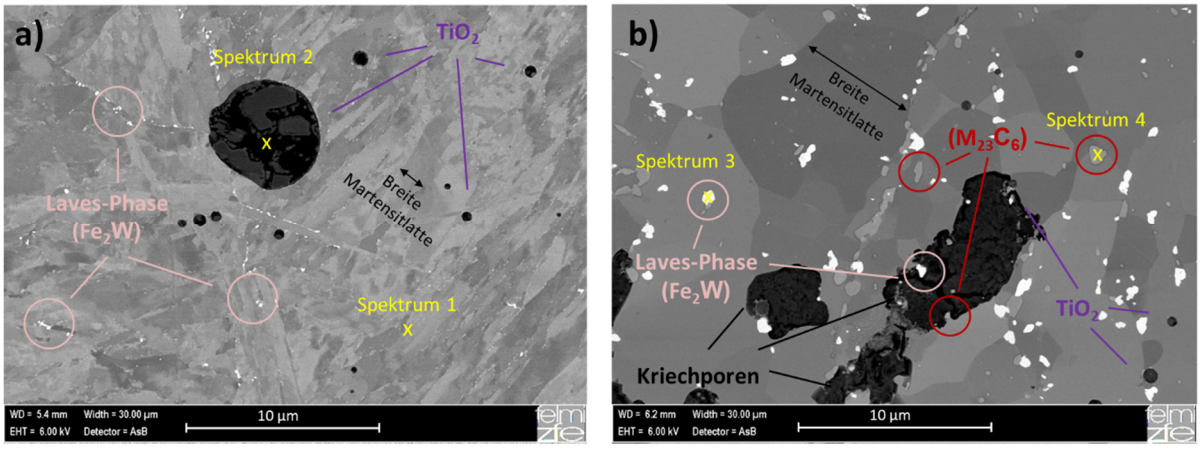


Abbildung 7-42: Hochauflösende rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen vom Schweißgut a) nach der Wärmenachbehandlung und b) nach dem Zeitstandversuch von 21.718 h bei 70 MPa. [116]

Neben der martensitischen Struktur sowie der Ausrichtung und Breite der Martensitlatten sind auch Ausscheidungen und Oxidpartikel in der Mikrostruktur ersichtlich. Mithilfe der

energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) wurden diese Teilchen analysiert. Die aufgenommenen Spektren (Spektrum 1 und 2) aus Abbildung 7-42a sind in Abbildung 7-43 dargestellt.

Spektrum 1 charakterisiert die Matrix des Schweißgutes, was durch die Peaks der Elemente Eisen (Fe), Chrom (Cr), Wolfram (W) und Kohlenstoff (C) belegt wird. Die Spektren der dunklen, kugelförmigen Teilchen weisen Peaks von Titan (Ti) und Sauerstoff (O) auf und können deshalb als Titandioxide (TiO_2) klassifiziert werden. Diese Titandioxide bildeten sich während des Schmelzprozesses aufgrund des eingesetzten rutilen Fülldrahtes. Auffallend ist allerdings, dass die Größe dieser Oxide sehr stark zwischen 1 und 10 µm variiert.

Zusätzlich konnte bereits nach der Wärmenachbehandlung die Laves-Phase (weiße Teilchen in Abbildung 7-42a) nachgewiesen werden. Neben der Laves-Phase sind auch die $M_{23}C_6$-Ausscheidungen an den Korngrenzen und Martensitlattengrenzen vorhanden. Diese sind allerdings aufgrund der geringen Größe und des geringen Unterschieds in der Ordnungszahl schwer von der Matrix zu unterscheiden.

Vergleicht man den Zustand nach der Wärmenachbehandlung (Abbildung 7-42a) mit dem Zustand des Schweißgutes nach einer Kriechbelastung von 21.718 h bei 70 MPa und 650 °C (Abbildung 7-42b), so sind extreme Unterschiede erkennbar. Neben der starken Vergröberung der Laves-Phase ist auch die deutliche Vergröberung der $M_{23}C_6$ erkennbar. Aufgrund der Größe der Teilchen sind diese durch EDX-Messungen eindeutig identifizierbar.

In Abbildung 7-43 sind die Spektren 3 und 4 dieser Ausscheidungen abgebildet. Die Laves-Phase (Fe_2W) ist gekennzeichnet durch die Peaks von Eisen (Fe) und Wolfram (W). Zusätzlich kann in dieser Phase auch noch Kohlenstoff (C) und Chrom (Cr) vorhanden sein, was durch die Peaks belegt wird. Die $M_{23}C_6$-Ausscheidungen bestehen im Wesentlichen aus Chrom (Cr), Eisen (Fe) und Kohlenstoff (C), aber auch aus Wolfram (W). Der Unterschied in den Spektren zwischen $M_{23}C_6$ und der Laves-Phase liegt vor allem in der Höhe des Wolfram- (W) und Chrom- (Cr) Peaks. Sowohl die Laves-Phase, die $M_{23}C_6$-Teilchen als auch die TiO_2-Partikel sind an den Kriechporen vorgefunden worden. Allerdings gab es vereinzelt Kriechporen, an denen keine Teilchen gefunden wurden. Somit kann die Vergröberung von Ausscheidungen bzw. das Vorhandensein von Fremdpartikeln nicht als alleinige Ursache für die Kriechporenbildung betrachtet werden.

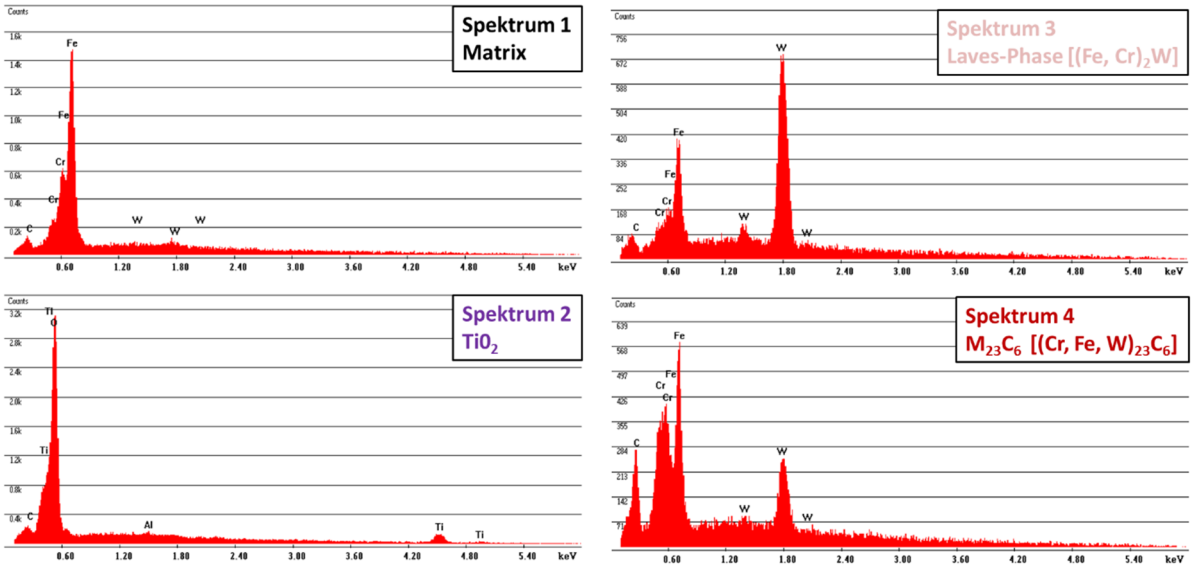


Abbildung 7-43: EDX-Spektren der Positionen 1-4 aus Abbildung 7-42 a) Spektrum 1 – Matrix, b) Spektrum 2 – TiO_2, c) Spektrum 3 – Laves-Phase und d) Spektrum 4 – $M_{23}C_6$.

Vergleicht man erneut die Zustände nach der Wärmebehandlung (Abbildung 7-42a) mit dem Zustand nach dem Kriechprozess (Abbildung 7-42b), so ist deutlich die Vergröberung der Substruktur zu erkennen. Misst man die Breite der Martensitlatten in Abbildung 7-42a/b, so sieht man, dass sich die Martensitlatten während des Kriechens stark vergröbern und in weiterer Folge zu einer polygonalen Struktur geformt werden. Diese Vergröberung der Latten basiert einerseits auf Erholungseffekten in der Martensitlatte (Bewegung und Auslöschung von Versetzungen) und andererseits aufgrund der Auslöschung von zueinander orientierten Martensitlattengrenzen [37], [134]. Dieser im Vergleich zur WEZ bzw. zum Grundwerkstoff verstärkte Vergröberungseffekt der Substruktur dürfte damit zusammenhängen, dass aufgrund des sehr komplexen Aufschmelz- und Erstarrungsprozesses während des Schweißens die Korn- und Martensitlattengrenzen nur unzureichend mit Ausscheidungen belegt sind. Takeuchi und Argon [135] zeigten, dass Martensitlatten und Subkörner frei von Ausscheidungen, unter einer angelegten Spannung, sehr beweglich sind. Durch diese höhere Beweglichkeit werden die Versetzungen innerhalb der Latten- und Substruktur stärker absorbiert und ausgelöscht, was zu dynamischer Erholung und somit zur Erweichung des Materials führt. Diese Erkenntnis stimmt mit dem beobachteten Abfall der Härte im Schweißgut, bezogen auf die aufgebrachten Spannungen, überein. Zusätzlich führt die höhere Beweglichkeit zu verstärktem Korngrenzengleiten und in weiterer Folge zu vermehrter Kriechporenbildung [12], [14]. Die beschriebene Veränderung der Mikrostruktur im Schweißgut bei Spannungen von 100 MPa und darunter ist somit der Grund für den Abfall der Kriechfestigkeit und für das frühzeitige Versagen der MAG-Schweißverbindungen mit einem artgleichen MARBN-Schweißgut.

7.2.4 Rührreibschweißen (FSW)/MARBN 2

Die Ergebnisse der Zeitstandversuche der Rührreib-Schweißverbindungen sind in Abbildung 7-44a dargestellt. Aufgrund der begrenzten Probenanzahl und, um das generelle Kriechverhalten der FSW-Schweißverbindungen einschätzen zu können, wurden die Versuche im höheren Spannungsbereich durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass bei 150 MPa die Kriechfestigkeit der FSW-Schweißverbindung etwas besser ist als die MAG-Schweißverbindung. Allerdings fällt diese bei Spannungen von 130 und 100 MPa stärker ab als bei den MAG-Schweißverbindungen. Somit tritt das Versagen der FSW-Probe bei 100 MPa knapp 2.000 h früher ein als bei der MAG-Probe. Abbildung 7-44b zeigt dazu makroskopische Aufnahmen der gebrochenen FSW-Kriechproben. Der Bruch aller drei Proben erfolgte in der Wärmeeinflusszone der Schweißverbindung.

