

Montanuniversität Leoben

**Einfluss der Mikrolegierungselemente Niob
und Vanadium auf den Vergütungsstahl
42CrMo4**



Die vorliegende Arbeit wurde am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben in Kooperation mit Stahl Judenburg GmbH durchgeführt.

Leoben, 19.09.2012

Eidesstattliche Erklärung:

Ich erkläre an Eides Statt, dass die vorliegende Arbeit von mir selbständig und nur unter Verwendung der angeführten Literatur erstellt wurde.

Leoben, 19.09.2012

Danksagung

Ein herzliches Dankeschön gebührt allen, die mich während dieser Arbeit unterstützt haben.

Insbesondere danke ich herzlich...

... Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. mont. Harald Leitner für die Betreuung und Korrektur der Arbeit.

... Dipl.-Ing. Matthias Nöhrer für die stets offene Bürotür, die aufgeopferte Zeit und die helfende Hand beim Verfassen der Arbeit. Ich wünsche dir weiterhin alles Gute.

... Dipl.-Ing. Dr. mont. Michael Zuber für die sehr gute Betreuung seitens des Industriepartners und die jederzeitige Erreichbarkeit. Weiters danke ich dir für die Korrektur der Arbeit.

... Dipl.-Ing. Christine Fuchs für die Kontrolle auf Grammatik- und Rechtschreibfehler.

... allen Mitarbeitern des Departments Metallkunde und Werkstoffprüfung und der Stahl Judenburg GmbH.

... meinen Eltern, Elisabeth und Walter, für die immer vorhandene finanzielle und psychologische Unterstützung.

... meinem Bruder, Manuel, der mich zum Verfassen einer solchen Arbeit durch sein Studium animierte.

... meiner Freundin, Helena, für die verständnisvolle Zeit während des gesamten Studiums.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Abbildungsverzeichnis.....	III
Tabellenverzeichnis.....	VII
Abkürzungsverzeichnis	VIII
1 Einleitung	1
2 Vergütungsstahl	3
2.1 Chemische Zusammensetzung.....	3
3 Vergüten	4
3.1 Kurzzeitwärmebehandlung.....	7
3.1.1 Kurzeitaustenitisieren	7
3.1.2 Kurzzeitanlassen	8
4 Mikrolegierungselemente	10
4.1 Aluminium (Al)	11
4.2 Titan (Ti)	11
4.3 Niob (Nb)	11
4.3.1 Löslichkeit von Nb	12
4.3.2 Einfluss auf die Korngröße und Rekristallisation.....	13
4.3.3 Einfluss auf die $\gamma \rightarrow \alpha$ Umwandlung.....	14
4.3.4 Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften	15
4.4 Vanadium (V).....	16
4.4.1 Löslichkeit von V	16
4.4.2 Einfluss auf die Rekristallisation.....	17
4.4.3 Einfluss auf die $\gamma \rightarrow \alpha$ Umwandlung.....	17
4.4.4 V-Ausscheidungen	18
4.4.5 Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften	20
4.5 Niob und Vanadium	21
5 Mikrolegierter vergüteter Stahl	23
6 Experimenteller Teil	27
6.1 Versuchsmaterial.....	27
6.2 Dilatometerversuche	28
6.2.1 Kontinuierliches ZTU-Schaubild	28
6.2.2 Wärmebehandlung	30
6.3 Metallographische Untersuchungen	31
6.4 Härtemessung.....	32
6.5 TEM-Proben-Präparation und TEM-EDX-Gefügeuntersuchungen.....	33
6.5.1 TEM-Funktionsweise.....	33
6.5.2 EDX-Funktionsweise	34
6.6 Atomsonde	34
6.6.1 Präparation der Atomsondenproben	34
6.6.2 Messungen der Atomsondenproben	34
6.6.3 Funktion der Atomsonde	35
6.6.3.1 „Voltage-Modus“	35
6.6.3.2 „Laser-Modus“	35
6.7 Zugversuch	36
7 Ergebnisse	37
7.1 Einfluss des Mikrolegierens auf das Umwandlungsverhalten – ZTU-Schaubild	37

7.2 Einfluss der Heizrate auf das austenitisierte Gefüge.....	39
7.3 Einfluss der Austenitisierungstemperatur auf die Härte	41
7.4 Einfluss der Anlasstemperatur auf die Härte.....	42
7.5 Gefügeänderungen während des Kurzzeitvergütens	43
7.5.1 Martensitstruktur.....	43
7.5.2 Ausscheidungsverhalten während des Anlassens.....	45
7.5.2.1 TEM-Untersuchungen am Ausgangsmaterial 42CrMo4	45
7.5.2.2 TEM-Untersuchungen am vergüteten Zustand des 42CrMo4	46
7.5.2.3 TEM-Untersuchungen am Ausgangsmaterial 42CrMo4 mit dem Mikrolegierungselement Nb	48
7.5.2.4 TEM-Untersuchungen am austenitisierten Zustand des 42CrMo4 mit dem Mikrolegierungselement Nb	50
7.5.2.5 TEM-Untersuchungen am vergüteten Zustand des 42CrMo4 mit dem Mikrolegierungselement Nb	52
7.5.2.6 TEM-Untersuchungen am Ausgangsmaterial 42CrMo4 mit den Mikrolegierungselementen Nb und V.....	54
7.5.2.7 TEM-Untersuchungen am austenitisierten Zustand des 42CrMo4 mit den Mikrolegierungselementen Nb und V.....	55
7.5.2.8 TEM-Untersuchungen am vergüteten Zustand des 42CrMo4 mit den Mikrolegierungselementen Nb und V.....	57
7.5.2.9 APT-Untersuchungen am austenitisierten Zustand des 42CrMo4 mit den Mikrolegierungselementen Nb und V.....	59
7.5.2.10 APT-Untersuchungen am vergüteten Zustand des 42CrMo4 mit den Mikrolegierungselementen Nb und V.....	61
7.6 Einfluss des Mikrolegierens auf die mechanischen Eigenschaften.....	65
7.6.1 Zugversuch.....	65
8 Diskussion	66
9 Zusammenfassung.....	69
Literaturverzeichnis	IX

Abbildungsverzeichnis

	Seite
Abb. 3.1:	Änderung der mechanischen Eigenschaften eines gehärteten 50CrMo4-Stahles in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur 5
Abb. 3.2:	Kontinuierliches ZTA-Schaubild eines 42CrMo4-Stahles 8
Abb. 4.1:	Übersicht über die Änderung der Mikrostruktur durch das Zulegieren von Nb bei Stahl mit mittlerem C-Gehalt..... 12
Abb. 4.2 a):	Löslichkeitsisotherm von NbC im Austenit..... 13
Abb. 4.2 b):	Löslichkeitsisotherm von NbN im Austenit..... 13
Abb. 4.3:	ZTU-Schaubild mit und ohne Nb bei einer Austenitisierungstemperatur von 1300°C eines unlegierten Stahles 15
Abb. 4.4:	Einfluss von Nb auf die Streckgrenze und die Übergangstemperatur..... 16
Abb. 4.5 a):	Löslichkeitsisotherme von VC und V ₄ C ₃ im Austenit 17
Abb. 4.5 b):	Löslichkeitsisotherm von VN im Austenit 17
Abb. 4.6:	Bei 790°C umgeformter 0,02 m.% C - 0,26 m.% V - 0,022 m.% N Stahl zeigt anhand einer TEM-Dunkelfeldaufnahme Interphasenausscheidung von V-Karbonitriden..... 18
Abb. 4.7:	Vorgang beim „lege“-Mechanismus 19
Abb. 4.8:	Abstand der Ausscheidungsreihen in Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur und dem N-Gehalt 19
Abb. 4.9:	Einfluss von V auf die Streckgrenze und die Übergangstemperatur..... 21
Abb. 4.10:	Vergleich der Streckgrenze und der Festigkeitszusammensetzung eines warmgewalzten 0,1 m.% C - 0,2 m.% Si - 1,4 m.% Mn - 0,04 m.% Nb Stahls ohne/mit 0,07 m.% V 22
Abb. 5.1:	Zeigt anhand einer TEM-Hellfeldaufnahme fein verteilte V-Karbide an einem 0,14 m.% C-Stahl mit 0,1 m.% V nach dem Anlassen bei 600°C für 100 min 24
Abb. 5.2:	Härteanlasskurven nach dem Austenitisieren bei 950°C für eine Stunde eines C-Mn-Cr-Stahles und drei mikrolegierten Varianten 25
Abb. 6.1:	Repräsentative Bestimmung des Beginns der Martensitbildung in der Längenänderungs-Temperatur-Kurve des Standardwerkstoffes 42CrMo4 30
Abb. 6.2:	Repräsentative Darstellung des gesamten Vergütungsprozesses bei einer Austenitisierungstemperatur von 1250°C und einer Anlasstemperatur von 660°C 31

Abb. 6.3:	Repräsentatives Gefügebild zeigt die ehemaligen Austenitkorn- grenzen nach dem zusätzlichen Anlassen bei 200°C für 15 min und der Ätzung mit dem Viella-Ätzmittel	32
Abb. 7.1:	ZTU-Schaubild des Vergütungsstahls 42CrMo4	37
Abb. 7.2:	ZTU-Schaubild des Vergütungsstahles 42CrMo4 mit den Mikrolegierungselementen Nb und V	38
Abb. 7.3:	Härte der Basislegierungsvariante und der NbV-Variante in Abhängigkeit von der Austenitisierungstemperatur und dem gefolgtem Anlassen auf 660°C	41
Abb. 7.4:	Härte der drei Legierungsvarianten in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur nach dem Austenitisieren bei 1250°C	42
Abb. 7.5:	Längenänderung der Dilatometerproben in Abhängigkeit von der Temperatur	44
Abb. 7.6 a):	TEM-Hellfeldaufnahme des Vergütungsstahles 42CrMo4 im Ausgangszustand mit lamellaren Eisenkarbiden	46
Abb. 7.6 b):	Repräsentative EDX-Analyse der in a) mit einem Pfeil markierten Ausscheidungen	46
Abb. 7.7:	TEM-Hellfeldaufnahme des Vergütungsstahles nach dem Austenitisieren bei 1250°C und Anlassen auf 510°C	47
Abb. 7.8:	TEM-Hellfeldaufnahme des Vergütungsstahles nach dem Austenitisieren bei 1250°C und Anlassen auf 660°C	47
Abb. 7.9 a):	TEM-Übersichts-Hellfeldaufnahme des mit Nb mikrolegierten Vergütungsstahles im Ausgangszustand	49
Abb. 7.9 b):	TEM-Hellfeldaufnahme des mit Nb mikrolegierten Vergütungsstahles im Ausgangszustand mit globularen TiNb-Ausscheidungen	49
Abb. 7.9 c):	Repräsentative EDX-Analyse der in b) abgebildeten TiNb-Ausscheidungen	49
Abb. 7.10 a):	TEM-Hellfeldaufnahme des mit Nb mikrolegierten Vergütungs- stahles nach dem Austenitisieren bei 1250°C mit globularen, unaufgelösten TiNb-Ausscheidungen	51
Abb. 7.10 b):	TEM-Hellfeldaufnahme des mit Nb mikrolegierten Vergütungs- stahles nach dem Austenitisieren bei 1250°C mit einer unbelegten Korngrenze	51
Abb. 7.10 c):	Repräsentative EDX-Analyse der in a) abgebildeten TiNb- Ausscheidungen	51
Abb. 7.11:	TEM-Hellfeldaufnahmen der Nb-Variante nach dem Austenitisieren bei 1250°C und Anlassen auf 510°C	52

Abb. 7.12:	TEM-Hellfeldaufnahmen der Nb-Variante nach dem Austenitisieren bei 1250°C und Anlassen auf 660°C	53
Abb. 7.13 a):	TEM-Hellfeldaufnahme der NbV-Variante im Ausgangszustand mit globularen TiNbV-Ausscheidungen	54
Abb. 7.13 b):	Repräsentative EDX-Analyse der in a) abgebildeten TiNbV-Ausscheidungen	54
Abb. 7.14 a):	TEM-Hellfeldaufnahme der NbV-Variante nach dem Austenitisieren bei 1250°C mit globularen, un aufgelösten TiNbV-Ausscheidungen ..	56
Abb. 7.14 b):	TEM-Hellfeldaufnahme der NbV-Variante nach dem Austenitisieren bei 1250°C ohne Ausscheidungen.....	56
Abb. 7.14 c):	Repräsentative EDX-Analyse der in a) abgebildeten TiNbV-Ausscheidungen	56
Abb. 7.15:	TEM-Hellfeldaufnahme der NbV-Variante nach dem Austenitisieren bei 1250°C und Anlassen auf 510°C	57
Abb. 7.16:	TEM-Hellfeldaufnahme der NbV-Variante nach dem Austenitisieren bei 1250°C und Anlassen auf 660°C	58
Abb. 7.17 a):	Atomverteilung von C in der gemessenen Atomsondenprobe nach dem Austenitisieren bei 1250°C.....	59
Abb. 7.17 b):	Atomverteilung von Nb in der gemessenen Atomsondenprobe nach dem Austenitisieren bei 1250°C.....	59
Abb. 7.17 c):	Atomverteilung von V in der gemessenen Atomsondenprobe nach dem Austenitisieren bei 1250°C.....	59
Abb. 7.18 a):	Atomverteilung von C in der gemessenen Atomsondenprobe nach dem Anlassen auf 510°C	61
Abb. 7.18 b):	Atomverteilung von Nb in der gemessenen Atomsondenprobe nach dem Anlassen auf 510°C	61
Abb. 7.18 c):	Atomverteilung von V in der gemessenen Atomsondenprobe nach dem Anlassen auf 510°C	61
Abb. 7.19 a):	Atomverteilung von C in der gemessenen Atomsondenprobe nach dem Anlassen auf 660°C	62
Abb. 7.19 b):	Atomverteilung von Nb in der gemessenen Atomsondenprobe nach dem Anlassen auf 660°C	62
Abb. 7.19 c):	Atomverteilung von V in der gemessenen Atomsondenprobe nach dem Anlassen auf 660°C	62
Abb. 7.20 a):	2D-Konzentrationschnitte zeigen die Konzentrationsverteilung von C nach dem Anlassen auf 660°C	64