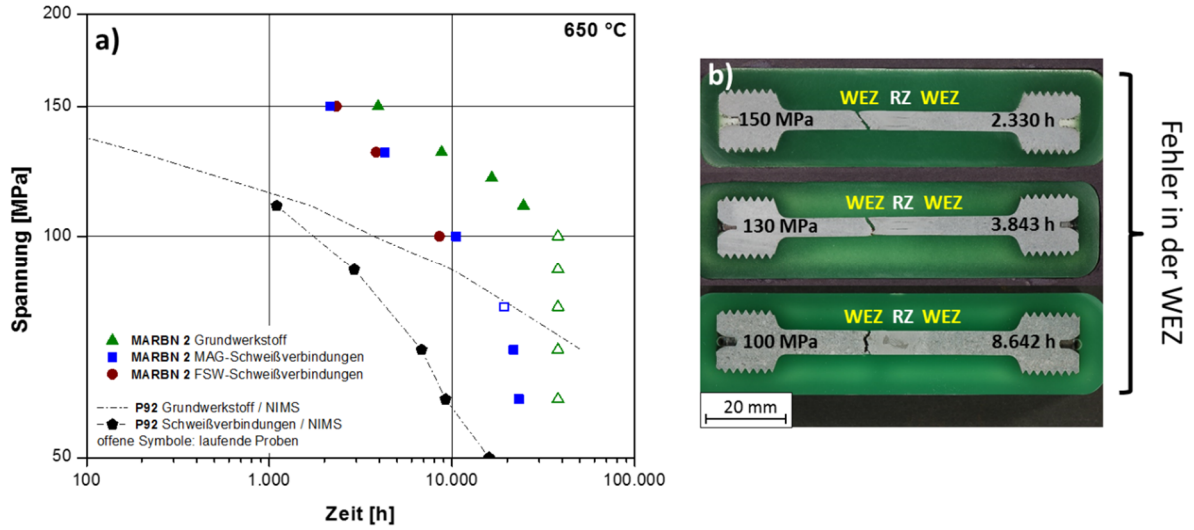


Abbildung 7-44: a) Ergebnisse der Kriechversuche der FSW-Schweißverbindungen des MARBN 2 im Vergleich zu den Ergebnissen der MARBN 2 MAG-Schweißverbindungen und im Vergleich zum MARBN 2 Grundwerkstoff sowie b) Makroaufnahmen der gebrochenen Kriechproben.

Alle drei Proben zeigen ein ähnliches Schädigungsverhalten. Als Beispiel zeigt Abbildung 7-45 ungeätzte lichtmikroskopische Aufnahmen des Bruchbereiches (Abbildung 7-45a) und des geschädigten Bereiches in der gegenüberliegenden WEZ (Abbildung 7-45b).

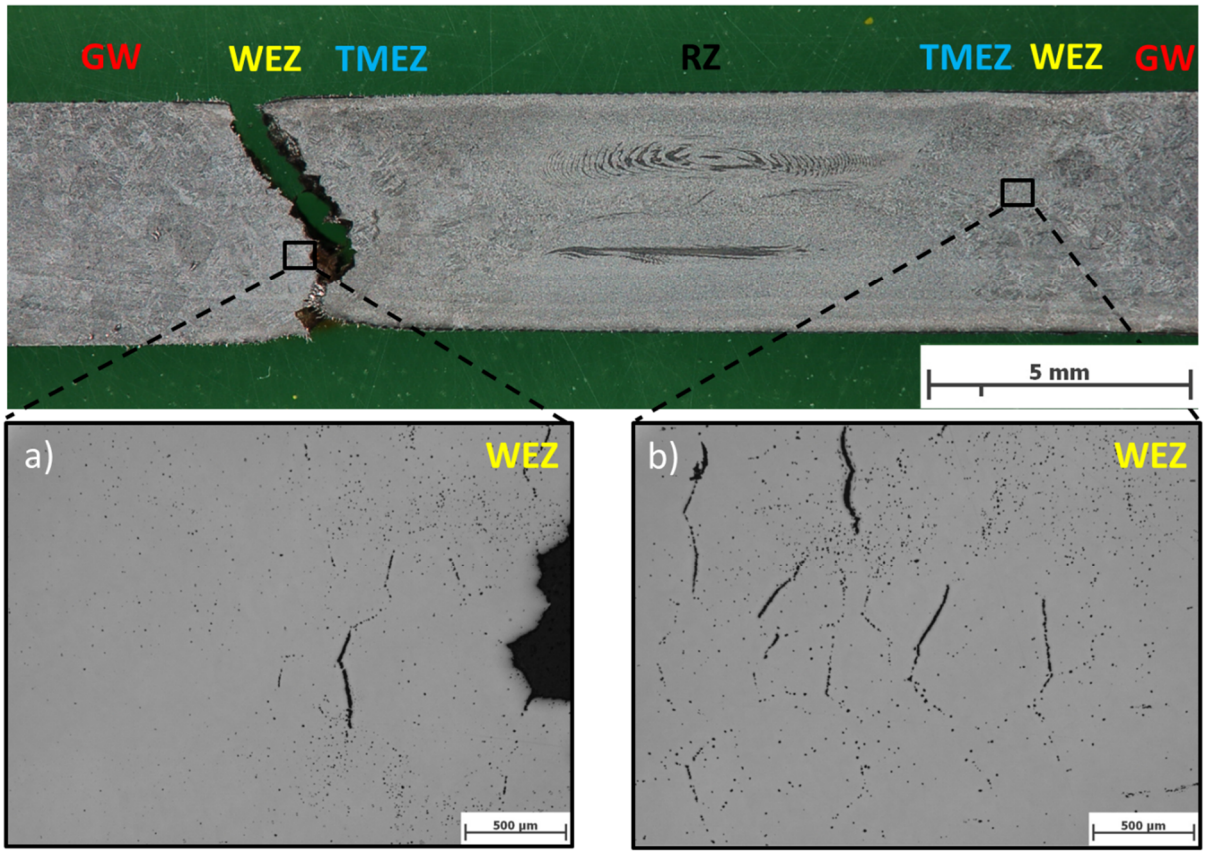


Abbildung 7-45: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Kriechschädigung in der Rührreib-Schweißverbindung getestet bei 130 MPa, a) Bruchbereich in der WEZ und b) Schädigung in der WEZ.

Auffallend ist, dass im Vergleich zu den WIG- und MAG-Schweißverbindungen der geschädigte Bereich mit einer Breite von bis zu 1,5 mm deutlich größer ist. Die Breite des geschädigten Bereiches stimmt exakt mit der Breite der Zone überein, in der sich während des Rührprozesses aufgrund der Temperatureinwirkung feine Körner entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen gebildet haben (vgl. Abbildung 7-12a).

Misst man die Positionen der Brüche bezogen auf die Mittelachse des Pins, so zeigt sich, dass die drei Proben in einem Abstand zwischen 6,5 und 7,0 mm gebrochen sind – siehe Abbildung 7-46a. Vergleicht man nun diese Abstände mit den Ergebnissen aus der Temperaturmessung und dem Umwandlungsverhalten aus dem Dilatometerversuch, so zeigt sich, dass der Bruch genau in jenem Bereich stattgefunden hat, der einer Temperatur um Ac_3 ausgesetzt wurde (vgl. Abbildung 7-9a). Dies ist jener Temperaturbereich, in dem sich während des Rührprozesses feine Körner entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen gebildet haben. Abbildung 7-46b zeigt dazu die Härtemappings der Proben. Im Vergleich zu den MAG geschweißten Proben liegt die Härte in der Rührzone bei 100 MPa noch deutlich über der Härte in der WEZ. Dies hat sicher damit zu tun, dass die Ausgangshärte in der Rührzone aufgrund des Rührprozesses und der damit verbundenen

Kornfeinung [126] höher war als die Ausgangshärte im Schweißgut der MAG-Schweißverbindungen. Zusätzlich zeigen die Messungen, dass die Härte in der Rührzone relativ konstant geblieben ist, was bedeutet, dass sich die Mikrostruktur in der Rührzone nicht stark verändert hat. Zusätzliche Kriechversuche bei niedrigeren Spannungen sind allerdings notwendig, um das Langzeitverhalten der Mikrostruktur in der Rührzone zu untersuchen.

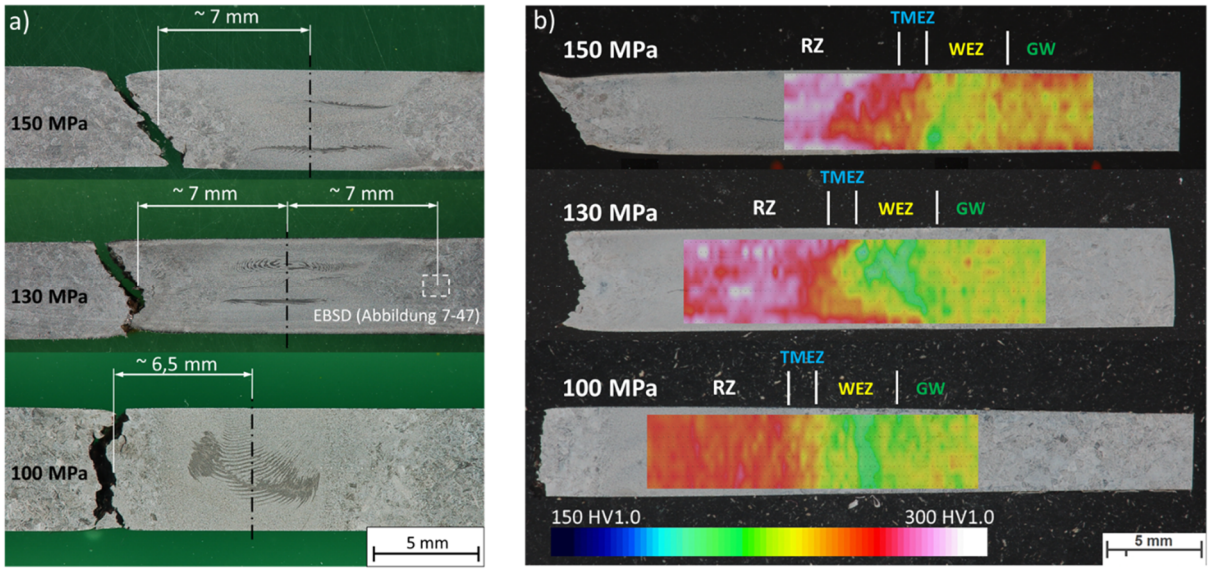


Abbildung 7-46: a) Bruchpositionen in Bezug auf die Mittelachse inklusive Position der EBSD-Messung und b) Härtemappings der gebrochenen FSW-Schweißverbindungen.

Zusätzlich wurden EBSD-Messungen der geschädigten Bereiche in der WEZ aufgenommen. Als Beispiel zeigt Abbildung 7-47 eine EBSD-Messung des geschädigten Bereiches (schematisch eingezeichnet in Abbildung 7-46a) der Probe, getestet bei 130 MPa, nach einer Laufzeit von 3.843 h. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Kriechporen an den feinen Körnern entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen gebildet haben, die in weiterer Folge zu Mikrorissen und später zu Makrorissen führten. Das Kriech- bzw. Schädigungsverhalten der FSW geschweißten Proben ist somit dem der MAG-Schweißverbindungen sehr ähnlich, die in der WEZ gebrochen sind.