Abb. 7.20 b): 2D-Konzentrationschnitte zeigen die Konzentrationsverteilung von Nb nach dem Anlassen auf 660°C	64
Abb. 7.20 c): 2D-Konzentrationschnitte zeigen die Konzentrationsverteilung von V nach dem Anlassen auf 660°C	64
Abb. 7.20 d): Zeigt mittels eines Quaders das in a), b) und c) ausgewertete Volumen	64

Tabellenverzeichnis

	Seite
Tab. 6.1:	Chemische Zusammensetzungen der Versuchsschmelzen 27
Tab. 6.2:	Verwendete Messsysteme zur Ermittlung des kontinuierlichen ZTU- Schaubildes für 42CrMo4 und 42CrMo4 + Nb + V 29
Tab. 6.3:	Auflistung der verwendeten Parameter bei der Messung der Atomsondenproben..... 35
Tab. 6.4:	Überblick über die per Zugversuch untersuchten Zustände 36
Tab. 7.1:	Ehemalige Austenitkorngröße in Abhängigkeit der Heizrate auf Austenitisierungstemperatur 39
Tab. 7.2:	Härte in Abhängigkeit der Heizrate auf Austenitisierungs- temperatur..... 39
Tab. 7.3:	Härte nach dem Vergüten bei 1250°C / 660°C in Abhängigkeit der Heizrate..... 39
Tab. 7.4:	Pearson-Koeffizient μ für die Elemente C, Nb und V nach dem Austenitisieren bei 1250°C..... 60
Tab. 7.5:	Pearson-Koeffizient μ für die Elemente C, Nb und V nach dem Austenitisieren bei 1250°C und Anlassen auf 510°C..... 62
Tab. 7.6:	Pearson-Koeffizient μ für die Elemente C, Nb und V nach dem Austenitisieren bei 1250°C und Anlassen auf 660°C..... 63
Tab. 7.7:	Mechanische Kennwerte aus den Zugversuchen der Legierungsvarianten 65

Abkürzungsverzeichnis und verwendete Symbole

A	Bruchdehnung [MPa]
A _g	Gleichmaßdehnung [%]
Al	Aluminium
APT	Atom Probe Tomography
C	Kohlenstoff
CCD	Charge-Coupled Device
Cr	Chrom
EDX	Energiedisperse Analyseneinheit
HV	Härte nach Vickers
Mn	Mangan
Mo	Molybdän
N	Stickstoff
Nb	Niob
Pt	Platin
R _m	Zugfestigkeit [MPa]
R _{p0,2}	0,2% Dehngrenze [MPa]
Rh	Rhodium
Si	Silizium
t _{8/5} -Zeit	Abkühlzeit von 800°C auf 500°C
T _{aust}	Austenitisierungstemperatur
Ta	Tantal
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
Ti	Titan
V	Vanadium
W	Wolfram
Z	Brucheinschnürung [%]
ZTA-Schaubild	Zeit-Temperatur-Austenitisierungs-Schaubild
ZTU-Schaubild	Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Schaubild
α	Ferrit
γ	Austenit

1 Einleitung

Aufgrund der steigenden Anforderungen an die Eigenschaften von Stählen durch die Industrie werden Materialien mit hoher Festigkeit bei guter Zähigkeit benötigt. Eine Stahlsorte, die dieses Anforderungsprofil besitzt, ist die Gruppe der Vergütungsstähle [1]. Aus diesem Grund wird diese Werkstoffgruppe in vielen Anwendungsbereichen eingesetzt, unter anderem in der Automobilindustrie bei Wellen, Federn und Zahnrädern. Vergütungsstähle erhalten ihre Eigenschaften durch eine Wärmebehandlung, die aus zwei Stufen besteht, dem Härten und dem Anlassen [2].

Eine weitere Möglichkeit, die Eigenschaften von Stählen mit niedrigem und mittlerem C-Gehalt zu verbessern, bieten Mikrolegierungselemente. Hierbei wird durch Zulegieren von geringen Mengen an Nb, V, Al oder Ti die Festigkeit verbessert. Aufgrund von Karbid- oder Nitridbildung kommt es zu einer Kornfeinung sowie zu einer Ausscheidungshärtung. Durch das feinere Korn wird nicht nur die Festigkeit, sondern auch die Zähigkeit erhöht [3].

Nun stellt sich die Frage, wie sich das Mikrolegieren mit Nb und V auf das Gefüge und die mechanischen Eigenschaften eines Vergütungsstahles auswirkt. Im Rahmen dieser Arbeit, welche am CD-Labor „Early Stages of Precipitation“ in Kooperation mit „Stahl Judenburg GmbH“ durchgeführt wurde, wird versucht, dieser Problemstellung auf den Grund zu gehen.

Die Fragestellung ist in der Literatur kaum diskutiert, und bisher gibt es noch wenige Untersuchungen an mikrolegierten Vergütungsstählen [4-6]. Zusätzlich handelt es sich bei keiner Untersuchung um eine Kurzzeitwärmebehandlung, sondern nur um konventionelle Wärmebehandlungen. An diesem Thema ist auch der Industriepartner „Stahl Judenburg GmbH“ interessiert, um ein möglicherweise neues Werkstoffkonzept für die Automobilindustrie zu erstellen.

Untersucht werden daher folgende drei Varianten eines 42CrMo4 Vergütungsstahles:

- Basisvariante (42CrMo4)
- Basisvariante mit 0,049 m.% Nb (42CrMo4 + Nb)
- Basisvariante mit 0,049 m.% Nb und 0,13 m.% V (42CrMo4 + Nb + V)

Zur Ermittlung der Einflüsse durch die Mikrolegierungselemente wird das Material im Ausgangszustand sowie nach dem Lösungsglühen und Anlassen auf unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Die Analyse der Mikrostruktur erfolgt mittels Lichtmikroskop, Transmissionselektronenmikroskop (TEM) und Atomsonde

(APT). Die mechanischen Eigenschaften werden durch Härtemessungen und Zugversuche charakterisiert.

Weiters wird der Einfluss der Mikrolegierungselemente auf das Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Schaubild (ZTU-Schaubild) untersucht.

2 Vergütungsstahl

Vergütungsstähle sind, laut DIN EN 10083, Maschinenbaustähle, die sich durch ihre chemische Zusammensetzung zum Härten eignen. Im vergüteten Zustand, also nach dem Anlassen, weisen sie bei gegebener Zugfestigkeit gute Zähigkeitswerte auf [7].

Vergütungsstähle finden im Maschinen- und Fahrzeugbau aufgrund der guten dynamischen Beanspruchbarkeit Verwendung. Die Gebrauchseigenschaften erhalten sie durch eine anforderungsabhängige Wärmebehandlung [8].

Klassische Vergütungsstähle weisen einen C-Gehalt von 0,2 m.% bis 0,65 m.% auf und werden im Allgemeinen bei Temperaturen über 500°C angelassen. Die mechanischen Eigenschaften sind von der chemischen Zusammensetzung und der Wärmebehandlung, insbesondere der Anlasstemperatur, abhängig [8].

2.1 Chemische Zusammensetzung

Zu den wichtigsten Legierungselementen bei Vergütungsstählen zählen C, Mn, Si, Ni, Cr, Mo und B.

Mit höherem C-Gehalt wird auf Kosten der Zähigkeit die Festigkeit erhöht. Mn verbessert hingegen bei einem Gehalt von unter 0,1 m.% die Festigkeit und die Zähigkeit. Über 0,1 m.% wird die Neigung zur Anlasssprödigkeit erhöht, die Zähigkeit reduziert und die Gefahr von Seigerungen steigt [8].

Si wird aufgrund seiner hohen Sauerstoffaffinität als Desoxidationsmittel eingesetzt. Zum Beruhigen der Stähle werden dem Stahl ungefähr 0,2 m.% an Si zulegiert. Weiters erhöht es die Härbarkeit und die Zugfestigkeit, ohne die Dehnung wesentlich zu reduzieren [9].

Auch Ni bewirkt durch die Bildung feinerer Karbide eine Festigkeitssteigerung und eine Verbesserung der Zähigkeit bei tiefen Temperaturen. Allerdings ist Ni ein Austenitstabilisator und erhöht die Neigung zur Anlasssprödigkeit [8].

Cr erhöht den Karbidgehalt und verschiebt den Perlitpunkt zu niedrigeren C-Gehalten. Weiters bildet es leicht Sonderkarbide und erhöht somit die Anlassbeständigkeit. Zusätzlich wird durch Cr die Durchhärbarkeit verbessert und es wirkt kornfeinernd [8].

Mo verbessert die Härbarkeit, verringert die Gefahr der Anlasssprödigkeit und unterdrückt zugunsten von Bainit die Perlitstufe. Mo wird meistens in Verbindung mit Cr und Ni zu Stählen legiert. Cr-Mo-Stähle erzielen im Vergleich zu den unlegierten Stählen eine bessere Härbarkeit und eine erhöhte Zähigkeit [8].

B verbessert die Härbarkeit so stark, dass der Effekt sogar bei geringen Mengen (0,0008 m.%) auftritt. Durch B wird weiters die Bildung von Bainit begünstigt, und B wird daher verwendet, um rein bainitische Gefüge herzustellen [8].

3 Vergüten

Vergüten ist eine Wärmebehandlung, die aus Härten und Anlassen besteht. Durch das Anlassen wird die gewünschte Kombination der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Zähigkeit und Duktilität, erreicht.

Durch das Vergüten ist es möglich, eine hohe Festigkeit bei einer hohen Zähigkeit zu erlangen. Außerdem ist es vorteilhaft, dass die mechanischen Eigenschaften durch die Abschreck- bzw. Anlassbedingungen wie gewünscht eingestellt werden können [10].

Zu Beginn wird der Werkstoff gehärtet, wobei es zur Martensitbildung kommt. Der Werkstoff wird aus dem Austenitgebiet mit einer Abkühlgeschwindigkeit, die über der unteren Kritischen liegt, abgeschreckt. Die untere kritische Abkühlgeschwindigkeit ist jene, die gerade ausreicht, dass sich Martensit im Gefüge ausbildet. Dieser weist zwar eine hohe Festigkeit auf, aber nur eine geringe Zähigkeit [11].

Aufgrund der schnellen Auflösung der Karbide beim Austenitisieren neigen die Vergütungsstähle zur Grobkornbildung. Daher ist es notwendig, beim Härten sehr enge Toleranzen bei der Temperatur vorzugeben, welche die wirtschaftliche Verarbeitung erschweren. Diese Neigung kann durch ein Zulegieren von V verringert werden [8].

Um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern, insbesondere die Zähigkeit, wird der Werkstoff angelassen. Hierbei handelt es sich um eine Wärmebehandlung unterhalb von A_{c1} [12]. In den meisten Fällen erfolgt das Anlassen von Vergütungsstählen in einem Temperaturbereich von 550°C und 650°C [8]. Allgemein verringern sich mit steigender Anlasstemperatur die Festigkeit und die Dehngrenze, während die Bruchdehnung, die Brucheinschnürung und die Kerbschlagarbeit zunehmen [12]. Die guten Kerbschlageigenschaften erhält man aufgrund des durch die Vergütung entstehenden gleichmäßigen und feinen Gefüges. Kommt es durch unterschiedliche Wärmebehandlungen zu nur geringfügigen Abweichungen des Gefüges, so kann sich die Kerbschlagzähigkeit, im Gegensatz zur Festigkeit, bereits massiv unterscheiden [8].

Abbildung 3.1 zeigt die Änderung der mechanischen Kennwerte (Zugfestigkeit (R_m), 0,2 %-Dehngrenze ($R_{p0,2}$), Bruchdehnung (A), Brucheinschnürung (Z)) in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur eines gehärteten 50CrMo4-Vergütungsstahles. Mit steigender Anlasstemperatur sinkt die Zugfestigkeit und analog dazu die 0,2 %-Dehngrenze. Konträr dazu verhalten sich die Bruchdehnung und die Brucheinschnürung. Sie nehmen mit höherer Anlasstemperatur zu.

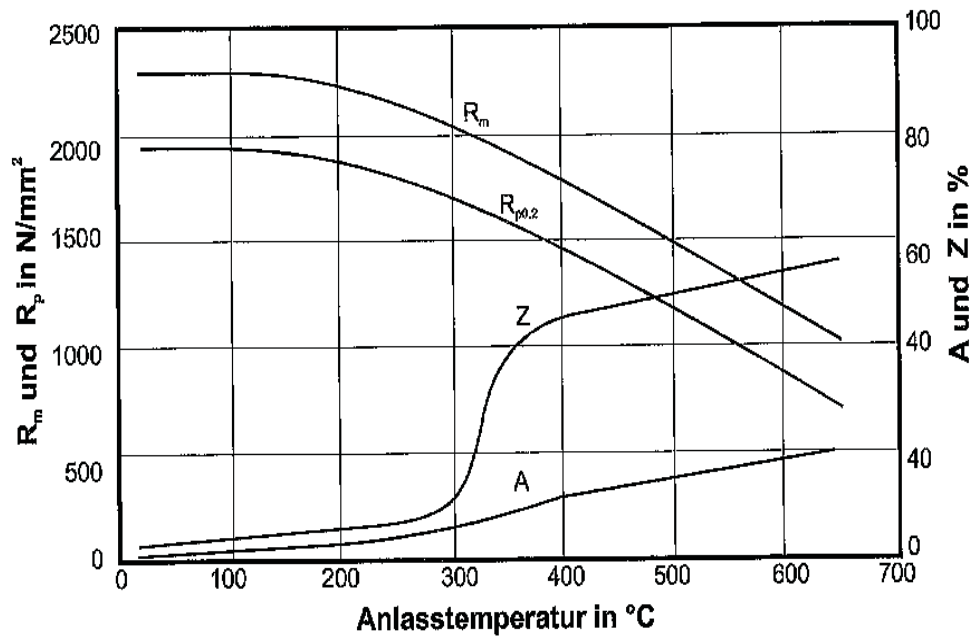


Abb. 3.1: Änderung der mechanischen Eigenschaften eines gehärteten 50CrMo4-Stahles in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur [12]

Je nach Anlasstemperatur laufen im Werkstoff verschiedene Vorgänge ab. Die Temperaturbereiche und die zugehörigen Vorgänge werden in vier Anlasstufen eingeteilt [13].

Die erste Anlasstufe erstreckt sich über einen Temperaturbereich von 100°C bis 200°C. Sie kann aber bei höheren C-Gehalten bereits bei 50°C beginnen und bei höheren Legierungsgehalten bis 250°C reichen. In diesem Bereich beginnt sich, bei einem C-Gehalt von mehr als 0,2 m.%, der C aus dem verspannten Martensit auszuscheiden, und es entstehen sogenannte ϵ -Karbide ($Fe_{2,4}C$). Somit sinkt die Martensittetragonalität. Bei weniger als 0,2 m.% C kommt es zu keiner Bildung des ϵ -Karbides, da sich der größte Teil des C an Leerstellen, Versetzungen und Korngrenzen anlagert und sich nicht in Lösung im Martensit befindet [13].

Die zweite Anlasstufe existiert im Bereich von 230°C bis 320°C. Hierbei zerfällt der vorhandene Restaustenit in Karbid- und Ferritbereiche. Dies geschieht durch einen Umwandlungsprozess, der dem bei der Bainitbildung vorkommenden ähnlich ist [13].

Die dritte Anlasstufe überlappt mit der zweiten und ist in einem Bereich von 200°C bis 350°C angesiedelt. In dieser Stufe entsteht Fe_3C , und die Anzahl an ϵ -Karbiden ist rückläufig. Nach dem Ausscheiden der Fe_3C -Partikel kann es zur Vergrößerung bzw. Auflösung (Ostwald-Reifung) der Ausscheidungen kommen. Weiters tritt zur

Verringerung der Oberflächenenergie, bei höheren Temperaturen (zirka 700°C) für kurze Zeit oder bei niedrigeren Temperaturen (zirka 350°C) für lange Zeit, eine Globularisierung der Fe₃C-Ausscheidungen ein [13].

Die vierte Anlassstufe befindet sich im Bereich von 500°C bis 650°C. Hierbei beginnt der Werkstoff zunehmend zu rekristallisieren, und es bilden sich Sonderkarbide. Letztgenannte führen zur Sekundärhärtung bei der Anwesenheit von C-affinen Elementen wie Mo, V, W, Ta, Ti und Nb. Die Sonderkarbidbildung beginnt erst nach längerer Verweildauer in diesem Temperaturbereich [13].

Allgemein werden durch steigenden Legierungsgehalt die Anlassstufen zu höheren Temperaturen verschoben. Nur Ni und Mn zeigen partiell eine umgekehrte Wirkung. So wirkt zum Beispiel Si als Anlassverzögerer und verschiebt den Existenzbereich des ε-Karbides, welches in der dritten Anlassstufe zerfällt, auf bis zu 600°C (bei einem Si-Gehalt von 4 m.%) [13].

Zu beachten ist, dass durch das Anlassen in bestimmten Temperaturbereichen eine Versprödung möglich ist, welche durch eine Abnahme der Kerbschlagzähigkeit messbar ist. Dies ist zwischen 250°C und 350°C und bei 500°C der Fall. Die Versprödung bei einer Anlasstemperatur von 300°C wird durch Entmischungen von C, die durch die Karbidumwandlungen entstehen, aber auch durch Entmischungen von unerwünschten Verunreinigungen (Antimon, Arsen, Phosphor usw.) begründet. Beim Anlassen bei 500°C bewirken laut Literatur besonders P-Segregationen, aber auch Ansammlungen von Arsen, Antimon und Zinn an den Korngrenzen die Versprödung [12,14]. Die Anlassversprödung bei 500°C ist im Gegensatz zur Versprödung bei einer Anlasstemperatur von 300°C reversibel und kann durch eine langzeitige Glühung oberhalb von 600°C mit schneller Abkühlung wieder beseitigt werden [14].

Verwendung finden Vergütungsstähle bei Betriebstemperaturen, die entsprechend weit unter der Anlasstemperatur liegen. Werden die Bauteile bei höheren Temperaturen verwendet, muss man anlassbeständig legierte Stähle verwenden [8].

3.1 Kurzzeitwärmebehandlung

Der Industriepartner „Stahl Judenburg GmbH“ hat neben der konventionellen Wärmebehandlung eine Kernkompetenz bei der induktiven Wärmebehandlung. Anders als bei dem konventionellen Vergüten ist hierbei die Aufheizgeschwindigkeit erhöht und die Haltezeit auf der Zieltemperatur auf wenige Sekunden reduziert. Eine solche Wärmebehandlung wird als Kurzzeitwärmebehandlung bezeichnet. Die in der Mikrostruktur auftretenden Unterschiede zwischen dem konventionellen Vergüten und dem Kurzzeitvergüten werden in diesem Kapitel beschrieben.

3.1.1 Kurzeitaustenitisieren

Informationen über die Umwandlungsvorgänge, die Karbidauflösung, die Homogenität und die Korngröße beim Austenitisieren geben die Zeit-Temperatur-Austenitisierungs-Schaubilder (ZTA-Schaubild). Die Vorgänge beim Aufheizevorgang sind diffusionsgesteuert. Zu Beginn bildet sich ein Austenitkeim an der Karbid/Ferrit-Grenzfläche. Im Anschluss daran wächst der Austenit an der Austenit/Ferrit-Grenzfläche. Hierzu muss der C, der für die Austenit/Ferrit-Umwandlung nötig ist, an der Grenzfläche Karbid/Austenit in Lösung gehen und durch den Austenit transportiert werden. Dies führt zur Auflösung der Karbide. Letztlich findet noch eine Homogenisierung des Austenits statt [15-17].

Die gleichmäßige Verteilung der Legierungselemente im Austenit ist von wesentlichem Einfluss auf die Eigenschaften des wärmebehandelten Werkstoffes. Durch entsprechend lange Haltezeiten versucht man die Homogenität bei konventionellen Wärmebehandlungen zu gewährleisten [15]. Gleichzeitig ist darauf zu achten, dass das Austenitkorn aufgrund von langen Haltezeiten und niedrigen Heizraten nicht zu groß wird.

Abbildung 3.2 zeigt ein ZTA-Schaubild des Vergütungsstahles 42CrMo4. Es ist zu erkennen, dass mit steigender Austenitisierungstemperatur abhängig von der Haltezeit sich ein zweiphasiges (Ferrit und Karbide), ein dreiphasiges (Ferrit, Austenit und Karbide) und schließlich ein einphasiges Gefüge (Austenit) einstellt. Der Austenit homogenisiert sich mit zunehmender Haltezeit oder entsprechend hoher Austenitisierungstemperatur. Weiters zeigt die Abbildung, dass mit erhöhter Verweildauer und Haltetemperatur die Korngröße zunimmt. Des Weiteren ist zu erkennen, dass mit steigender Aufheizgeschwindigkeit die Umwandlungstemperaturen (A_{c1} , A_{c3}) zu höheren Temperaturen verschoben werden.

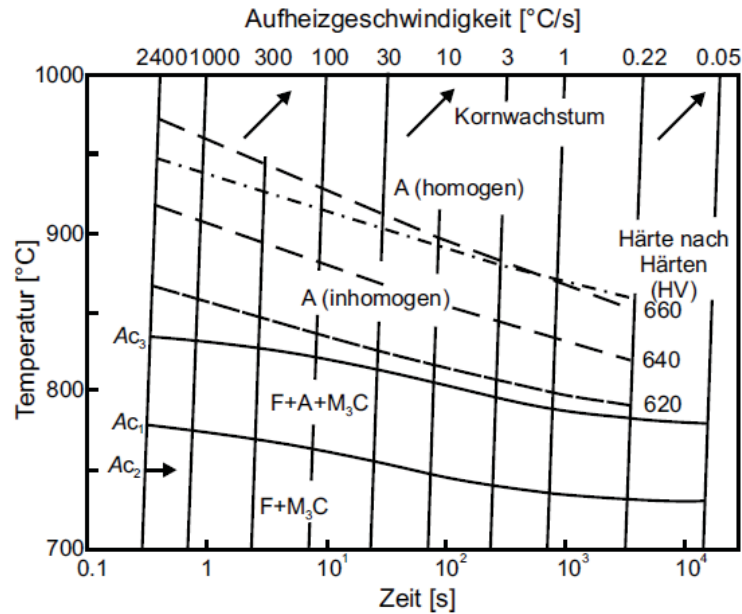


Abb. 3.2: Kontinuierliches ZTA-Schaubild eines 42CrMo4-Stahles [17]

Bei untereutektoiden Stählen, welche einen C-Gehalt $\leq 0,8$ m.% haben, liegen die Temperaturen der konventionellen Langzeitaustenitisierung oberhalb von Ac_3 . Da hierbei die Karbidauflösung und die Homogenisierung schnell ablaufen und der niedrige C-Gehalt keine Überhitzung (der C-Gehalt im Grundgitter steigt, die Martensitnadeln vergrößern und der Restaustenitanteil nimmt zu) zulässt, sind keine gravierenden Unterschiede zwischen Kurzzeit- und Langzeitaustenitisierung zu erwarten [15].

3.1.2 Kurzzeitanlassen

Alle beim Anlassen ablaufenden Vorgänge sind diffusionsgesteuert. Folglich sind sie zeit- und temperaturabhängig. Daher liegt es nahe, dass derselbe Gefügestand bei einer entsprechend höher gewählten Anlasstemperatur bei verkürzter Gesamtzykluszeit resultiert wie bei einer niedrigeren Temperatur mit verlängerter Zykluszeit. Allerdings können neben graduellen Veränderungen der mikrostrukturellen Abläufe Änderungen der Eigenspannungen nicht ausgeschlossen werden [13].

Als Orientierungsgröße im Rahmen der Kurzzeitwärmebehandlung dient die Aufheizgeschwindigkeit. Je höher die Aufheizgeschwindigkeit ist, desto höher ist die Spitzentemperatur (= Endpunkt der Aufheizflanke). Logischerweise erfordert dies eine sinnvolle Reduktion der Haltedauer auf der Spitzentemperatur.

Das Anlassen kann man nach der Aufheizgeschwindigkeit in 4 Bereiche einteilen. Anlassen erfolgt bei einer Aufheizgeschwindigkeit von <3 K/s und einer Haltedauer

von Stunden bis Minuten. Zwischen 3 und 50 K/s handelt es sich um beschleunigtes Anlassen. Hierbei kann die Haltedauer bereits wenige Sekunden betragen. Von Schnellanlassen spricht man in einem Geschwindigkeitsbereich von 50 bis $5 \cdot 10^4$ K/s und die Haltedauer liegt zwischen Sekunden und Millisekunden. Bei einer noch höheren Aufheizgeschwindigkeit und geringeren Haltedauer handelt es sich um Impulsanlassen [13]. Das Induktionsanlassen liegt folglich im Bereich des beschleunigten Anlassens.

Folgende Änderungen wurden durch das Kurzzeitanlassen bei Aufheizgeschwindigkeiten von 100 bis $50 \cdot 10^4$ K/s an unlegierten Stählen mit C-Gehalten zwischen zirka 0,5 und 1,5 m.% und einigen legierten Stählen, unter anderem den Federstählen 60MnSi7 und 65Mn4, wahrgenommen:

- Die Temperaturbereiche der 1. und 3. Anlassstufe verschieben sich zu höheren Temperaturen [13].
- Die 1. und 3. Anlassstufe laufen vollständig in der Aufheizphase ab. Voraussetzung dafür ist, dass die Anlasstemperatur oberhalb der Obergrenze des Anlasstemperaturbereiches liegt. Zu beachten ist, dass sich die Obergrenze des Anlasstemperaturbereiches, wie im oberen Punkt beschrieben, zu höheren Temperaturen verschiebt [13].
- Der in der 3. Anlassstufe ausgeschiedene Zementit ist umso disperser verteilt, je höher die Aufheizgeschwindigkeit ist, und weist eine wesentlich höhere Defektdichte auf [13].
- Je höher die Haltezeit gewählt wird, desto geringer ist die Anzahl der Zementitausscheidungen, und die Teilchen sind größer [16].
- Aufgrund der verkürzten Anlasszeiten ist der Erholungsvorgang nachteilig, und ein Großteil der Defektstellen bleibt erhalten. Somit bleiben die dort befindlichen C-Atome an diesen Stelle angelagert und werden zumindest zu einem beträchtlichen Teil nicht wie beim „konventionellen“ Anlassen als Karbid ausgeschieden (3. Anlassstufe) [13].
- Die 2. Anlassstufe wird so angehoben, dass sie sich mit der 3. Anlassstufe überlappt, wodurch es schwierig ist, darüber eine klare Aussage zu treffen [13].