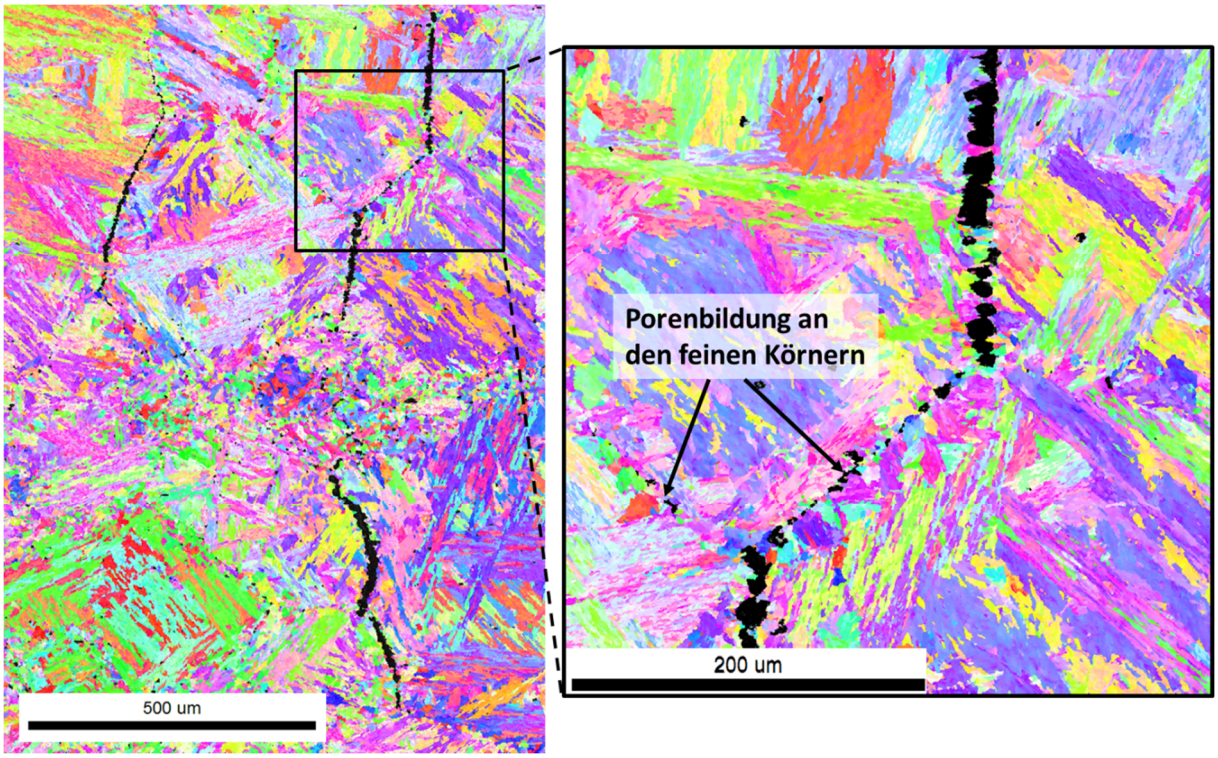


Abbildung 7-47: EBSD-Messung des Schädigungsbereiches in der WEZ der 130 MPa-Probe, nach einer Laufzeit von 3.843 h.

Die Ergebnisse zeigen, dass alle FSW-Schweißverbindungen in der WEZ gebrochen sind und Typ IV Bruchverhalten aufweisen, obwohl es sich beim FSW-Prozess um ein Feststofffügeverfahren handelt, womit der Werkstoff nicht aufgeschmolzen wird. Allerdings belegen die Temperaturmessungen, dass noch 6 mm von der Pin-Mitte entfernt Temperaturen von 1.100 °C auftreten. Bhadeshia und DebRoy [117] berichten, dass beim Rührreibschweißen von Stahl Temperaturen bis 1.200 °C entstehen können. Es ist somit auch beim FSW-Prozess mit dem MARBN-Werkstoff unumgänglich, dass sich während des Schweißprozesses feine Körner entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen bilden, die dann in weiterer Folge den schwächsten Bereich beim Kriechprozess darstellen. Außerdem zeigte sich, dass diese Zone bis zu 1,5 mm breit ist – je breiter die Zonen sind, desto geringer ist die Stützwirkung und desto geringer ist die Kriechfestigkeit [61], [71]. Somit widersprechen die Ergebnisse dieser Kriechversuche der FSW-Schweißverbindungen der Vermutung von David et al. [20], dass der FSW-Prozess eine Lösung des Typ IV Versagens sein könnte. Zusätzlich zu den bekannten Problemen beim Rührreibschweißen von Stahl (begrenzte Einsetzbarkeit, kostspielige Werkzeuge und hoher Werkzeugverschleiß) [117] zeigen diese Ergebnisse, dass der FSW-Prozess keine Alternative zu den konventionellen Schweißprozessen für Schweißverbindungen von Hochtemperaturanwendungen darstellt.

7.2.5 Simulation der WEZ/MARBN 2

Abbildung 7-48a zeigt die Zeitstandergebnisse der WEZ simulierten Proben im Vergleich zu den MARBN 2 MAG- und FSW-Schweißverbindungen und dem MARBN 2 Grundwerkstoff. Aus der Abbildung geht hervor, dass die WEZ simulierten Proben bei Spannungen von 150, 130 und 100 MPa die gleichen Kriechfestigkeitswerte aufweisen wie die MAG geschweißten Proben. Allerdings weist die Probe bei 80 MPa eine deutlich längere Laufzeit auf als die erwartete Laufzeit der MAG geschweißten Probe bei 80 MPa.

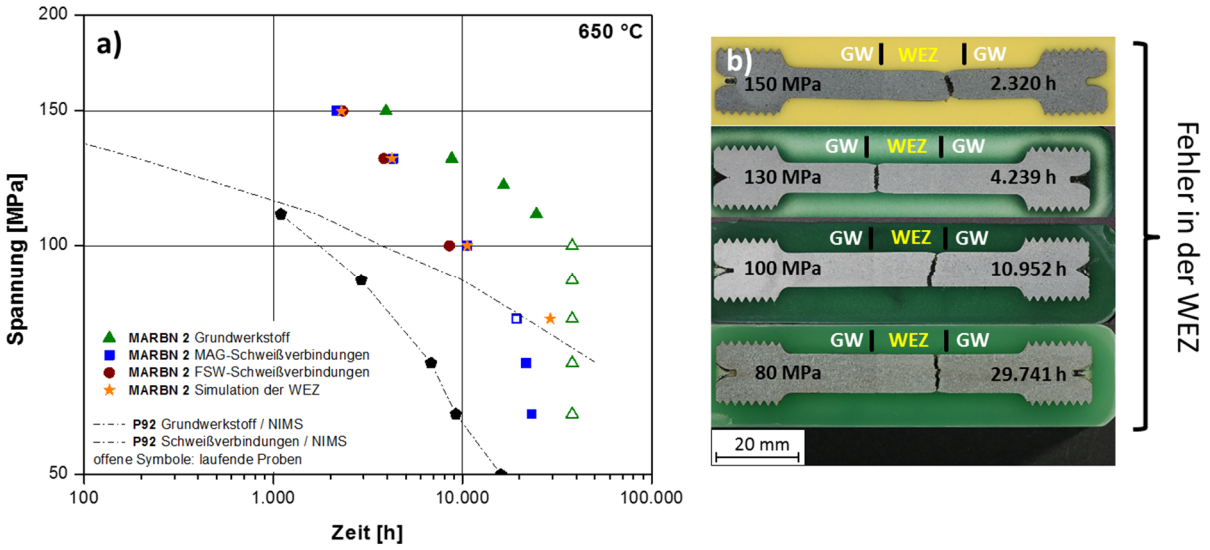


Abbildung 7-48: a) Ergebnisse der Kriechversuche der WEZ-Simulationen des MARBN 2 im Vergleich zu den Ergebnissen der MARBN 2 MAG- und FSW-Schweißverbindungen und zum MARBN 2 Grundwerkstoff, b) Makroaufnahmen der gebrochenen Kriechproben.

Vergleicht man den generellen Verlauf der Zeitstandfestigkeiten zwischen MAG-Schweißverbindungen und WEZ simulierten Proben, so ist erstmals kein deutlicher Abfall bei niedrigeren Spannungen zu sehen. Auch die Zeitstandfestigkeit der WEZ simulierten Probe liegt bei 80 MPa noch über dem durchschnittlichen Wert des P92 Grundwerkstoffes. Noch bemerkenswerter ist der Vergleich der WEZ simulierten Probe bei 80 MPa mit dem durchschnittlichen Wert der P92 Schweißverbindung. So liegt die Laufzeit der P92 Schweißverbindung bei 80 MPa und 650 °C bei rund 4.000 h, wohingegen die WEZ simulierte Probe nach 29.741 h gebrochen ist. Allein diese Tatsache zeigt das Potential des MARBN-Werkstoffes für Schweißverbindungen für Hochtemperaturanwendungen.

Die Makroaufnahmen der gebrochenen WEZ simulierten Proben sind in Abbildung 7-48b dargestellt. Alle Proben sind im äußeren Bereich der WEZ gebrochen. Detailaufnahmen des Bruchbereiches zeigt Abbildung 7-49a. Vergleicht man den Abstand des Bruches bzw. der

aufgetretenen Schädigung in Bezug auf die Mittelachse, so beträgt dieser zwischen 6,5 und 7,5 mm. Wenn man davon absieht, dass die Probe bei 150 MPa eine leichte Einschnürung im Bruch- bzw. Schädigungsbereich besitzt und demzufolge auch eine Verlängerung in der Probenlängsachse erfahren hat, so sind alle Proben ungefähr im selben Abstand zur Mittelachse hin gebrochen. Abbildung 7-49b zeigt dazu nochmals die Ergebnisse der Temperaturmessung während der WEZ-Simulation. Bei einem Abstand von 6,5 mm befindet sich die Probe knapp über Ac_3 (während des Temperaturzyklus), was wiederum jenen Bereich darstellt, in dem sich während der WEZ-Simulation neue Körner entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen gebildet haben, wie in Kapitel 5.3.2 diskutiert wurde.

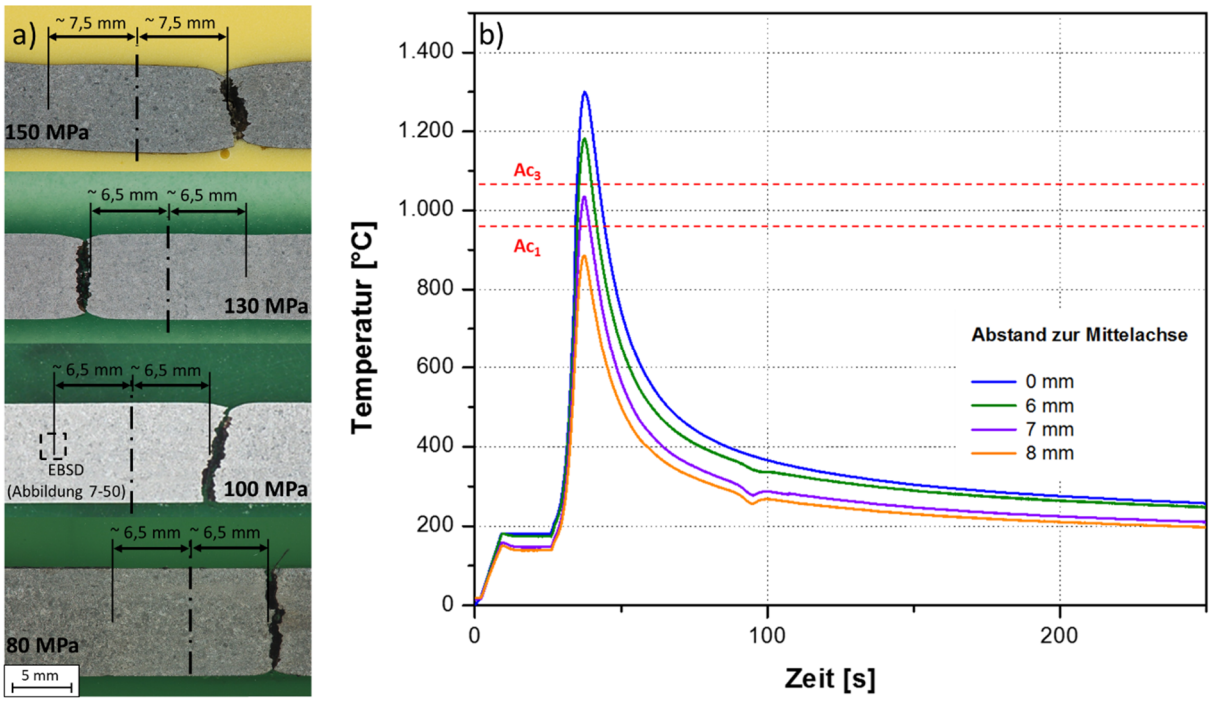


Abbildung 7-49: a) Bruchpositionen in Bezug auf die Mittelachse inklusive Position der EBSD-Messung und b) Temperaturverlauf während der WEZ-Simulation in Abhängigkeit vom Abstand zur Mittelachse.

Zusätzlich wurden EBSD-Messungen der geschädigten Bereiche angefertigt. Abbildung 7-50 zeigt eine EBSD-Messung der in Abbildung 7-49a markierten Position der Probe, getestet bei 100 MPa. Auch hier ist deutlich zu sehen, dass die Porenbildung in einem begrenzten Bereich in der WEZ stattfindet. Die vergrößerte Aufnahme in Abbildung 7-50 zeigt, dass sich die Poren, ähnlich wie bei allen anderen MARBN-Schweißverbindungen (die in der WEZ gebrochen sind), an den kleinen Körnern entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen bildeten und somit den Bruch verursachten. Somit zeigen auch die WEZ simulierten Proben das gleiche Bruchverhalten in der WEZ wie alle MARBN 1 und 2 geschweißten Proben, die in der WEZ gebrochen sind.

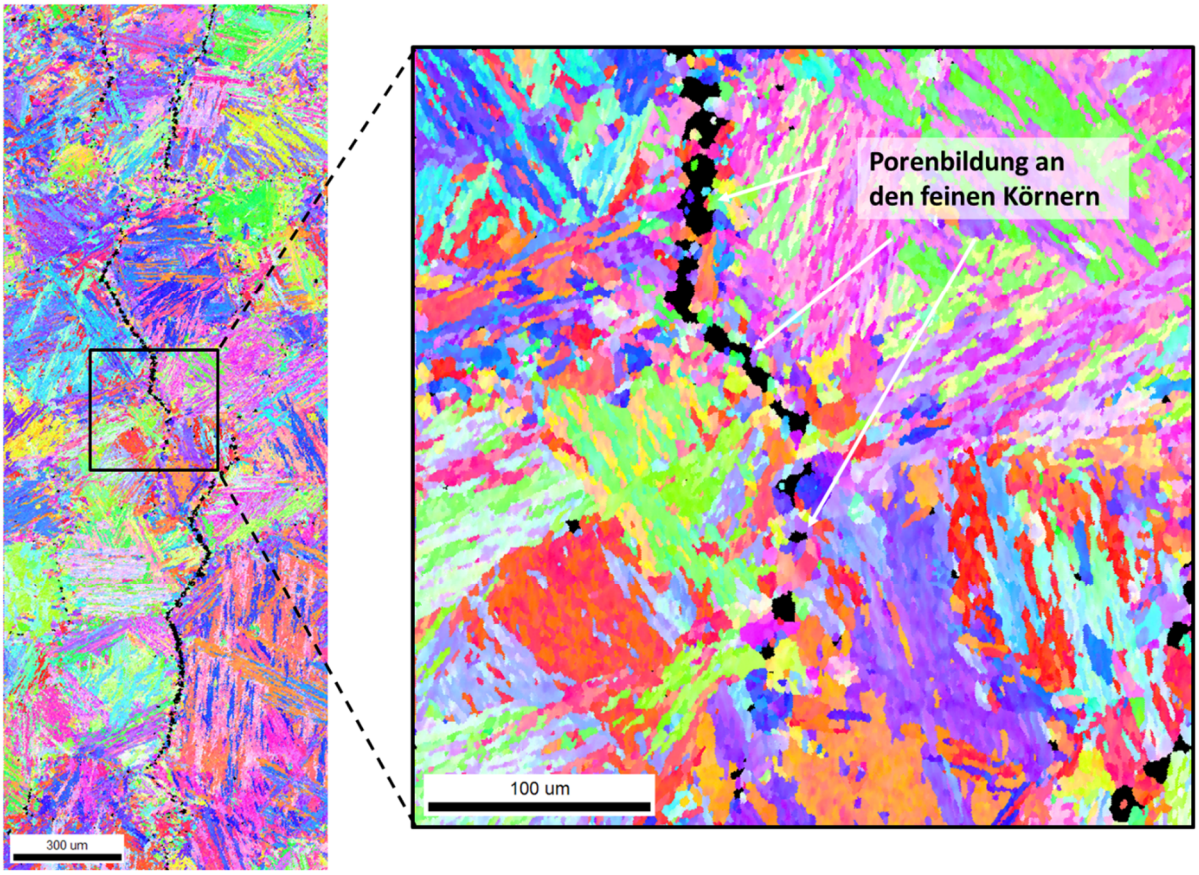


Abbildung 7-50: EBSD-Messung des Schädigungsbereiches in der WEZ der 100 MPa-Probe, nach einer Laufzeit von 10.982 h bei 650 °C.

Die Ergebnisse der WEZ-Simulationen zeigen, dass auch hier, aufgrund der Bildung von feinen Körnern während der Schweißsimulation, das Versagen in der WEZ durch Typ IV nicht verhindert werden kann. Allerdings weisen diese Proben erstmalig keinen drastischen Abfall bei längeren Laufzeiten auf. Da bei den WEZ simulierten Proben der Einfluss des Schweißgutes fehlt und nur die Bereiche Wärmeeinflusszone und Grundwerkstoff getestet werden, ist klar ersichtlich, dass die Kriechfestigkeit der WEZ dieses MARBN-Stahls nicht die Werte des Grundwerkstoffes erreicht. Somit sind diese Erkenntnisse abermals im Widerspruch mit den von Abe et al. [82], [133] gezeigten Kriechergebnissen, bei welchen die MARBN-Schweißverbindungen im Grundwerkstoff versagten, womit die WEZ eine höhere Kriechfestigkeit aufwies als der Grundwerkstoff. Allerdings wurden die Versuche von Abe et al. bei höheren Spannungen (140-180 MPa) durchgeführt und sind somit nur bedingt vergleichbar. Für eine Vergleichbarkeit wären Langzeitversuche bei niedrigeren Spannungen (< 140 MPa) notwendig, die aber nicht vorliegen.

7.2.6 Elektronenstrahlschweißung/MARBN 2

Der aktuelle Stand der EBW-Schweißverbindungen ist in Abbildung 7-51a dargestellt. Zwei von drei Proben sind bis jetzt gebrochen. Die Probe, welche bei 80 MPa getestet wird, befindet sich gegenwärtig bei einer Laufzeit von 24.660 h. Die Proben, welche bei 150 und 100 MPa gebrochen sind, zeigen im Vergleich zu den anderen dargestellten MARBN-Schweißverbindungen ein herausragendes Kriechverhalten. So ist die 100 MPa-Probe nach einer Laufzeit von 18.811 h gebrochen. Im Vergleich dazu trat bei der MAG geschweißten Probe das Versagen bereits nach 10.593 h auf. Die EBW geschweißte Probe besitzt somit eine um 70 % längere Laufzeit bei 100 MPa als die MAG geschweißte Probe. Im Vergleich zum P92 Grundwerkstoff ist der Unterschied noch drastischer: So ist die Laufzeit der EBW-Schweißverbindung bei 100 MPa viermal so lange wie der P92 Grundwerkstoff und fast zehnmal so lange wie die P92 Schweißverbindung, was einen bemerkenswerten Anstieg darstellt.

Schweißen mithilfe des EBW-Prozesses erhöht somit die Kriechfestigkeit geschweißter Verbindungen im Vergleich mit anderen Schweißprozessen wie z. B. WIG oder MAG. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Schweißverbindungen eines 9-12 % Cr-Stahls (P122) von Abe und Tabuchi [61], die zeigen, dass EBW geschweißte Proben die besten Kriechfestigkeitswerte von allen getesteten Schweißverbindungen aufweisen.

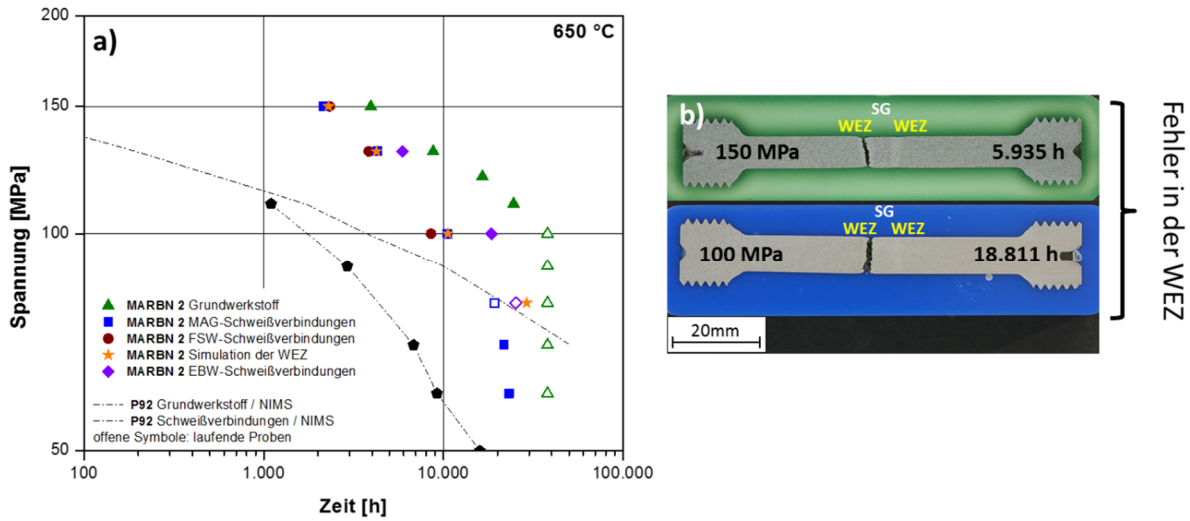


Abbildung 7-51: a) Ergebnisse der Kriechversuche der EBW-Schweißverbindungen des MARBN 2 im Vergleich zu den Ergebnissen der MARBN 2 MAG- und FSW-Schweißverbindungen sowie der WEZ-Simulationen im Vergleich zum MARBN 2 Grundwerkstoff, b) Makroaufnahmen der gebrochenen Kriechproben.