4 Mikrolegierungselemente

Mikrolegierte Stähle finden in einem großen Bereich Verwendung. Hierzu gehören unter anderem Rohrleitungen, Beförderungsmittel, Tanklager, Brücken, Strommasten und Bohrseln [18]. Obwohl mikrolegierte Stähle teurer sind, kann es durch die Verwendung hochfester Stähle in der Bauindustrie zu einer direkten Reduktion der Materialkosten kommen, indem der Querschnitt reduziert werden kann. Für die Automobilindustrie sind diese Werkstoffe interessant, da hiermit eine signifikante Gewichtsreduzierung erreicht werden kann [19]. In den letzten Jahrzehnten stieg der Verbrauch an Öl und Gas enorm an. Eine beträchtliche Kostensenkung für die Erdölförderung ist durch die Verwendung von Rohrleitungen mit einem größeren Durchmesser und einem höherem Druck möglich [20]. Beide Faktoren können wirtschaftlich durch den Gebrauch von mikrolegierten Stählen erreicht werden. Weiters ist für all diese Bereiche die Schweißbarkeit ein wichtiger Punkt. Traditionell wird die Zugfestigkeit erhöht, indem der Gehalt an C und/oder Mn erhöht wird, was die Schweißbarkeit und die Umformbarkeit verschlechtert [21]. Im Gegensatz hierzu kann bei mikrolegierten Stählen eine hohe Festigkeit mit geringeren C- und Mn-Gehalten erreicht werden [20].

Unter mikrolegierten Stählen versteht man Stähle, die mit Al, V, Nb und Ti oder einer Kombination dieser Elemente legiert sind. Der Legierungsgehalt dieser Elemente ist vorzugsweise kleiner als 0,1 m.%. Durch die Zugabe der Mikrolegierungselemente kommt es zur Bildung von Ausscheidungen, die zum einen zu einer Härtung beitragen und zum anderen aufgrund des „Zener-drag“-Effektes zu einem feineren Korn führen [22-24]. Lösen sich die feinen Ausscheidungen auf, tritt ein sprunghafter Anstieg der Austenitkorngröße ein. Je nach Stabilität der Ausscheidungen erfolgt dieser Effekt bei unterschiedlichen Temperaturen [25]. Weiters tritt durch die gelösten Mikrolegierungselemente durch den „solute-drag“-Effekt zusätzlich eine Hemmung des Austenitkornwachstums ein [23,24]. Darüber hinaus bewirken die Mikrolegierungselemente eine Verzögerung der Rekristallisation und der $\gamma \rightarrow \alpha$ Umwandlung [22,26-29]. Aufgrund dieser Effekte wird die Streckgrenze erhöht, und die Spröd-Duktil-Übergangstemperatur wird je nach Anteil der Kornfeinung erhöht bzw. gesenkt [30,31].

4.1 Aluminium (Al)

Al wird im Allgemeinen zur Desoxidation verwendet. Durch Al kann es zur Bildung von Al-Nitriden kommen, welche nur eine sehr geringe Löslichkeit aufweisen. Al-Nitrid besitzt eine hexagonale Kristallstruktur [32]. Diese inkohärente Phase behindert in der Folge die Korngrenzen des Austenits in ihren Bewegungen und trägt somit zur Bildung eines feineren Kornes bei [33].

4.2 Titan (Ti)

Aufgrund der niedrigen Löslichkeit von Ti-Nitriden in Austenit [34] sind diese bis zum Schmelzpunkt und teilweise darüber stabil [35]. Daher ist Ti in Verbindung mit N ein ideales Element, um das Kornwachstum des Austenits unter hohen Temperaturen herabzusetzen.

Medina et al. [36] beschreiben, dass die geringsten Austenitkorngrößen bei einem Ti-N-Verhältnis von 2:1 entstehen. Aus diesem Grund ist die verwendete Menge an Ti als Mikrolegierungselement relativ gering. Weiters war die Größe der Ausscheidungen breit verteilt (10^{-9} bis 10^{-6} m), wobei nur die feinen Partikel (unter 100 nm) die Korngrenzen festhielten.

4.3 Niob (Nb)

Nb wirkt sich grundsätzlich mit drei nennenswerten Effekten auf die Mikrostruktur im Stahl aus. Das sind die Kornfeinung, eine Verzögerung der Rekristallisation und ein Einfluss auf die $\gamma \rightarrow \alpha$ Umwandlung [22].

Weiters kann es durch die feinen Ausscheidungen der Nb-Karbonitride zu einer Ausscheidungshärtung kommen [23].

Einen Überblick über die Änderung der Mikrostruktur durch gelöstes oder ungelöstes Nb und infolgedessen der mechanischen Eigenschaften zeigt Abbildung 4.1. Durch ungelöste Nb-Karbide wird das Austenitkorn am Wachstum behindert und ein feineres Austenitkorn resultiert. Gelöstes Nb hemmt das sekundäre Kornwachstum nach der Rekristallisation, behindert die Rekristallisation und verzögert die Phasenumwandlung. Diese Effekte führen zu einer Erhöhung der Zähigkeit und Festigkeit. Eine Ausscheidungshärtung erfolgt, wenn sich das Nb im Ferrit ausscheidet. Durch Ausscheiden des Nb im Austenit wird die Rekristallisation behindert und folglich die Zähigkeit erhöht.

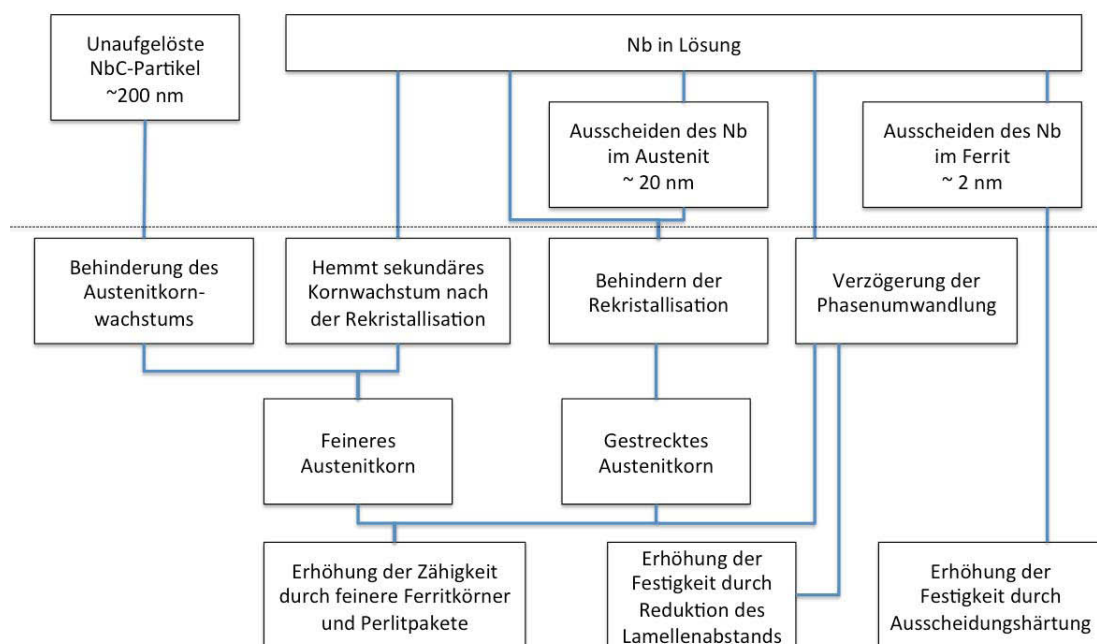


Abb. 4.1: Übersicht über die Änderung der Mikrostruktur durch das Zulegieren von Nb bei Stahl mit mittlerem C-Gehalt [37]

4.3.1 Löslichkeit von Nb

Nb-Karbonitride besitzen im Vergleich zum V eine höhere Stabilität. Sollte Nb in Lösung gehen, ist folglich eine höhere Austenitisierungstemperatur nötig [18]. Um eine Ausscheidungshärtung bei Nb zu beobachten, müssen sich feine Nb-Karbonitride während des Abkühlvorgangs aus der Lösung ausscheiden. Im allgemeinen Fall reicht eine Austenitisierungstemperatur im unteren Bereich des Austenitgebietes aufgrund der geringen Löslichkeit dazu nicht aus [32].

Abbildung 4.2 zeigt die maximale Löslichkeit an Nb im Austenit in Abhängigkeit von der Temperatur, dem C-Gehalt und dem N-Gehalt, wobei in a) der C-Gehalt und in b) der N-Gehalt aufgetragen ist. Je höher der C- bzw. der N-Gehalt in der Legierung ist, desto höher muss die Austenitisierungstemperatur gewählt werden, um die Nb-Ausscheidungen aufzulösen. Befindet man sich oberhalb der Löslichkeitsisotherme, existieren die jeweiligen Ausscheidungen im Gefüge. Darunter sind die Ausscheidungen instabil, und das Mikrolegierungselement ist in Lösung. Beispielhaft wurden die Bereiche Austenit und Austenit+NbC bzw. Austenit+NbN für eine Temperatur von 1200°C eingetragen.

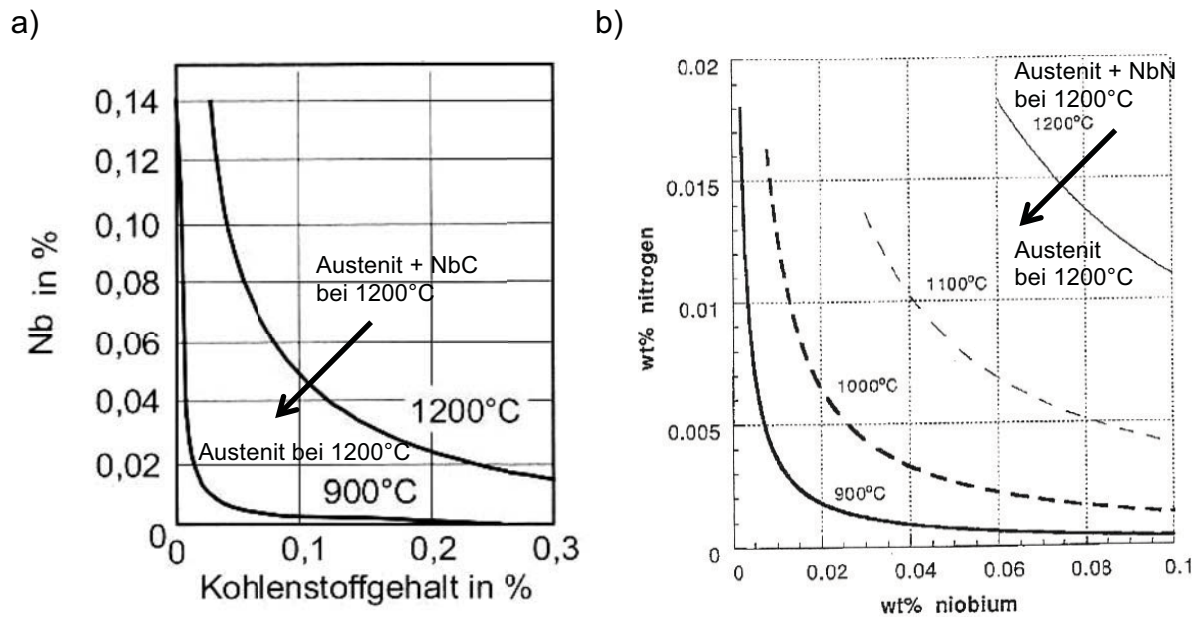


Abb. 4.2: Löslichkeitsisotherme von a) NbC [25] und b) NbN im Austenit [38]

4.3.2 Einfluss auf die Korngröße und Rekristallisation

Sowohl gelöstes als auch ungelöstes Nb besitzt einen Einfluss auf das Austenitkornwachstum. Die ungelösten Nb-Karbonitride hindern im Austenitgebiet das Korn am Wachstum aufgrund des „Zener-drag“-Effekts. Somit führen sie zu einem feineren Korn [24,33].

Durch gelöstes Nb entsteht ein sogenannter „solute-drag“-Effekt. Hierbei wird die Bewegung der Versetzungen, Korngrenzen und Subkorngrenzen durch die gelösten Legierungselemente verlangsamt und dadurch die Erholung und Rekristallisation verzögert. Weiters bewirkt das gelöste Nb eine Verzerrung des Gitters, wodurch ebenfalls eine Hemmung der Rekristallisation eintritt [27]. Andererseits kommt es durch die Differenz der Löslichkeit zwischen den hohen und niedrigen Temperaturen im Austenitgebiet, unter zirka 1000°C und bei einer vorangegangenen Verformung, zu einer Ausscheidung von feinen Nb-Karbonitriden. Diese bewirken eine Fixierung der Versetzungen und Korngrenzen und behindern somit die Keimbildung der Rekristallisation [28]. Diese Mechanismen führen in Kombination zu einer Verzögerung der Rekristallisation und zu einer Kornfeinung.

Dieser Effekt ist bei Nb stark ausgeprägt, geht allerdings stark verloren, wenn die Verformung erst nach Ausscheidung der Nb-Karbonitride durchgeführt wird [29].

4.3.3 Einfluss auf die $\gamma \rightarrow \alpha$ Umwandlung

Nb bewirkt im Allgemeinen eine Verschiebung der $\gamma \rightarrow \alpha$ Umwandlung zu niedrigeren Temperaturen.

Dieser Effekt kann durch zwei Vorgänge erklärt werden. Zum einen wird die Beweglichkeit von C durch die hohe Affinität zum gelösten Nb gesenkt. Zum anderen segregiert das gelöste Nb an der γ/α -Phasengrenze und behindert somit den Ferrit am Wachstum [26].

Bei höheren Nb-Gehalten oder niedriger Austenitierungstemperatur kann Nb nicht vollständig in Lösung gehen. Die ungelösten Nb-Ausscheidungen fungieren dann als Diffusionskeime für die Ferritbildung (diffusionskontrollierte Umwandlung). Dadurch steigt die γ/α -Umwandlungstemperatur wieder an, und die $\gamma \rightarrow \alpha$ Umwandlung verschiebt sich zu kürzeren Zeiten. Ist das Nb gelöst, bewirkt es den gegenteiligen Effekt [39-41].

Abbildung 4.3 zeigt zwei ZTU-Schaubilder nach dem Austenitisieren bei einer Temperatur von 1300°C. Hierbei handelt es sich um einen unlegierten Stahl und um den gleichen Stahl mit Nb. Es verschiebt sich durch die Anwesenheit von Nb die $\gamma \rightarrow \alpha$ Umwandlung zu niedrigeren Temperaturen und zu längeren Zeiten. Folglich wird die Perlitnase zu längeren Zeiten verdrängt, und die Bainitnase verschiebt sich zu niedrigeren Temperaturen. Die Martensitstarttemperatur zeigt hingegen keine Veränderung durch die Zugabe von Nb.

Durch eine Vorumformung erhöht sich die Anzahl der Keimstellen, an denen sich wiederum Nb-Ausscheidungen bilden. Diese bewirken dasselbe, wie unaufgelöste Nb-Ausscheidungen, und die Phasenumwandlung wird beschleunigt.

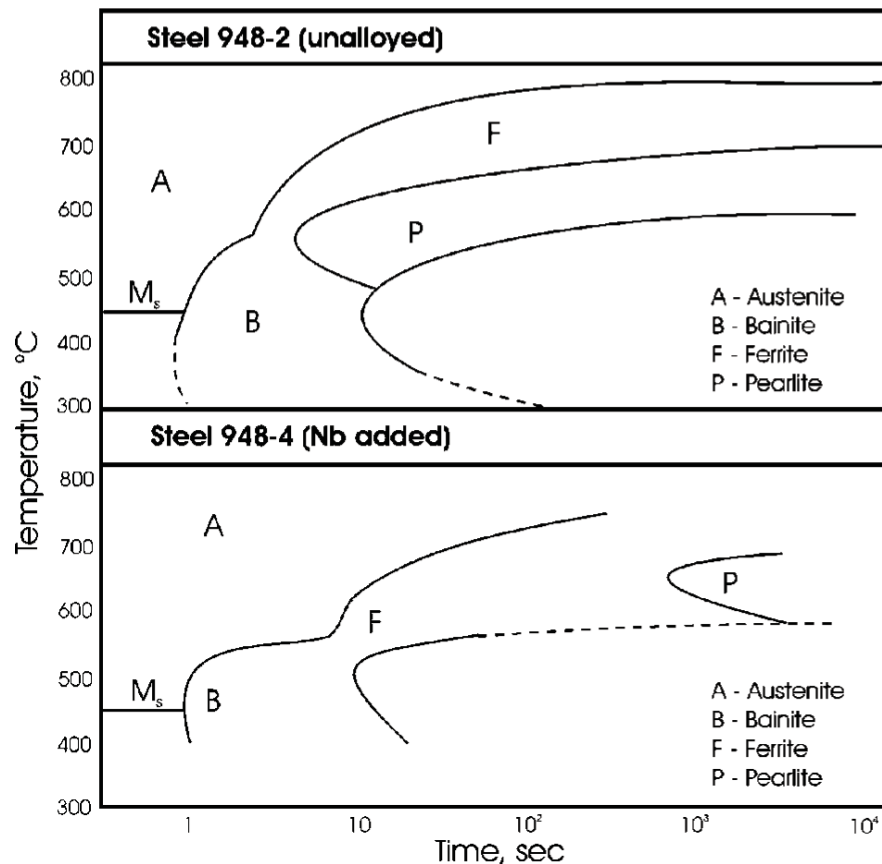


Abb. 4.3: ZTU-Schaubild mit und ohne Nb bei einer Austenitisierungstemperatur von 1300°C eines unlegierten Stahles [42]

4.3.4 Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften

Durch Nb kommt es im Allgemeinen zu einem Anstieg der Streckgrenze. Diese Steigerung setzt sich zusammen aus einer Reduktion der Ferritkorngröße und einer Ausscheidungshärtung. Außerdem kann die Spröd-Duktil-Übergangstemperatur durch eine Kombination der beiden Mechanismen gesenkt werden [30].

Abbildung 4.4 zeigt den Einfluss von Nb auf die Streckgrenze und die Übergangstemperatur. Mit steigendem Nb-Gehalt erhöht sich die Streckgrenze aufgrund einer Überlagerung von Ausscheidungshärtung und Kornfeinung. Weiters ist ersichtlich, dass die Korngröße nur bis zu einem Nb-Gehalt von zirka 0,04 m.% abnimmt. Bei einer weiteren Steigerung des Nb-Gehaltes tritt keine Erhöhung der Streckgrenze durch Kornfeinung mehr ein. Die Spröd-Duktil-Übergangstemperatur sinkt zu Beginn mit steigendem Nb-Gehalt aufgrund der Kornfeinung. Ab einem Nb-Gehalt von zirka 0,04 m.% steigt die Übergangstemperatur wieder an, da der reduzierende Anteil, die Kornfeinung, wegfällt und der zweite Festigkeitssteigerungsmechanismus, die Ausscheidungshärtung, überhand nimmt.

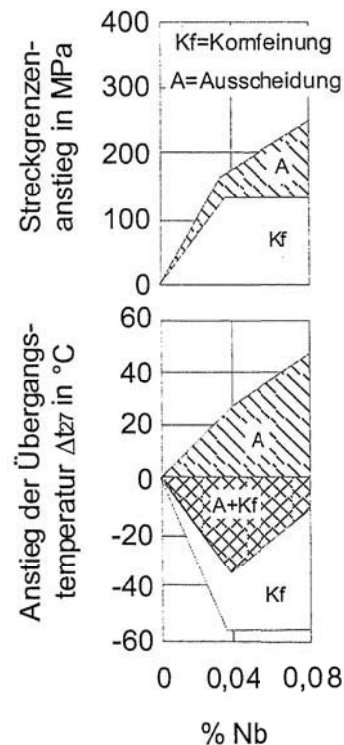


Abb. 4.4: Einfluss von Nb auf die Streckgrenze und die Übergangstemperatur [31]

4.4 Vanadium (V)

Der Mikrolegierungsgehalt von V beträgt maximal 0,15 m.% [32]. Die Haupteffekte von V sind eine Festigkeitssteigerung durch Ausscheidungen und eine Senkung der γ/α -Phasenumwandlungstemperatur [43].

4.4.1 Löslichkeit von V

V besitzt die höchste Löslichkeit aller Mikrolegierungselemente im Austenit [18]. Daher können V-Ausscheidungen bei Austenitisierungstemperaturen von 1200°C nicht zur Hemmung des Kornwachstums beitragen [24]. V besitzt bei 1200°C und 0,4 m.% C eine Löslichkeit von über 1 m.%. Im Vergleich hierzu gehen unter diesen Bedingungen nur 0,027 m.% Nb in Lösung [43].

Bei V handelt es sich um einen starken Karbid- und Nitrid-Bildner, wobei, wie auch bei anderen Mikrolegierungselementen, das Karbid eine höhere Löslichkeit als das Nitrid besitzt [23]. Folglich scheidet sich V-Karbid erst während oder nach der Austenit-Ferrit-Phasenumwandlung aus, wodurch es zur Ausscheidungshärtung kommt [25].

Abbildung 4.5 zeigt die maximale Löslichkeit von V in Abhängigkeit von der Temperatur, dem C-Gehalt und dem N-Gehalt, wobei in a) der C-Gehalt und in b) der N-Gehalt aufgetragen ist. Je höher der C- bzw. der N-Gehalt in der Legierung ist,

desto höher muss die Austenitisierungstemperatur gewählt werden, um die V-Ausscheidungen aufzulösen. Beispielhaft wurden die Bereiche Austenit und Austenit+VC bzw. Austenit+VN für eine Temperatur von 1100°C eingetragen. Im Vergleich zu Abbildung 4.2 ist die Menge des gelösten Mikrolegierungselementes unter denselben Bedingungen (C-, N-Gehalt, Temperatur) um ein Vielfaches höher.

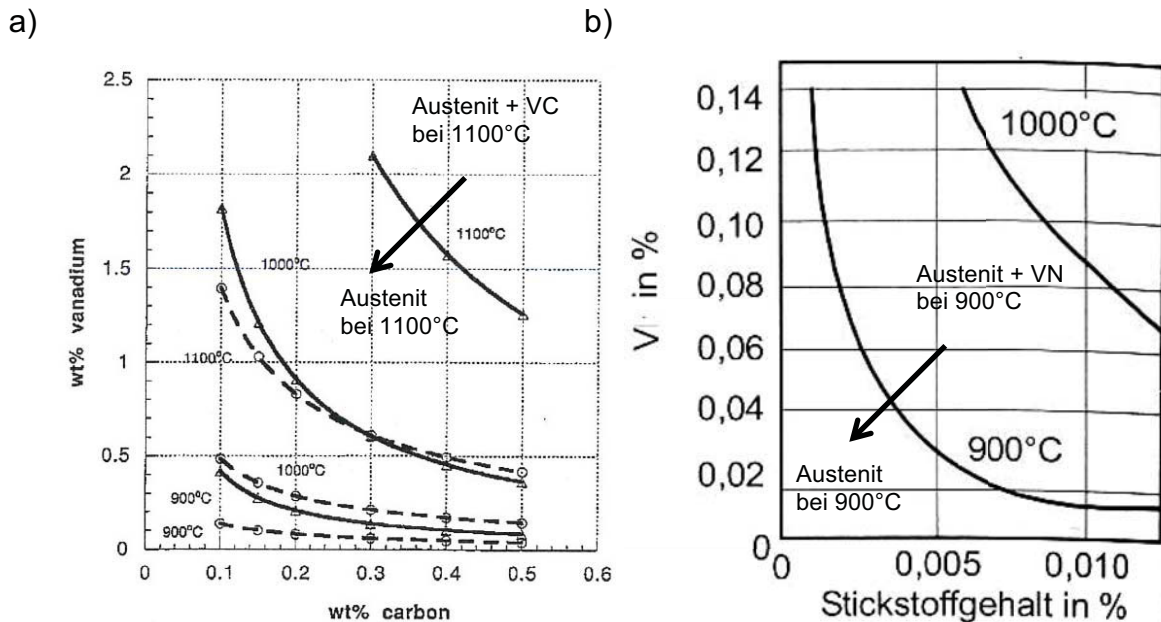


Abb. 4.5: Löslichkeitsisotherme von a) VC (—) und V₄C₃ (- - - -) [38] und b) VN im Austenit [25]

4.4.2 Einfluss auf die Rekristallisation

Durch V wird eine Verzögerung der Rekristallisation festgestellt. Im Vergleich zu Nb ist dieser Effekt nur schwach ausgeprägt. Die Verzögerung wird zum einen durch verformungsinduzierte Ausscheidungen hervorgerufen. Diese entstehen an Versetzungen und Korngrenzen. Dadurch wird die Mobilität verringert, und die Erholung und Rekristallisation wird verzögert. Zum anderen wurde eine Reduktion der Bewegung der Austenitkorngrenze durch die Segregation von gelöstem V an den Austenitkorngrenzen festgestellt. Insbesondere dieser Effekt ist schwächer ausgeprägt als bei Nb [23].

4.4.3 Einfluss auf die $\gamma \rightarrow \alpha$ Umwandlung

Gelöstes V reduziert wie Nb die γ/α -Umwandlungstemperatur. Weiters verringern die bei der Interphasen-Ausscheidung entstehenden V-Karbonitride die Kinetik der $\gamma \rightarrow \alpha$ Umwandlung. Somit wird die Umwandlung zusätzlich verzögert [44].

Infolgedessen kommt es zu einer Verringerung des Lamellenabstandes des Perlits. Dies bewirkt wiederum eine Erhöhung der Streckgrenze [43].

4.4.4 V-Ausscheidungen

Lui & Jonas [45] unterscheiden drei Bereiche, in denen es zur Ausscheidung kommt. Typ I-Ausscheidungen entstehen in der Schmelze, an der Grenzfläche zwischen δ -Ferrit und der Schmelze oder im δ -Ferrit. Typ II-Ausscheidungen bilden sich im Austenit. Und Typ III-Ausscheidungen entstehen während oder nach dem Austenit/Ferrit-Übergang. Die Ausscheidungshärtung durch V wird von Ausscheidungen des Typs III verursacht.

Die Arten der ausgeschiedenen V-Karbonitride, die während des Austenit-Ferrit-Übergangs oder bei niedrigeren Temperaturen entstehen, wurden von Honeycombe wie folgt eingeteilt [46]:

- Gleichmäßige Fasern/Latten
- Interphasen-Ausscheidung (planar oder nicht-planar)
- Entstehung von Ausscheidungen im V-übersättigten Ferrit

Bei der Interphasen-Ausscheidung kommt es während des Übergangs von Austenit zu Ferrit zwischen den Phasen zur Ausscheidung von V. Die Ausscheidungen sind in regelmäßigen Bändern zur γ/α -Phasengrenzfläche angeordnet [46].