In Abbildung 7-51b sind die Makroaufnahmen der beiden gebrochenen Schweißverbindungen abgebildet. Das Versagen beider Proben tritt auch hier in der WEZ der Schweißverbindung auf und

zeigt ein typisches Typ IV Verhalten (Bruch parallel zur Fusionslinie, keine makroskopisch sichtbare Einschnürung) [23]. Die Kriechporenbildung hat ausschließlich in einem schmalen Bereich in der WEZ stattgefunden. Weder im Grundwerkstoff noch im Schweißgut wurden Kriechporen in den gebrochenen Proben entdeckt. Der im Schweißgut geringfügig vorhandene Delta-Ferrit (vgl. 7.1.5) wirkt sich im getesteten Spannungsbereich nicht negativ auf das Kriechverhalten aus. Vielmehr zeigen die EBSD-Messungen in Abbildung 7-52, dass der Grund für das Versagen erneut die Kriechporenbildung entlang feiner Körner an den ehemaligen Austenitkorngrenzen ist. Auffallend ist, dass sich die Kriechporen fast ausschließlich in diesem Bereich gebildet haben. Die Breite dieser Zonen beträgt ungefähr 400 µm.

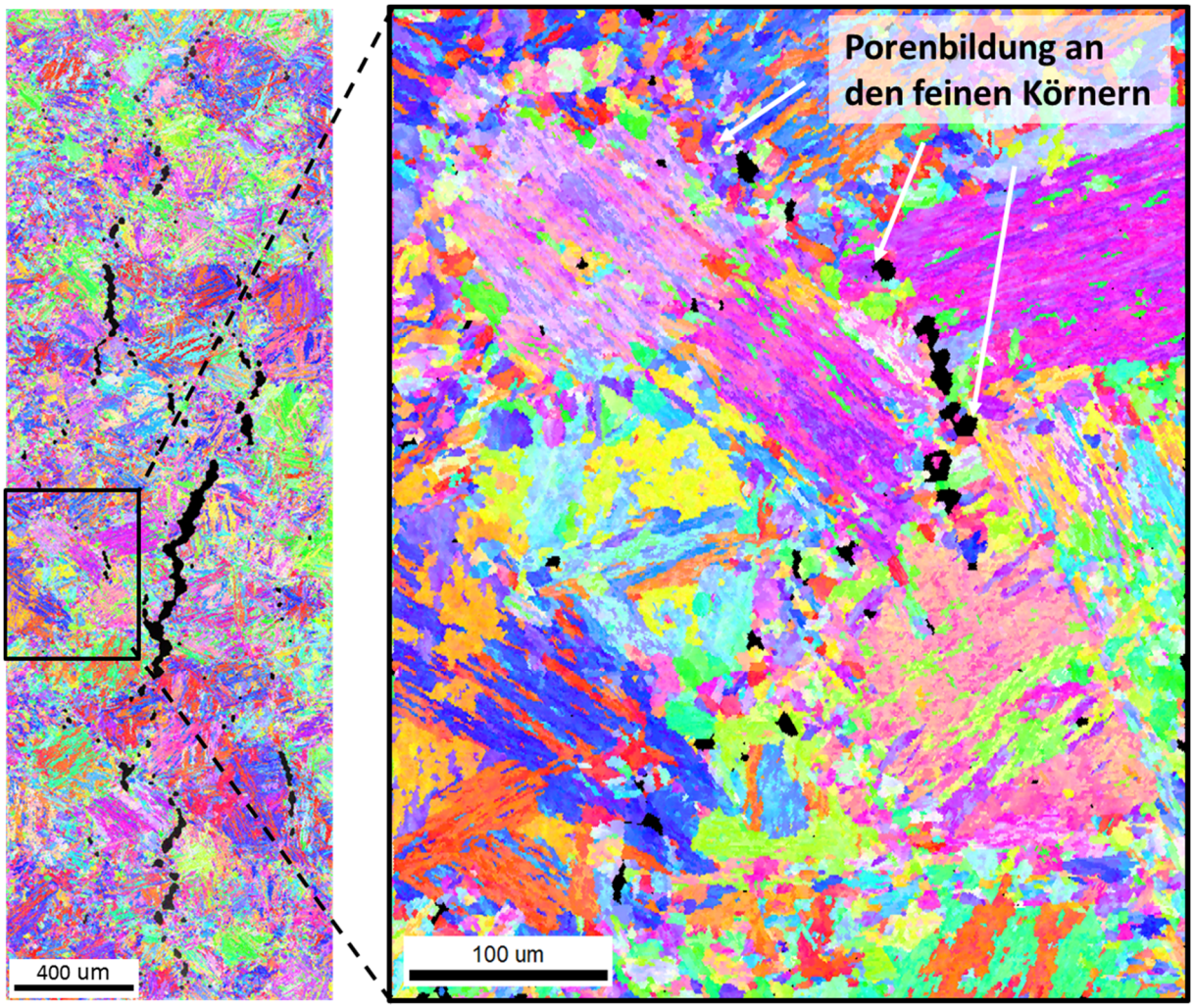


Abbildung 7-52: EBSD-Messung des Schädigungsbereiches in der WEZ der 150 MPa-Probe, nach einer Laufzeit von 5.935 h.

Sieht man sich Detailaufnahmen des geschädigten Bereiches durch hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie an, so zeigt sich, dass es einen Bereich nahe der ehemaligen Austenitkorngrenze gibt, der eine feinkörnige Struktur aufweist und bei dem relativ wenig

Ausscheidungen vorhanden sind – siehe Bereich Kriechporen in Abbildung 7-53a. Um diesen Bereich herum wurden sowohl $M_{23}C_6$ als auch die Laves-Phase detektiert – siehe Spektren in Abbildung 7-53b. Im Gegensatz dazu ist die Ausscheidungsverteilung im Schweißgut, in der restlichen WEZ und im Grundwerkstoff sehr homogen. Aufgrund des Fehlens der Ausscheidungen sind die Körner unter thermischer und mechanischer Beanspruchung sehr beweglich, was zu vermehrter Kriechporenbildung in diesem Bereich führt [37].

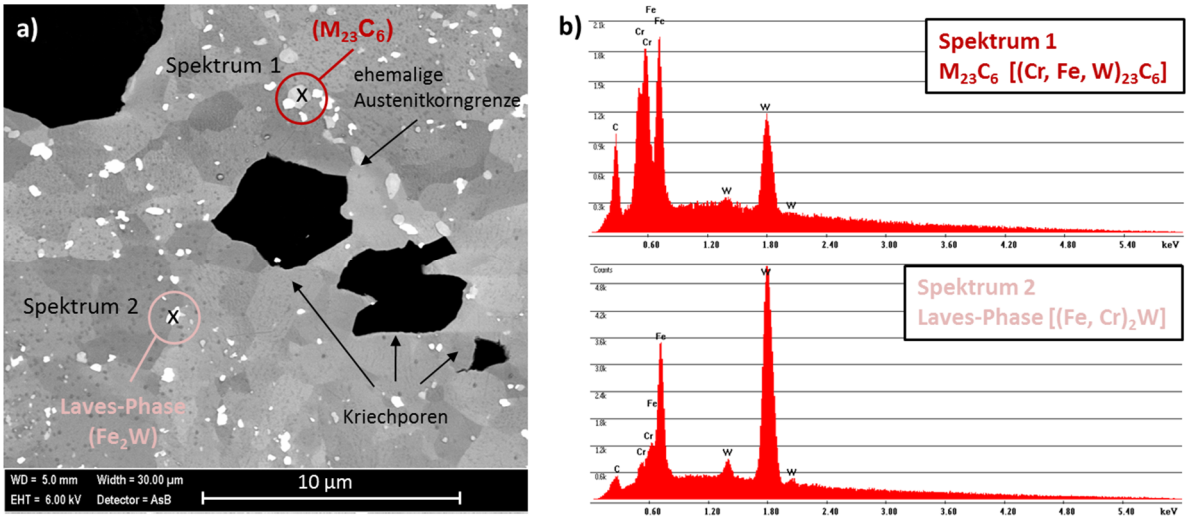


Abbildung 7-53: a) Hochauflösende rasterelektronenmikroskopische Aufnahme vom Schädigungsbereich der WEZ und b) EDX-Spektren 1 ($M_{23}C_6$) und 2 (Laves-Phase).

Die Kriechergebnisse der EBW geschweißten Proben des MARBN 2 Stahls zeigen das mit Abstand beste Kriechverhalten im Vergleich zu den anderen MARBN-Schweißverbindungen. Allerdings zeigt sich auch, dass der EBW-Prozess das frühzeitige Versagen durch Typ IV Bruch nicht komplett verhindern kann. Durch das von Abe und Tabuchi [61] beschriebene Kriechverhalten von EBW-Schweißverbindungen eines 9-12 % Cr-Stahls (Abbildung 4-5) zeigen diese Ergebnisse allerdings auch gleichzeitig die maximale Kriechfestigkeit von Schweißverbindungen dieses MARBN 2 Werkstoffes. Nicht nur der geringere Flankenwinkel des EBW-Prozesses im Vergleich zu anderen Schweißverfahren, vor allem die geringere Breite der WEZ und somit die geringere Breite der schwächsten Zone in der WEZ sind der Hauptgrund für die erhöhte Kriechfestigkeit der EBW-Schweißverbindungen. Durch den schmaleren Bereich der Zone, in welcher sich während des Schweißprozesses diffusionsbedingt neue feine Körner um die ehemaligen Austenitkorngrenzen bilden, ist auch die Stützwirkung der umliegenden Bereiche größer. Dies erhöht somit die generelle Kriechfestigkeit der Schweißverbindung.

8 Zusammenfassung

Das MARBN-Legierungskonzept, basierend auf der kontrollierten Zugabe von Bor und Stickstoff, ist aktuell das vielversprechendste Werkstoffkonzept für martensitische Stähle in thermischen Kraftwerken. Die Kriechergebnisse der Grundwerkstoffe der Testschmelzen MARBN 1 und MARBN 2 untermauern dies. Vor allem der Verlauf der MARBN 2 Ergebnisse zeigt eine um 40 % durchschnittlich höhere Kriechfestigkeit im Vergleich zum aktuell eingesetzten P92 Werkstoff. Neben der herausragenden Kriechfestigkeit ist das Hauptziel des MARBN-Konzeptes allerdings die Unterdrückung der Feinkornzone in Schweißverbindungen, um somit ein frühzeitiges Versagen durch Typ IV Bruch zu verhindern.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass das Fügen der beiden MARBN-Testlegierungen mit unterschiedlichen Prozessen problemlos funktioniert. Es wurden keine Schweißfehler, wie Heißrisse oder durch den Schweißprozess erzeugte Poren, festgestellt. Bei allen hergestellten Schweißverbindungen, egal ob WIG, MAG, FSW oder EBW, ist es gelungen, die vollständig ausgeprägte Feinkornzone in der WEZ zu unterdrücken. Allerdings haben sowohl lichtmikroskopische Aufnahmen als auch EBSD-Messungen gezeigt, dass sich in einem bestimmten Bereich der WEZ feine Körnern entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen gebildet haben. Es konnte somit zwar eine generelle Feinkornzone unterdrückt werden, nicht aber die diffusionsbedingte Bildung von feinen Körnern um die ehemaligen Austenitkorngrenzen.

Kriechversuche der Schweißverbindungen haben allesamt gezeigt, dass die Kriechfestigkeit der Schweißverbindungen geringer ist als jene des Grundwerkstoffes. Die untersuchten Schweißverbindungen weisen somit nicht das prophezeite gleiche Grundwerkstoff-Verhalten auf. Außerdem zeigen die Schweißverbindungen untereinander deutliche Unterschiede im Kriech- und Schädigungsverhalten.

Die Kriechergebnisse der WIG-Schweißverbindungen liegen bei höheren Spannungen (150-130 MPa) zwischen MARBN-Grundwerkstoff und P92 Grundwerkstoff. Der Bruch erfolgte im Grundwerkstoff (150 MPa) oder im Übergang zur WEZ (130 MPa). Bei niedrigeren Spannungen wurde allerdings ein sehr starker Abfall der Kriechfestigkeit beobachtet. Zwar liegen die Werte noch über denen der P92 Schweißverbindungen, doch im Vergleich zu den aktuellen Grundwerkstoffwerten und dem

erhofften Verhalten sind die Ergebnisse nicht zufriedenstellend. EBSD-Messungen und Synchrotron µCT-Experimente belegen, dass der Grund für den Abfall der Kriechfestigkeit in der starken Porenbildung entlang der neu gebildeten feinen Körner an den ehemaligen Austenitkorngrenzen liegt. Durch die Verwendung eines Nickelbasis-Schweißgutes, das eine deutlich höhere Kriechfestigkeit als der MARBN-Stahl besitzt, dürfte es zusätzlich zu einer Spannungskonzentration in der WEZ gekommen sein, was eine beschleunigte Kriechporenbildung bewirkte. Somit kann ein Nickelbasis-Schweißgut als Zusatzwerkstoff nicht empfohlen werden.

Die MAG-Schweißverbindungen des MARBN 2 Werkstoffes, mit einem für diesen Werkstoff entwickelten Fülldraht, weisen zwar im Vergleich zu den WIG-Schweißverbindungen eine leicht höhere Kriechfestigkeit auf, doch der generelle Verlauf ist ähnlich. Ein wichtiger Unterschied zwischen den beiden Schweißverfahren liegt allerdings im Bruchverhalten. So zeigen die MAG geschweißten Proben bei hohen Spannungen von 150-130 MPa ein Versagen in der WEZ, wohingegen bei niedrigeren Spannungen das Versagen im Schweißgut stattgefunden hat. Der Grund für den Bruch im Schweißgut ist bedingt durch die mikrostrukturelle Änderung des Schweißgutes während des Kriechens. Es ist somit erforderlich, neue, verbesserte artgleiche Schweißzusätze zu entwickeln, die auch bei Langzeitversuchen keinen Abfall der Kriechfestigkeit erfahren.

Bei den Schweißverbindungen, hergestellt durch den FSW- und EBW-Prozess, als auch bei den WEZ simulierten Proben tritt das Versagen bei allen Proben in der WEZ auf. EBSD-Messungen beweisen, dass der Bruch bei allen Proben aufgrund starker Kriechporenbildung an den feinen Körnern entlang ehemaliger Austenitkorngrenzen eingetreten ist. Allerdings zeigen die Ergebnisse, dass die Breite dieses Bereiches und somit auch die Breite der WEZ das Kriechverhalten maßgeblich beeinflusst. So weisen die EBW-Schweißverbindungen aufgrund der schmalen WEZ und aufgrund der erhöhten Stützwirkung des kritischen Bereiches sehr gute Kriechfestigkeitswerte auf.

Zusammenfassend kann folgendes Fazit gezogen werden:

- Der MARBN-Grundwerkstoff besitzt eine um 40 % höhere Kriechfestigkeit als der P92 Grundwerkstoff.
- Die MARBN-Schweißverbindungen besitzen eine im Vergleich zum MARBN-Grundwerkstoff geringere Kriechfestigkeit.
- Typ IV Versagen konnte durch das MARBN-Legierungskonzept nicht vermieden werden.
- Die Kriechfestigkeitswerte der MARBN-Schweißverbindungen mit Zusatzwerkstoff liegen zwar über denen der P92 Schweißverbindungen, sind aber im Vergleich zu den aktuellen Grundwerkstoffwerten nicht zufriedenstellend.

9 Ausblick

Obwohl das Typ IV Versagen durch die beiden Testlegierungen nicht verhindert werden konnte, zeigten die WEZ simulierten Proben und speziell die EBW-Schweißverbindungen das Potential dieses Werkstoffkonzeptes für Hochtemperaturanwendungen in thermischen Kraftwerken der Zukunft.

Die verminderte Kriechfestigkeit der feinen Körner an den ehemaligen Austenitkorngrenzen ist der limitierende Faktor der Kriechfestigkeit von MARBN-Schweißverbindungen. Eine detaillierte Untersuchung der zugrunde liegenden Mechanismen ist in der Zukunft unbedingt erforderlich, um den Bildungsprozess der feinen Körner besser zu verstehen und um in weiterer Folge diese Bildung während des Schweißprozesses zu unterdrücken.

Die Arbeit hat gezeigt, dass die Form, aber vor allem die Breite der Wärmeeinflusszone einen entscheidenden Einfluss auf die Kriechfestigkeit der Schweißverbindungen hat. Die dadurch unterschiedlichen Spannungs- und Dehnungszustände während des Kriechprozesses beeinflussen das Kriechverhalten sehr stark. Röntgenbeugungsmessungen an einem Synchrotron von kriechbelasteten Schweißverbindungen könnten Aufschluss über das lokale Spannungs- und Dehnungsverhalten während des Kriechprozesses geben.

Ein zukünftiges Ziel muss es sein, das Verhalten sowohl des Grundwerkstoffes als auch der Schweißverbindungen während des Einsatzes mit MatCalc zu simulieren, um Vorhersagen über die Kriechfestigkeit zu erhalten. Dazu ist es notwendig, die Ausscheidungsentwicklung in den Wärmeeinflusszonen durch TEM und SEM genau zu untersuchen.

Ein wichtiges Kriterium für den zukünftigen Einsatz des MARBN-Stahls als Werkstoff für Hochtemperaturkomponenten in thermischen Kraftwerken ist mit Sicherheit das Vorhandensein artgleicher MARBN-Schweißzusätze. Zukünftige Forschungsaktivitäten im Bereich der Entwicklung von artgleichen MARBN-Schweißzusätzen sind dringend erforderlich, um speziell die Langzeitkriechbeständigkeit im Schweißgut zu gewährleisten.

10 Referenzen

[1] F. Birol, *World energy outlook 2013*. 2013.

[2] "Annual Energy Outlook 2012," U.S. Energy Information Administration, 2012.

[3] H. Kimura, "Development of Technologies for Improving Efficiency of Large Coal-fired Thermal Power Plants," vol. 60, no. 7, pp. 365–371, 2011.

[4] "Moderne Kraftwerke schlagen Brücke ins regenerative Zeitalter," *Erklärung der deutsche Bundesregierung*, 2011.

[5] R. Zahoransky, *Energietechnik*. Springer Vieweg, 2012.

[6] K. Strauß, *Kraftwerkstechnik*. Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2010.

[7] H. Bhadeshia, "Design of ferritic creep-resistant steels," *ISIJ Int.*, vol. 41, no. 6, pp. 626–640, 2001.

[8] C. Parsons, *The Steam Turbine: The Rede Lecture 1911*. 2012.

[9] F. Masuyama, "Alloy development and material issues with increasing steam temperature," in *Proceedings from the 4th Internationl conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants*, 2004, pp. 35–50.

[10] F. Masuyama, "History of power plants and progress in heat resistant steels," *ISIJ Int.*, vol. 41, no. 6, pp. 612–625, 2001.

[11] "U.S. Department of Energy and Ohio Coal Development Office Advanced Ultra-Supercritical Materials Project for Boilers and Steam Turbines," EPRI, Palo Alto, CA, USA, 2011.

[12] M. Kassner, *Fundamentals of creep in metals and alloys*. Elsevier, 2008.

[13] F. Abe, T. Kern, and R. Viswanathan, *Creep-resistant steels*. Woodhead Publishing, 2008.

[14] R. Bürgel, H. J. Maier, and T. Niendorf, *Handbuch Hochtemperatur- Werkstofftechnik*. Vieweg+Teubner Verlag, 2011.

[15] D. J. Abson and J. S. Rothwell, "Review of type IV cracking of weldments in 9–12%Cr creep strength enhanced ferritic steels," *Int. Mater. Rev.*, vol. 58, no. 8, pp. 437–473, 2013.

[16] F. Masuyama, "Creep degradation in welds of Mod.9Cr-1Mo steel," *Int. J. Press. Vessel. Pip.*, vol. 83, no. 11–12, pp. 819–825, 2006.

[17] J. A. Francis, W. Mazur, and H. K. D. H. Bhadeshia, "Review Type IV cracking in ferritic power plant steels," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 12, pp. 1387–1395, 2006.

[18] F. Masuyama, "Advanced power plant developments and material experiences in Japan," in *Proceedings of the 8th Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering*, 2006, pp. 157–187.

[19] H. Cerjak and E. Letofsky, "The effect of welding on the properties of advanced 9–12%Cr steels," *Sci. Technol. Weld. Join.*, vol. 1, no. 1, pp. 36–42, 1996.

[20] S. A. David, J. A. Siefert, and Z. Feng, "Welding and weldability of candidate ferritic alloys for future advanced ultrasupercritical fossil power plants," *Sci. Technol. Weld. Join.*, vol. 18, no. 8, pp. 631–651, 2013.

[21] D. G. Robertson and A. Shibli, "A Review of Martensitic 9-12% Chromium Steels for Elevated Temperature Service," 2011.

[22] M. Bauer, "Lebensdaueroptimierung von Schweißverbindungen martensitischer Stähle für Hochtemperaturanwendungen," Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2009.

[23] H. Schüller, L. Hagn, and A. Woitscheck, "Risse im Schweißnahtbereich von Formstücken aus Heißdampfleitungen-Werkstoffuntersuchungen," *Der Maschinenschaden*, vol. 47, no. 1, pp. 1–40, 1974.

[24] E. Letofsky, “Das Verhalten von Schweißverbindungen moderner Kraftwerkswerkstoffe,” Doktorarbeit, Technische Universität Graz, 2001.

[25] F. Abe, T. Horiuchi, M. Taneike, and K. Sawada, “Stabilization of martensitic microstructure in advanced 9Cr steel during creep at high temperature,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 378, no. 1–2, pp. 299–303, 2004.

[26] T. Horiuchi, M. Igarashi, and F. Abe, “Improved utilization of added B in 9Cr heat-resistant steels containing W,” *ISIJ Int.*, vol. 42, pp. 67–71, 2002.

[27] M. Tabuchi, M. Kondo, K. Kubo, and S. Albert, “Improvement of Type IV creep cracking resistance of 9Cr heat resisting steels by boron addition,” *OMNI*, vol. 3, no. 3, 2004.

[28] M. Tabuchi, M. Kondo, T. Watanabe, H. Hongo, F. Yin, and F. Abe, “Improvement of Type IV cracking resistance of 9Cr heat resisting steel weldment by boron addition,” *Acta Metall. Sin.*, vol. 17, no. 4, pp. 331–337, 2004.

[29] M. Kondo, M. Tabuchi, S. Tsukamoto, F. Yin, and F. Abe, “Suppressing type IV failure via modification of heat affected zone microstructures using high boron content in 9Cr heat resistant steel welded joints,” *Sci. Technol. Weld. Join.*, vol. 11, no. 2, pp. 216–223, 2006.

[30] F. Abe, “Metallurgy for long-term stabilization of ferritic steels for thick section boiler components in USC power plant at 650°C,” in *Proceedings of the 8th Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering*, 2006, pp. 965–980.