Abbildung 4.6 zeigt repräsentativ Interphasen-Ausscheidung anhand eines TEM-Dunkelfeld-Bildes. Die Ausscheidungen zeigen eine signifikante regelmäßige Anordnung.

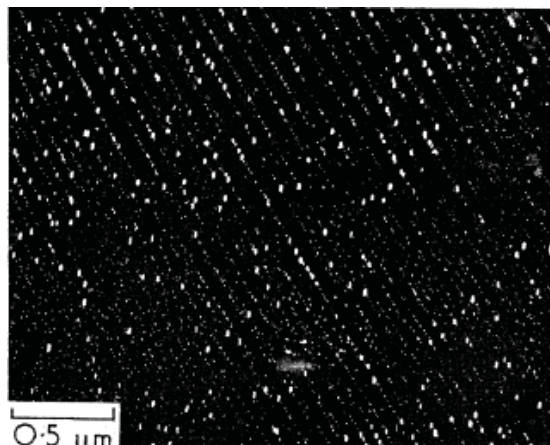


Abb. 4.6: Bei 790°C umgeformter 0,02 m.% C - 0,26 m.% V - 0,022 m.% N Stahl zeigt anhand einer TEM-Dunkelfeldaufnahme Interphasen-Ausscheidung von V-Karbonitriden [46]

Es gibt zwei Modelle, die die Interphasen-Ausscheidung zu beschreiben versuchen. Hierbei handelt es sich um das „ledge“-Modell und das „solute-depletion“-Modell [47]. Laut dem „ledge“-Modell von Honeycombe entstehen die Ausscheidungen an Grenzflächen mit niedriger Energie. In Abbildung 4.7 besitzen die waagrechten Phasengrenzflächen eine niedrigere Energie als die senkrechten. Daher sind die senkrechten Grenzflächen mobiler als die waagrechten, und die Interphasen-Ausscheidungen können sich an den stationären waagrechten Phasengrenzflächen bilden. Diese können nun solange wachsen, bis sich eine erneute Ferritstufe über sie schiebt [48]. Dies ist in Abbildung 4.7 schematisch angedeutet.

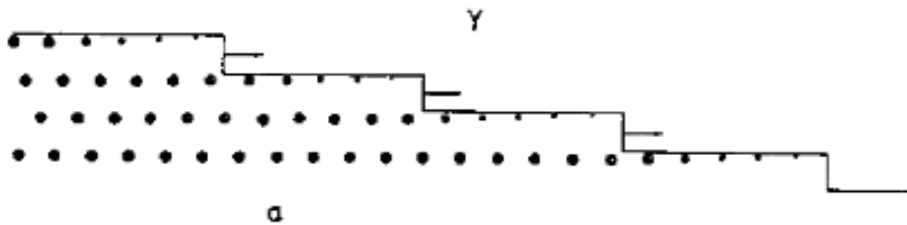


Abb. 4.7: Vorgang beim „ledge“-Mechanismus [49]

Allerdings erklärt der „ledge“-Mechanismus nicht die charakteristische Abhängigkeit des Abstandes der Ausscheidungsreihen von der Phasenumwandlungstemperatur und der chemischen Zusammensetzung, speziell mit C, N und V [47].

Diese Abhängigkeit zeigt Abbildung 4.8. Der Abstand der Ausscheidungsreihen sinkt mit reduzierter Phasenumwandlungstemperatur und höherem N-Gehalt.

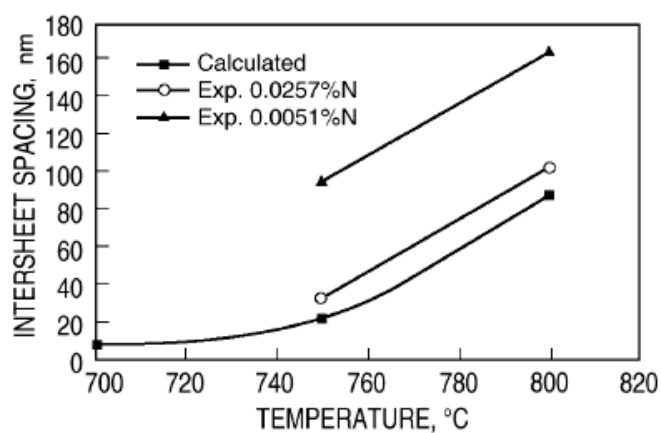


Abb. 4.8: Abstand der Ausscheidungsreihen in Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur und dem N-Gehalt [44]

Diese Abhängigkeit versucht das „solute-depletion“-Modell von Lagneborg und Zajac [47] zu erklären. Hierbei wird vermutet, dass sich aufgrund der geringeren Löslichkeit von V im Ferrit die V-Konzentration an der Phasengrenzfläche erhöht. Übersteigt diese Konzentrationserhöhung einen kritischen Wert, kommt es zur Ausscheidung von V-Karbonitriden, und die V-Konzentration fällt ab. Durch das Fortschreiten der Phasengrenzfläche steigt die V-Konzentration erneut an, bis wiederum der kritische Wert erreicht wird. Somit kommt es zur periodischen Ausscheidung von V-Karbonitriden.

Die Interphasen-Ausscheidung erfolgt bei höherer γ/α -Umwandlungstemperatur (700-800°C). Die Interphasen-Ausscheidung tritt vermehrt bei Stählen mit einem geringen C-Gehalt auf, da hierbei die γ/α -Umwandlungstemperatur höher liegt [50].

Alternativ können Ausscheidungen im V-übersättigten Ferrit entstehen. Laut Literatur wird in diesem Fall sowohl homogene [50] als auch heterogene Keimbildung [51] an den Versetzungen vermutet. In diesem Fall besitzen die Ausscheidungen keine reihenförmige Anordnung. Bei einer typischen Zusammensetzung des Mikrolegierungsstahles (0,1 m.% C und 0,1 m.% V) tritt dieser Vorgang unterhalb von 700°C auf.

4.4.5 Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften

Abbildung 4.9 zeigt den Einfluss von V in Abhängigkeit vom Legierungsgehalt auf die Streckgrenze und die Spröd-Duktil-Übergangstemperatur. Die Kornfeinung und die Ausscheidungshärtung bewirken eine Steigerung der Streckgrenze. Im Vergleich zu Nb überwiegt hierbei die Ausscheidungshärtung. Weiters führt V durch die geringere Kornfeinung, im Gegenteil zu Nb, nicht zu einer Reduktion der Spröd-Duktil-Übergangstemperatur [31].

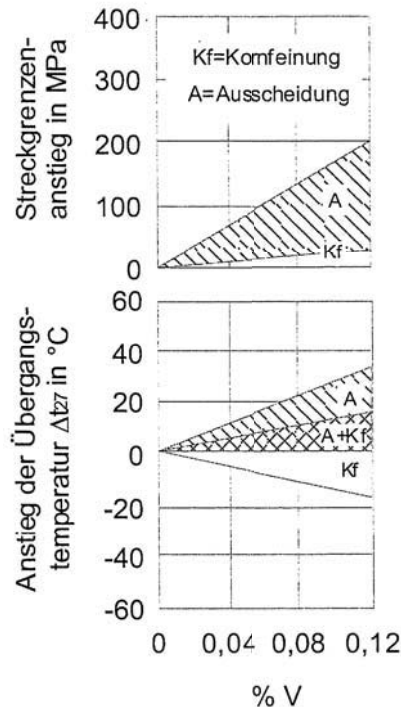


Abb. 4.9: Einfluss von V auf die Streckgrenze und die Übergangstemperatur [31]

4.5 Niob und Vanadium

Die Idee des Zulegierens mehrerer Mikrolegierungselemente ist es, die verschiedenen Effekte auszunützen. Zum einen erhält man durch V die Ausscheidungshärtung. Zum anderen wird durch stabile Nb-Ausscheidungen das Wachstum des Austenitkorns gehemmt, wodurch ein feineres Korn entsteht. Zusätzlich ist eine Ausscheidungshärtung durch Nb feststellbar [23].

Fegredo et al. [52] stellten zwischen V und NbV-Stählen fest, dass es bei einer Zugabe von 0,03-0,04 m.% Nb zwar zu einer Erhöhung der Streckgrenze kommt, allerdings die Zähigkeit zurückgeht. Bei einer weiteren Erhöhung des Nb-Gehaltes konnte man nur noch eine geringe Steigerung der Festigkeit feststellen. Weiters konnte bei den NbV-Stählen ein feineres Korn beobachtet werden.

Ein ähnliches Ergebnis zeigt Abbildung 4.10. Hierbei sind die Beiträge der unterschiedlichen Festigkeitssteigerungsmechanismen eines mit Nb mikrolegierten, warmgewalzten Stahles dargestellt. Im Vergleich dazu ist die Streckgrenze desselben Stahles mit 0,07 m.% V dargestellt. Die Festigkeit setzt sich aus der Grundfestigkeit (σ_0), der Mischkristallverfestigung von Si, Mn, und N, der Kornfeinung nach Hall-Petch ($d^{-1/2}$) und der Ausscheidungshärtung ($\Delta\sigma$) zusammen. Der mit Nb und V legierte Stahl besitzt eine signifikant höhere Streckgrenze, als der Nb-Stahl. Dies entsteht durch eine weitere, geringfügige Abnahme der Korngröße und einer großen Zunahme durch die zusätzliche Ausscheidungshärtung.

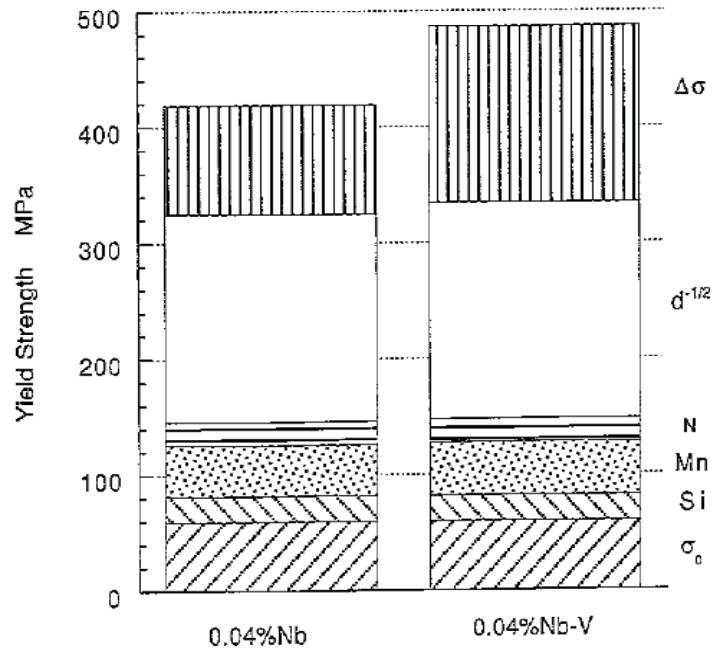


Abb. 4.10: Vergleich der Streckgrenze und der Festigkeitszusammensetzung eines warmgewalzten 0,1 m.% C - 0,2 m.% Si - 1,4 m.% Mn - 0,04 m.% Nb Stahls ohne/mit 0,07 m.% V [53]

Untersuchungen von Schanmugam et al. [54] zeigten, dass sich bei einem V-Stahl sogar mit geringen Mengen an Ti (0,008 m.%) und Nb (0,007 m.%) Karbonitride eines Triplex-Typs ausscheiden. Da das Ti-Nitrid nur schwer löslich ist, lagern sich die Nb- und im Anschluss die V-Nitride und -Karbide an dem vorhandenen Keim an. Es bilden sich Ausscheidungen, die folglich aus allen drei Mikrolegierungselementen bestehen.

5 Mikrolegierter vergüteter Stahl

Tekin & Kelly [55] berichten anhand von einem 0,1 m.% C – 0,5 m.% V und einem 0,2 m.% C – 1 m.% V-Stahl von einer Verschiebung der ersten Anlassvorgänge zu höheren Temperaturen. Folglich wird das Ausscheiden und das Wachstum von Fe_3C verzögert und die Erholung setzt erst ab einer Anlasstemperatur von zirka 600°C ein [55,56]. Weiters konnten Tekin & Kelly [55] bei niedrigen Anlasstemperaturen (450°C für 15 h) V-Karbide an Versetzungen nachweisen. Diese Ausscheidungen waren plattenförmig. Mit einer höheren Anlasstemperatur (600°C für 15 h) entstanden zusätzlich V-Karbide durch homogene Keimbildung. Bei einer Anlasstemperatur von zirka 600°C konnte ein sekundäres Härtemaximum und ein Festigkeitsanstieg festgestellt werden. Hauptsächlich wird dies durch die Ausscheidungen an den Versetzungen begründet. Zusätzlich bewirken die homogenen Ausscheidungen eine Härte- bzw. Festigkeitssteigerung.

Vlasov [5] beschreibt, dass die Zugabe von 0,01-0,1 m.% V zu einem 0,2 m.% C-Stahl zu einer Härtesteigerung nach dem Anlassen bei 600°C führt. Er konnte V-Karbid-Plättchen mit einer Dicke von einigen Nanometern beobachten.

Abbildung 5.1 zeigt anhand einer TEM-Hellfeldaufnahme fein verteilte V-Karbide an einem 0,14 m.% C-Stahl mit 0,1 m.% V nach dem Anlassen bei 600°C für 100 min. Die Anzahl der Ausscheidungen und der Durchmesser stieg im Vergleich zum Ausgangszustand nach dem Vergüten an [57,58]. Die Ausscheidungen besitzen nach dem Vergüten geringe Abstände und behindern die Versetzungen an der Bewegung und der Erholung. Somit kommt es zur Ausbildung des sekundären Härtemaximums. Ob sich die Ausscheidungen bevorzugt an Versetzungen bilden, wurde hierbei nicht untersucht [57].