[31] P. Mayr, “Evolution of microstructure and mechanical properties of the heat affected zone in B-containing 9% chromium steels,” Doctoral thesis, Graz University of Technology, 2007.

[32] D. G. Dimmler, “Quantifizierung der Kriech - und Zeitstandfestigkeit von 9-12% Cr-Stählen,” Doktorarbeit, Technische Universität Graz, 2003.

[33] R. Hanus, “COST Report VOEST-ALPINE Giesserei Linz GmbH, COST 522,” 2000.

[34] H. Bargel and G. Schulze, *Werkstoffkunde*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.

[35] F. Abe, “Bainitic and martensitic creep-resistant steels,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 8, no. 3–4, pp. 305–311, 2004.

[36] B. Sonderegger, “Charakterisierung der Substruktur in modernen Kraftwerkswerkstoffen mittels der EBSD Methode,” Doktorarbeit, Technische Universität Graz, 2005.

[37] F. Abe, “Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 9, no. 1, 2008.

[38] I. Holzer, “Modelling and Simulation of Strengthening in Complex Martensitic 9-12 % Cr Steel and a Binary Fe-Cu Alloy,” Doctoral thesis, Graz University of Technology, 2010.

[39] F. Abe, “Effect of Quenching, Tempering, and Cold Rolling on Creep Deformation Behavior of a Tempered Martensitic 9Cr-1W Steel,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 34, no. 4, pp. 913–925, 2003.

[40] K. Maruyama, K. Sawada, and J. Koike, “Strengthening Mechanisms of Creep Resistant Tempered Martensitic Steel,” *ISIJ Int.*, vol. 41, no. 6, pp. 641–653, 2001.

[41] H. Kitahara, R. Ueji, N. Tsuji, and Y. Minamino, “Crystallographic features of lath martensite in low-carbon steel,” *Acta Mater.*, vol. 54, no. 5, pp. 1279–1288, 2006.

[42] F. Abe, “Alloy design of creep and oxidation resistant 9Cr steels for thick section boiler components operating at 650 C,” in *Proceedings from the 4th Internationl conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants*, 2004, pp. 202–216.

[43] Å. Gustafson and M. Hättestrand, “Coarsening of precipitates in an advanced creep resistant 9% chromium steel—quantitative microscopy and simulations,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 333, pp. 279–286, 2002.

[44] H. Semba and F. Abe, “Alloy design and creep strength of advanced 9%Cr USC boiler steels containing high concentration of boron,” *Energy Mater.*, vol. 1, no. 4, pp. 238–244, 2006.

[45] V. Sklenicka, K. Kucharova, M. Svoboda, L. Kloc, J. Bursik, and A. Kroupa, "Long-term creep behavior of 9–12%Cr power plant steels," *Mater. Charact.*, vol. 51, no. 1, pp. 35–48, 2003.

[46] H. K. Danielsen, "Z-phase in 9-12 % Cr Steels," Doctoral thesis, Technical University of Denmark, 2007.

[47] A. Golpayegani, H.-O. Andrén, H. Danielsen, and J. Hald, "A study on Z-phase nucleation in martensitic chromium steels," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 489, no. 1–2, pp. 310–318, 2008.

[48] H. K. Danielsen and J. Hald, "On the nucleation and dissolution process of Z-phase Cr(V,Nb)N in martensitic 12%Cr steels," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 505, no. 1–2, pp. 169–177, 2009.

[49] K. Sawada, H. Kushima, K. Kimura, and T. M., "Z-phase formation and its effect on long-term creep strength in 9–12%Cr creep resistant steels," *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 63, no. 2–3, pp. 117–122, 2010.

[50] J. Svoboda, F. D. Fischer, P. Fratzl, and E. Kozeschnik, "Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates I: Theory," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 385, no. 1–2, pp. 166–174, 2004.

[51] E. Kozeschnik, J. Svoboda, P. Fratzl, and F. D. Fischer, "Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates: II: Numerical solution and application," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 385, no. 1–2, pp. 157–165, 2004.

[52] E. Kozeschnik, J. Svoboda, and F. D. Fischer, "Modified evolution equations for the precipitation kinetics of complex phases in multi-component systems," *Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 28, no. 4, pp. 379–382, 2004.

[53] P. Mayr, C. Schlacher, F. Mendez, R. Radis, and C. Sommitsch, "Analysis of low-stress creep testing data and its implication on the life-time prediction for 9-12 % Cr steels," in *12th International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures*, 2012, p. C24.

[54] G. Schulze, *Die Metallurgie des Schweißens*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2004.

[55] S. L. Mannan and K. Laha, "Creep behaviour of Cr-Mo steel weldments," *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 49, no. 4, pp. 303–320, 1996.

[56] H. Cerjak and P. Mayr, "Creep strength of welded joints of ferritic steels," in *Creep-resistant steels*, F. Abe, T. U. Kern, and R. Viswanathan, Eds. Woodhead Publishing, 2008, pp. 472–503.

[57] G. Davies and J. Garland, "Solidification structures and properties of fusion welds," *Int. Mater. Rev.*, vol. 20, no. 1, pp. 83–108, 1975.

[58] K. Haarmann, J. C. Vaillant, B. Vandenberghe, W. Bendick, and A. Arbab, *The T91/P91 Book*. Boulogne: Vallourec and Mannesmann tubes, 2002.

[59] W. F. Newell, "Welding and post weld heat treatment of P91 steel," *Weld. J.*, pp. 33–36, 2010.

[60] W. F. Newell, "Guideline for welding P (T) 91," in *Euroweld*, 2001, pp. 1–48.

[61] F. Abe and M. Tabuchi, "Microstructure and creep strength of welds in advanced ferritic power plant steels," *Sci. Technol. Weld. Join.*, vol. 9, no. 1, pp. 22–30, 2004.

[62] J. A. Francis, W. Mazur, and H. K. D. H. Bhadeshia, "Estimation of Type IV Cracking Tendency in Power Plant Steels," *ISIJ Int.*, vol. 44, no. 11, pp. 1966–1968, 2004.

[63] National Institute for Materials Science, "NIMS Creep Data sheet no. 48A," Tsukuba, Japan, 2012.

[64] F. Abe, M. Tabuchi, S. Tsukamoto, and Y. Liu, "Alloy design of tempered martensitic 9Cr-boron steel for A-USC boilers," in *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Seventh International Conference*, 2014, pp. 1127–1138.

[65] F. P. Morris, "Terms and Technology for weld creep testing," ECCC Recommendations - Volume 2 Part IIb, 2001.

[66] "AD 2000-Merkblatt B 0." VdTÜV, 2003.

[67] S. K. Albert, M. Matsui, H. Hongo, T. Watanabe, K. Kubo, and M. Tabuchi, "Creep rupture properties of HAZs of a high Cr ferritic steel simulated by a weld simulator," *Int. J. Press. Vessel. Pip.*, vol. 81, no. 3, pp. 221–234, 2004.

[68] F. Abe, M. Tabuchi, M. Kondo, and S. Tsukamoto, "Suppression of Type IV fracture and improvement of creep strength of 9Cr steel welded joints by boron addition," *Int. J. Press. Vessel. Pip.*, vol. 84, no. 1–2, pp. 44–52, 2007.

[69] S. Tsukamoto, Y. Liu, T. Shirane, M. Tabuchi, and F. Abe, "Improvement of Microstructure Stability during Creep in High Cr Ferritic Heat Resistant Steel HAZ Mechanism of type IV failure," in *Trends in Welding Research 2012: Proceedings of the 9th International Conference*, 2013, pp. 1–10.

[70] S. K. Albert, M. Matsui, T. Watanabe, H. Hongo, K. Kubo, and M. Tabuchi, "Variation in the Type IV cracking behaviour of a high Cr steel weld with post weld heat treatment," *Int. J. Press. Vessel. Pip.*, vol. 80, no. 6, pp. 405–413, 2003.

[71] D. Li, K. Shinozaki, and H. Kuroki, "Stress-strain analysis of creep deterioration in heat affected weld zone in high Cr ferritic heat resistant steel," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 19, no. 9, pp. 1253–1260, 2003.

[72] K. Sawada, M. Bauer, F. Kauffmann, P. Mayr, and A. Klenk, "Microstructural change of 9% Cr-welded joints after long-term creep," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 6, pp. 1417–1426, 2010.

[73] S. Kimmins and D. Smith, "On the relaxation of interface stresses during creep of ferritic steel weldments," *J. Strain Anal. Eng. Des.*, 1998.

[74] H. Hirata and K. Ogawa, "Effect of carbon content on creep rupture strength and microstructure in heat affected zone of heat resistant ferritic steel: alleviation of decrease in creep rupture strength in heat affected zone of heat resistant ferritic steel," *Sci. Technol. Weld. Join.*, vol. 13, no. 6, pp. 524–532, 2008.

[75] S. K. Albert, M. Kondo, and M. Tabuchi, “Improving the creep properties of 9Cr-3W-3Co-NbV steels and their weld joints by the addition of boron,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 36, no. 2, pp. 333–343, 2005.

[76] H. Hirata and K. Ogawa, “Relationship between loss of creep rupture strength and microstructure in the heat affected zone of heat-resistant ferritic steel,” *Weld. Int.*, vol. 19, no. 2, pp. 109–117, 2005.

[77] D. Li, K. Shinozaki, H. Kuroki, H. Harada, and K. Ohishi, “Analysis of factors affecting type IV cracking in welded joints of high chromium ferritic heat resistant steels,” *Sci. Technol. Weld. Join.*, vol. 8, no. 4, pp. 296–302, 2003.

[78] D. Li, K. Shinozaki, H. Harada, and K. Ohishi, “Investigation of precipitation behavior in a weld deposit of 11Cr-2W ferritic steel,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 36, no. 1, pp. 107–115, 2005.

[79] D. Li and K. Shinozaki, “Simulation of role of precipitate in creep void occurrence in heat affected zone of high Cr ferritic heat resistant steels,” *Sci. Technol. Weld. Join.*, vol. 10, no. 5, pp. 544–549, 2005.

[80] E. Letofsky and H. Cerjak, “Metallography of 9Cr steel power plant weld microstructures,” *Sci. Technol. Weld. Join.*, vol. 9, no. 1, pp. 31–36, 2004.

[81] S. Tsukamoto, M. Tabuchi, T. Shirane, and F. Abe, “Prevention of Type IV Failure in High Cr Ferritic Heat Resistant Steel Welded Joint,” in *Trends in Welding Research: Proceedings of the 8th International Conference*, 2009.

[82] F. Abe, M. Tabuchi, and S. Tsukamoto, “Mechanisms for boron effect on microstructure and creep strength of ferritic power plant steels,” *Energy Mater.*, vol. 4, no. 4, pp. 166–174, 2012.

[83] Y. Liu, S. Tsukamoto, K. Sawada, and F. Abe, “Role of Boundary Strengthening on Prevention of Type IV Failure in High Cr Ferritic Heat-Resistant Steels,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 45, no. 3, pp. 1306–1314, 2014.

[84] Y. Liu, S. Tsukamoto, T. Shirane, and F. Abe, "Formation Mechanism of Type IV Failure in High Cr Ferritic Heat-Resistant Steel-Welded Joint," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 44, no. 10, pp. 4626–4633, 2013.

[85] M. E. Kassner and T. A. Hayes, "Creep cavitation in metals," *Int. J. Plast.*, vol. 19, no. 10, pp. 1715–1748, 2003.

[86] A. Perry, "Review Cavitation in creep," vol. 9, pp. 1016–1039, 1974.

[87] C. Gupta, H. Toda, P. Mayr, and C. Sommitsch, "3D creep cavitation characteristics and residual life assessment in high temperature steels: a critical review," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 5, pp. 603–626, 2014.

[88] S. D. Yadav, B. Sonderegger, B. Sartory, C. Sommitsch, and C. Poletti, "Characterisation and quantification of cavities in 9Cr martensitic steel for power plants," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 5, pp. 554–564, 2015.

[89] S. R. Stock, "Recent advances in X-ray microtomography applied to materials," *International Materials Reviews*, vol. 53, no. 3. pp. 129–181, 2008.

[90] J. Falta and T. Möller, *Forschung mit Synchrotronstrahlung: Eine Einführung in die Grundlagen und Anwendungen*. Vieweg+Teubner Verlag, 2010, p. 492.

[91] K. Wille, *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*. Teubner Verlag, 1996, p. 365.

[92] J. Banhart, *Advanced Tomographic Methods in Material Research and Engineering*. Oxford University Press, 2008, p. 480.

[93] H. Toda, F. Tomizato, F. Zeismann, Y. Motoyashiki-Besel, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki, M. Kobayashi, and A. Brueckner-Foit, "High-resolution Observation of Steel Using X-ray Tomography Technique," *ISIJ Int.*, vol. 52, no. 3, pp. 516–521, 2012.

[94] C. Schlacher, C. Béal, C. Sommitsch, H. Toda, and P. Mayr, "Study of creep damage in creep exposed martensitic high chromium steel weldments," in *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Seventh International Conference*, 2014, pp. 914–922.

[95] F. Abe, “Effect of boron on creep deformation behavior and microstructure evolution in 9% Cr steel at 650° C,” *Int. J. Mater. Res.*, vol. 99, pp. 2–9, 2008.

[96] F. Abe, “Effect of Boron on Microstructure and Creep Strength of Advanced Ferritic Power Plant Steels,” *Procedia Eng.*, vol. 10, pp. 94–99, 2011.

[97] F. Abe, M. Tabuchi, H. Semba, M. Igarashi, M. Yoshizawa, N. Komai, and A. Fujita, “Feasibility of MARBN Steel for Application to Thick Section Boiler Components in USC Power Plant at 650 °C,” in *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Fifth International Conference*, 2007, pp. 92–106.

[98] N. C. Law and D. V. Edmonds, “The formation of austenite in a low-alloy steel,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 11, no. 1, pp. 33–46, 1980.

[99] C. J. Middleton and G. W. Form, “Direct Observation of an Austenite Memory Effect in Low-Alloy Steels,” *Met. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 521–528, 1975.

[100] S. Kimmins and D. Gooch, “Austenite memory effect in 1 Cr–1 Mo–0.75V (Ti, B) steel,” *Met. Sci.*, vol. 17, pp. 519–532, 1983.

[101] Y. Zhang, X. Jing, B. Lou, F. Shen, and F. Cui, “Mechanism and reversible behavior of the α→ γtransformation in 1Cr18Ni9Ti stainless steel,” *J. Mater. Sci.*, vol. 4, pp. 3291–3296, 1999.

[102] T. Yasuno, A. Koganei, and K. Kuribayashi, “Effects of boride former elements on recovery and recrystallization of reverse-transformed austenite in Fe-19% Ni alloy,” *ISIJ Int.*, vol. 36, no. 5, pp. 595–602, 1996.

[103] T. Shirane, S. Tsukamoto, K. Tsuzaki, Y. Adachi, T. Hanamura, M. Shimizu, and F. Abe, “Reverse Transformation Behaviour in B Containing High Cr Heat Resistant Steel HAZ,” in *Trends in Welding Research: Proceedings of the 8th International Conference*, 2008, pp. 284–291.

[104] T. Shirane, S. Tsukamoto, K. Tsuzaki, Y. Adachi, T. Hanamura, M. Shimizu, and F. Abe, “Ferrite to austenite reverse transformation process in B containing 9%Cr heat resistant steel HAZ,” *Sci. Technol. Weld. Join.*, vol. 14, no. 8, pp. 698–707, 2009.

[105] K. Sakuraya, H. Okada, and F. Abe, “BN type inclusions formed in high Cr ferritic heat resistant steel,” *Energy Mater.*, vol. 1, no. 3, pp. 158–166, 2006.

[106] K. Sakuraya, H. Okada, and F. Abe, “Influence of heat treatment on formation behavior of boron nitride inclusions in P122 heat resistant steel,” *ISIJ Int.*, vol. 46, no. 11, pp. 1712–1719, 2006.

[107] ASTM A335/A 335M - 02, “Standard Specification for Seamless Ferritic Alloy-Steel Pipe for High-Temperature,” vol. 01. 2011.

[108] M. Arai, H. Doi, Y. Fukui, R. Kaneko, T. Azuma, and T. Fujita, “Improvement of long time creep rupture properties of High WcoB containing 12Cr rotor steels for use of 650°C in USC power plant,” in *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Third International Conference*, 2001, pp. 415–423.

[109] P. Mayr, I. Holzer, F. Mendez-Martin, M. Albu, S. Mitsche, V. González, and A. Agüero, “Improved creep and oxidation behaviour of a martensitic 9Cr steel by the controlled addition of boron and nitrogen,” in *Materials for advanced power engineering 2010 : Proceedings of the 9th Liège conference*, 2010, pp. 9–12.

[110] P. Mayr, I. Holzer, and F. Mendez-Martin, “Experience with 9Cr3W3CoVNbBN Base Material and Crosswelds at 650 C for Implementation in USC Power Plants,” *Proc. 3rd Symp. Heat Resist. Steels Alloy. High Effic. USC Power Plants*, 2009.

[111] P. Mayr, F. Mendez-Martin, M. Albu, and H. Cerjak, “Correlation of creep strength and microstructural evolution of a boron alloyed 9Cr3W3CoVNb steel in as-received and welded condition,” *Mater. High Temp.*, vol. 27, no. 1, pp. 67–72, Mar. 2010.

[112] P. Mayr, “Evolution of microstructure and mechanical properties of the heat affected zone in B-containing 9% chromium steels,” *Weld. World*, vol. 54, no. 1, pp. 1–15, 2007.

[113] EN 10216 - 2 : 2014, “Seamless steel tubes for pressure purposes. Non-alloy and alloy steel tubes with specified elevated temperature properties,” 2014.

[114] F. S. Sadrawetz, “Charakterisierung der Wärmeeinflusszone borlegierter 9% Chromstähle,” Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2010.

[115] C. Schlacher, C. Sommitsch, S. Baumgartner, and P. Mayr, "Creep and damage investigations of advanced martensitic chromium steel weldments for high temperature application in thermal power plants," in *ECCC International Conference on Creep and Fracture in High Temperature Components: Design & Life Assessment Issues*, 2014.

[116] C. Schlacher, C. Béal, C. Sommitsch, S. Mitsche, and P. Mayr, "Creep and damage investigation of advanced martensitic chromium steel weldments for high temperature applications in thermal power plants," *Sci. Technol. Weld. Join.*, vol. 20, no. 1, pp. 82–90, 2015.

[117] H. K. D. H. Bhadeshia and T. DebRoy, "Critical assessment: friction stir welding of steels," *Sci. Technol. Weld. Join.*, vol. 14, no. 3, pp. 193–196, 2009.

[118] F. Abe, H. Okada, S. Wanikawa, and M. Tabuchi, "Guiding principles for development of advanced ferritic steels for 650 C USC boilers," in *Proceedings of the 7th Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering*, 2002, pp. 1397–1406.

[119] C. S. Punshon, "Reduced pressure electron beam welding in the power generation industry," in *Welding and Repair Technology for Power Plants: Sixth International EPRI Conference*, 2004.

[120] Günter Petzow, *Metallographisches, keramographisches und plastographisches Ätzen*. Gebrüder Borntraeger Berlin Stuttgart, 2006, p. 298.

[121] A. Schwartz, M. Kumar, B. Adams, and D. Field, *Electron backscatter diffraction in materials science*. Springer, 2009.

[122] T. Pelzmann, "Study of Creep Behaviour of Advanced 9 % Cr Steel Welds for High Temperature Application," Master Thesis, Graz University of Technology, 2014.

[123] J. W. Gibbs, C. Schlacher, P. Mayr, P. F. Mendez, and A. Kamyabi-Gol, "Cooling Curve Analysis as an Alternative to Dilatometry in Continuous Cooling Transformations," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 46, no. 1, pp. 148–155, 2015.

[124] C. Schlacher, P. Mayr, C. Gupta, H. Toda, K. Uesugi, Y. Suzuki, and C. Sommitsch, "Investigation of Creep Damage in Martensitic 9-12% Cr Steel Crosswelds using

Synchrotron X-ray Micro-tomography," in *International Conference on 3D Materials Science 2012*, 2012.

[125] K. Laha, K. S. Chandravathi, P. Parameswaran, S. Goyal, and M. D. Mathew, "A Comparison of Creep Rupture Strength of Ferritic/Austenitic Dissimilar Weld Joints of Different Grades of Cr-Mo Ferritic Steels," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 43, no. 4, pp. 1174–1186, 2011.

[126] R. S. Mishra and Z. Y. Ma, "Friction stir welding and processing," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 50, no. 1–2, pp. 1–78, 2005.

[127] G. Çam, "Friction stir welded structural materials: beyond Al-alloys," *Int. Mater. Rev.*, vol. 56, no. 1, pp. 1–48, 2011.

[128] H. Schultz, *Electron beam welding*. CRC Press, 2004, p. 232.

[129] K. S. Chandravathi, K. Laha, K. B. S. Rao, and S. L. Mannan, "Microstructure and tensile properties of modified 9Cr-1Mo steel (grade 91)," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 17, pp. 559–565, 2001.

[130] A. Kumar, K. Laha, T. Jayakumar, K. B. S. Rao, and B. Raj, "Comprehensive microstructural characterization in modified 9Cr-1Mo ferritic steel by ultrasonic measurements," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 33, no. 6, pp. 1617–1626, 2002.

[131] K. Kimura, K. Swada, H. Kushima, and Y. Toda, "Degradation behaviour and long-term creep strength of 12Cr ferritic creep resistant steels," in *Proceedings of the 8th Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering*, 2006, pp. 1105–1116.

[132] C. Schlacher, T. Pelzmann, C. Béal, C. Sommitsch, C. Gupta, H. Toda, and P. Mayr, "Investigation of creep damage in advanced martensitic chromium steel weldments using synchrotron X-ray micro-tomography and EBSD," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 5, pp. 516–521, 2015.

[133] F. Abe, M. Tabuchi, S. Tsukamoto, and T. Shirane, "Microstructure evolution in HAZ and suppression of Type IV fracture in advanced ferritic power plant steels," *Int. J. Press. Vessel. Pip.*, vol. 87, no. 11, pp. 598–604, 2010.

[134] F. Abe, “Coarsening behavior of lath and its effect on creep rates in tempered martensitic 9Cr–W steels,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 387–389, pp. 565–569, 2004.

[135] S. Takeuchi and A. S. Argon, “Steady-state creep of single-phase crystalline matter at high temperature,” *Journal of Materials Science*, vol. 11, no. 8. pp. 1542–1566, 1976.