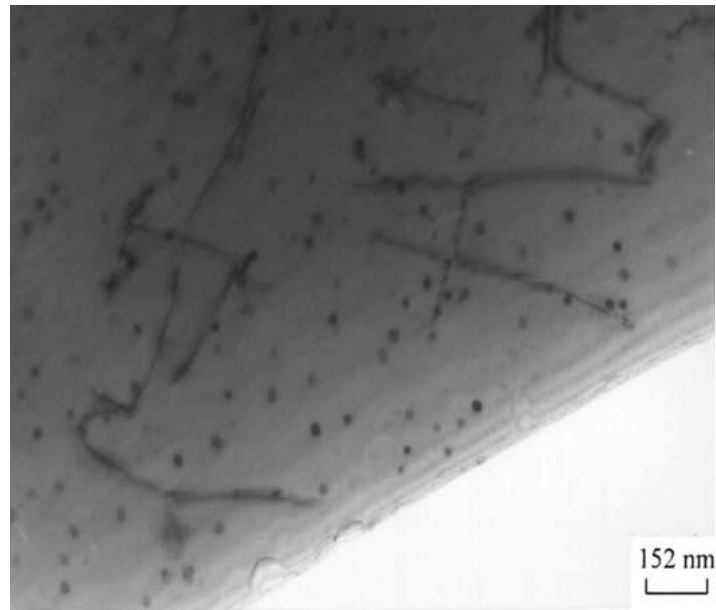


Abb. 5.1: Zeigt anhand einer TEM-Hellfeldaufnahme fein verteilte V-Karbide an einem 0,14 m.% C-Stahl mit 0,1 m.% V nach dem Anlassen bei 600°C für 100 min [57]

Ähnliche Ergebnisse wie bei V konnten durch Nb festgestellt werden. Tanino & Aoki [4] untersuchten einen 0,18 m.% C-Stahl mit 0,04 bzw. 0,56 m.% Nb. Trotz des Anlassens bei 500°C für eine Stunde war eine hohe Versetzungsdichte vorhanden. Die Erholung wurde durch die Zugabe von Nb folglich verzögert. Sogar nach einer Stunde bei 700°C konnte nur ein geringer Grad an Erholung beobachtet werden. Es wurden kohärente, feine Nb-Karbide mit einem Durchmesser von ungefähr 10 nm entlang von Versetzungen nachgewiesen. Weiters konnte ein sekundäres Härtemaximum zwischen 500-600°C gemessen werden. Das Härtemaximum ist mit steigendem Nb-Gehalt stärker ausgeprägt und wird durch die Nb-Karbide an den Versetzungen begründet.

Irani et al. [59] untersuchten einen 0,2 m.% C-Stahl mit Nb (0,02-0,14 m.%). Hierbei konnten sie ein sekundäres Härtemaximum im Bereich von 500-650°C nach einer Anlissdauer von 1 h messen. Auch sie berichten von Nb-Karbiden an Versetzungen.

Robertson [60] berichtet, dass Ti (0,01 m.%), Nb (0,008 m.%) und V (0,025 m.%) die Anlassbeständigkeit erhöhen und folglich die Härteabnahme verzögern. Er konnte nach dem Anlassen bei 600°C für 4 Stunden eine Steigerung der Härte von 35 HV30 durch das V und weitere 10 HV30 durch das Nb im Vergleich zum Referenzstahl messen. Auch er vermutet, dass das gelöste Nb und V zu den Versetzungen segregiert und sich dort ausscheidet. Er konnte diese Ausscheidungen im TEM jedoch aufgrund der geringen Größe nicht auflösen.

Abbildung 5.2 zeigt eine von Jana et al. [6] gemessene Härteanlasskurve mit einem repräsentativen, sekundären Härtemaximum im Bereich von 400-600°C. Hierbei wurden vier Varianten eines C-Mn-Cr-Stahles untersucht. Die Basisvariante (C-Mn-Cr) wurde jeweils durch V, Nb und letztlich Ti erweitert. Die Proben wurden nach dem Austenitisieren bei 950°C im Wasser abgeschreckt. Anschließend folgte das Anlassen für eine Dauer von 1 h. Der nicht mikrolegierte Stahl zeigt eine konstante Härteabnahme mit steigender Anlasstemperatur. Im Gegensatz dazu zeigen die mikrolegierten Stähle (2,3 und 4) ein sekundäres Härtemaximum im Bereich von 400-600°C. Dieses Maximum ist in der 4.Variante am stärksten ausgeprägt. In den mikrolegierten Varianten haben sich nach dem Anlassen bei 600°C Ausscheidungen an Versetzungen gebildet. Diese konnten aber auch aufgrund der geringen Größe im TEM, trotz einer starken Vergrößerung nicht aufgelöst werden [6].

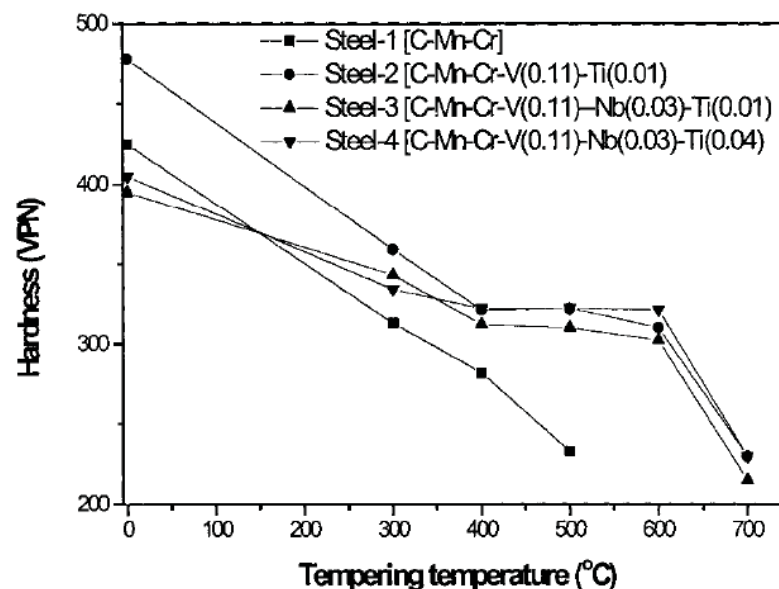


Abb. 5.2: Härteanlasskurven nach dem Austenitisieren bei 950°C für eine Stunde eines C-Mn-Cr-Stahles und drei mikrolegierten Varianten [6]

Zusammenfassend konnte bei Stählen, die mit V und/oder Nb mikrolegiert wurden,

- eine Verzögerung der Erholung und
- feine Ausscheidungen an Versetzungen und in der Matrix

festgestellt werden. Diese beiden Effekte bewirken das sekundäre Härtemaximum im Bereich von 500-650°C [18,56]. Die Verzögerung der Erholung kann durch den „solute-drag“- und den „Zener-drag“-Effekt begründet werden (siehe Kapitel 4.3.2 und 4.4.2).

Äquivalent zur Härte wird von einer Steigerung der Streckgrenze berichtet [6,61]. Kubota et al. [62] beobachteten durch die Zugabe von zirka 0,05 m.% V zu einem Stahl mit geringem C-Gehalt eine Streckgrenzenerhöhung nach dem Anlassen von über 150 MPa.

Allerdings wird der Effekt der Härtesteigerung und Streckgrenzenerhöhung in einem Bereich von 0,13-0,15 m.% Al durch eine Behinderung der Ausscheidung von V-Karbide während des Anlassens reduziert [63].

6 Experimenteller Teil

6.1 Versuchsmaterial

Als Standard-Versuchswerkstoff wurde der Vergütungsstahl 42CrMo4 ausgewählt. Dieser diente als Referenz zu den zwei mit Nb oder Nb und V mikrolegierten Varianten. Die Gehalte der Mikrolegierungselemente wurden in Anlehnung an eine gleichzeitig am „Department für Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung“ laufenden Dissertation von M. Nöhrer ausgewählt. Die chemischen Zusammensetzungen der unterschiedlichen Varianten sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Das Versuchsmaterial wurde von der „Voestalpine Stahl GmbH“ in Linz in Form einer Kleinschmelze hergestellt. Im Anschluss wurden die Blöcke zu Rundstäben in der „Voestalpine Stahl Donawitz GmbH Co & KG“ mit einem Durchmesser von 32 mm geschmiedet.

Tab. 6.1: Chemische Zusammensetzungen der Versuchsschmelzen (m.%)

Legierungselement	42CrMo4	42CrMo4 + Nb	42CrMo4 + Nb + V
C	0,43	0,43	0,43
Si	0,28	0,29	0,29
Mn	0,93	0,94	0,93
P	0,0055	0,0057	0,0062
S	0,012	0,0097	0,0068
Al	0,027	0,027	0,026
Cr	1,12	1,12	1,11
Ni	0,013	0,011	0,014
Mo	0,22	0,22	0,22
Cu	0,016	0,017	0,017
V	0,002	0,003	0,130
Nb	<0,002	0,049	0,049
B	0,0004	0,0007	0,0008
Ti	0,002	0,003	0,003
N	0,0054	0,0051	0,0050

6.2 Dilatometerversuche

Um eine Kurzzeitwärmebehandlung zu simulieren und um das kontinuierliche ZTU-Schaubild aufnehmen zu können, wurde ein Dilatometer der Firma Bähr-DIL 805A verwendet. Die Proben hatten jeweils eine Dimension von $\varnothing 4 \times 15$ mm und wurden aus dem halben Radius der Rundstäbe durch Sägen und Drehen hergestellt.

Das Aufheizen der Proben erfolgte im Dilatometer induktiv über einen Hochfrequenzgenerator im Vakuum. Die Temperatur der Probe wurde durch ein Thermoelement, welches auf der Probe durch Widerstandspunktschweißen befestigt wurde, gemessen. Die Längenänderung wurde durch zwei Schubstangen kapazitiv ermittelt.

6.2.1 Kontinuierliches ZTU-Schaubild

Nach der Aufnahme der Phasenumwandlungen in Abhängigkeit von der Abkühlrate wurde mithilfe der Software „DIL805 WinTA 9.0“ das kontinuierliche ZTU-Schaubild erstellt. Zur Aufnahme der Längenänderungs-Temperatur-Kurven wurden verschiedene Messsysteme verwendet. Konkret handelte es sich hierbei um Schubstangen aus Quarz oder Aluminiumoxid, Thermoelemente Typ S (Pt-Pt10Rh) oder Typ B (Pt6Rh-Pt30Rh) und einem Mo-Plättchen mit einer Dicke von 0,2 mm als Diffusionsbarriere zwischen dem Thermoelement und der Probe. In Tabelle 6.2 ist je nach Messung das verwendete Messsystem aufgelistet. Insgesamt wurden zehn Abkühlkurven mit einer vorangegangenen Austenitisierungstemperatur von 1250°C für 3 s und einer Heizrate von 7,6 K/s analysiert. Zur Bestimmung der Ac-Temperatur wurden die Proben mit einer Heizrate von 3 K/min erhitzt.

Tab. 6.2: Verwendete Messsysteme zur Ermittlung des kontinuierlichen ZTU-Schaubildes für 42CrMo4 und 42CrMo4 + Nb + V

42CrMo4	Schubstangen		Thermoelement		Mo-Plättchen
	Quarz	Aluminiumoxid	Typ S	Typ B	
λ [hs]					
0,03	X		X		
0,20	X		X		
0,80	X		X		
1,00	X		X		
1,50	X		X		
6,00		X	X		
10,00		X	X		
20,00		X	X		
50,00		X		X	
90,00		X		X	

42CrMo4 + Nb + V	Schubstangen		Thermoelement		Mo-Plättchen
	Quarz	Aluminiumoxid	Typ S	Typ B	
λ					
0,03	X		X		
0,20	X		X		
0,80	X		X		
1,00	X		X		
1,50	X		X		
6,00		X	X		
10,00		X	X		
20,00		X	X		
50,00		X	X		X
90,00		X		X	X

Die Bestimmung der Umwandlungspunkte wurde durch das Anlegen von Tangenten an die Längenänderungs-Temperatur-Kurve durchgeführt. Dies ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Hierbei setzt die Umwandlung ein, sobald die grüne Tangente die Kurve verlässt [64].

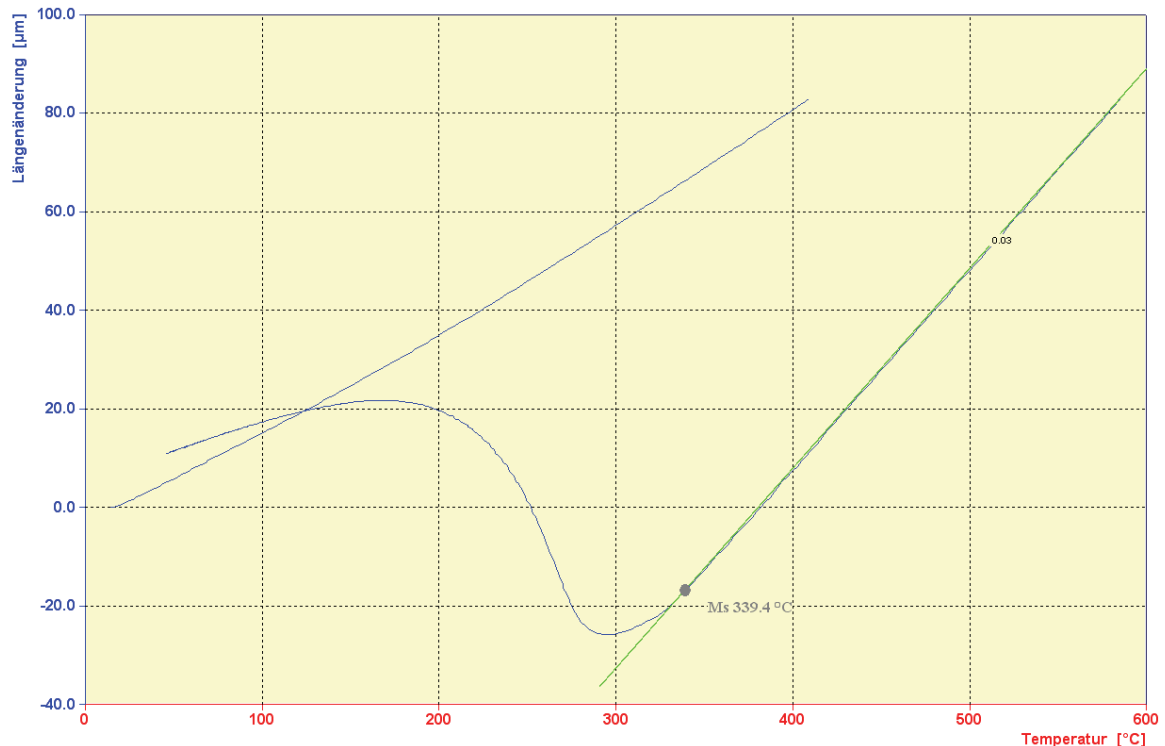


Abb. 6.1: Repräsentative Bestimmung des Beginns der Martensitbildung in der Längenänderungs-Temperatur-Kurve des Standardwerkstoffes 42CrMo4

6.2.2 Wärmebehandlung

Die Wärmebehandlung erfolgte für alle Proben, außer für die Zugproben, im Dilatometer. Allgemein handelt es sich bei der Wärmebehandlung um einen Vergütungsprozess. Die Parameter für die Wärmebehandlung wurden auf den industriell angewendeten Prozess des Industriepartners abgestimmt. Eine graphische Darstellung für ein Beispiel der Wärmebehandlung ist in Abbildung 6.2 ersichtlich. Es wurde eine Aufheizrate bis zur Austenitisierungstemperatur von 7,67 K/s und eine um den Faktor 2 unterschiedliche Rate von 15,34 K/s gewählt. Die Austenitisierungstemperatur war mit maximal 1250°C begrenzt. Die Haltezeit auf der Austenitisierungstemperatur betrug 3 s. Im Anschluss folgte ein Abkühlen auf 45°C mit einer $t_{8/5}$ -Zeit von 2 s. Nach einer neuerlichen Haltezeit von 15 s wurde die Probe mit einer Heizrate von 6,83 K/s auf die variable Anlasstemperatur erwärmt. Die folgende Abkühlung erfolgte mit einer $t_{8/5}$ -Zeit von 100 s, wodurch eine Luftabkühlung simuliert wurde. Als Thermoelement wurde in diesem Fall immer jenes des Typs S (Pt-Pt10Rh) verwendet, und die Schubstangen bestanden aus Quarz.

Die Wärmebehandlung für das Material der Zugproben wurde bei der Stahl Judenburg GmbH auf einer Produktionsanlage durchgeführt. Beim Material handelte es sich um Rundstäbe mit einem Durchmesser von 32 mm.

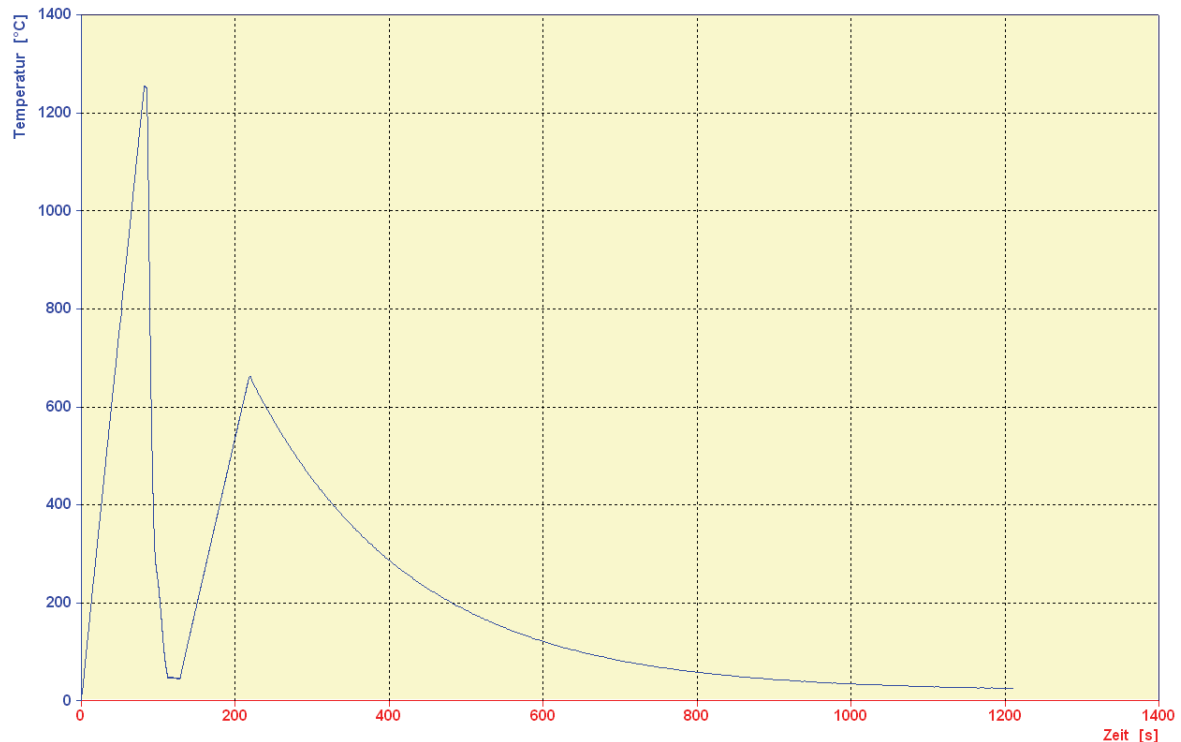


Abb. 6.2: Repräsentative Darstellung des gesamten Vergütungsprozesses bei einer Austenitisierungstemperatur von 1250°C und einer Anlasstemperatur von 660°C

6.3 Metallographische Untersuchungen

Die Dilatometerproben wurden nach der jeweiligen Wärmebehandlung zusätzlich bei 200°C für 15 min im Ofen N 7/H der Marke Nabertherm angelassen. Dadurch waren die ehemaligen Austenitkörner im Endergebnis besser ersichtlicher. Im Anschluss wurden die Proben parallel zur Grund- bzw. Deckfläche mittels der Trennmaschine Brillant 221 der Marke ATM halbiert und mit Hilfe der Einbettpresse CitoPress-20 der Marke Struers in die Warmeinbettmasse PolyFast derselben Marke eingebettet. Als nächstes wurde durch Schleifen und Polieren (3 µm, 1 µm jeweils für 5 min) mit der Schleif/Poliereinheit TegraForce-5 der Marke Struers eine kratzfreie, ebene Oberfläche erzeugt.

Zuletzt wurden die Proben mit dem Viella-Ätzmittel (1 g Pikrinsäure, 95 cm³ Ethanol, 5 cm³ Salzsäure (32 %ig)) bei Raumtemperatur für 5 bis 10 s geätzt. Um das Ergebnis zu verbessern, wurde teilweise erneut mit 1 µm für wenige Sekunden zwischenpoliert und der Ätzvorgang wiederholt. In Abbildung 6.3 ist ein auf diesem Weg erzeugtes Gefügebild dargestellt.

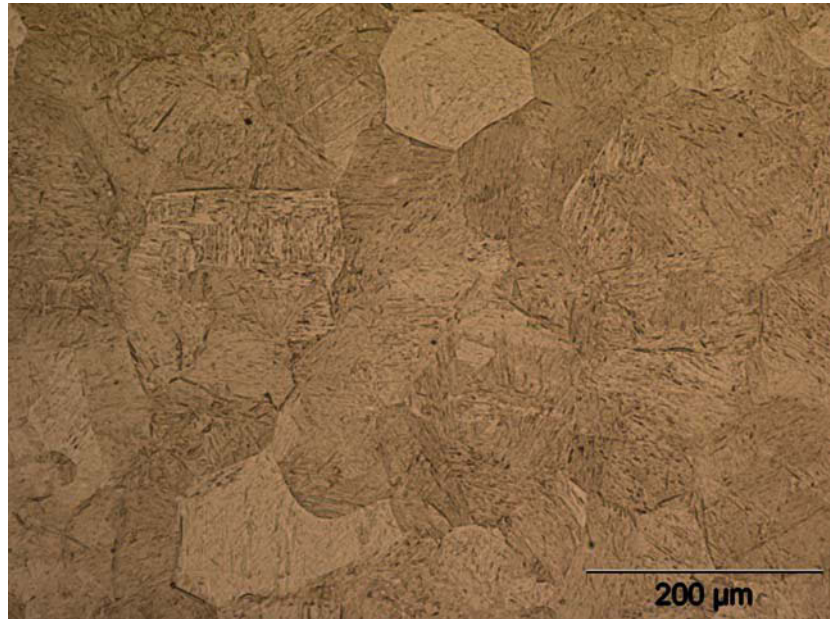


Abb. 6.3: Repräsentatives Gefügebild zeigt die ehemaligen Austenitkorngrenzen nach dem zusätzlichen Anlassen bei 200°C für 15 min und der Ätzung mit dem Viella-Ätzmittel

Die Auswertung der ehemaligen Austenitkorngröße erfolgte für die ASTM-Größe auf dem Lichtmikroskop Univar der Marke Reichert bei einer Vergrößerung von 100:1 nach dem Vergleichsverfahren (DIN EN ISO 643). Zusätzlich erfolgte die Bestimmung der mittleren Korngröße durch eine Bildanalyse mit Hilfe der Software „analySIS“ auf dem Lichtmikroskop Polyvar der Marke Reichert-Jung auf Basis des Linienschnittverfahrens. Zur Auswertung wurden ungefähr 200 Messungen herangezogen.

6.4 Härtemessung

Zur Härtemessung wurden die Proben nach der gewünschten Wärmebehandlung, wie bereits in Kapitel 6.3 (ohne die Wärmebehandlung bei 200°C für 15 min) beschrieben, eingebettet und eine ebene Oberfläche hergestellt.

Die Härte der Proben wurde nach Vickers mit einer Belastung von zirka 98 N gemessen. Die Härteprüfung wurde nach DIN EN ISO 6507 auf der Härteprüfmaschine M4C 025 G3M der Marke EMCO-Test durchgeführt. Die Härte wurde pro Dilatometerprobe an drei Punkten gemessen, und daraus wurde der Mittelwert gebildet.

6.5 TEM-Proben-Präparation und TEM-EDX-Gefügeuntersuchungen

Die wärmebehandelten Dilatometerproben wurden durch Drehen auf einen Durchmesser von 3 mm reduziert. Davon wurden mittels der Trennmaschine Brillant 221 der Marke ATM Scheiben mit einer Dicke von zirka 0,2 mm abgetrennt. Durch Schleifpapier mit unterschiedlicher Körnung (1200, 2400, 4000) wurden die TEM-Proben auf eine Dicke von zirka 0,1 mm geschliffen.

Zuletzt wurden die Proben elektrolytisch auf der Poliereinheit TenuPol-5 der Marke Struers bis zum Entstehen eines Loches poliert. Hierbei wurde der Elektrolyt A2 der Marke Struers bei einer angelegten Spannung von 26,6 V bei 10°C verwendet.

Die Gefügeuntersuchungen erfolgten auf dem TEM CM-12 der Marke Philips in Kombination mit der Energiedispersen Analyseeinheit (EDX) EDAX der Marke AMETEK. Die maximale Beschleunigungsspannung des TEM beträgt 120 kV. Mithilfe des EDX konnte die chemische Zusammensetzung des untersuchten Bereiches festgestellt werden.

6.5.1 TEM-Funktionsweise

Im TEM wird eine dünne Probe von einem gleichmäßigen Elektronenstrahl durchstrahlt. Die Betriebsspannung variiert je nach Modell zwischen 100 kV und 3 MV. Vom sogenannten Elektronengewehr wird ein Elektronenstrahl emittiert. Die Elektronen stehen beim Durchstrahlen der Probe mit der Materie in Wechselwirkung. Das bedeutet, dass sie durch die Atome elastisch und inelastisch gestreut werden können. Daher müssen die Proben sehr dünn sein und dürfen eine Dicke von 5-100 nm für Elektronen mit einer Energie von 100 keV nicht überschreiten. Die maximal durchstrahlbare Dicke ist von der Dichte, der chemischen Zusammensetzung und der erwünschten Auflösung abhängig. Die transmittierten und interferierenden Elektronen werden dann durch ein Linsensystem (3-8 Linsen) auf einer fluoreszierenden Oberfläche abgebildet. Abhängig von den verwendeten Linsen und Elektronenstrahlen ergeben sich unterschiedliche Modi. Hierbei handelt es sich zum einen um den Beugungsbildmodus und zum anderen um den Abbildungsmodus, wobei letzterer sich in Hell- und Dunkelfeldmethode unterteilt. Zuletzt kann das Bild mit Hilfe einer CCD-Kamera digital aufgenommen und gespeichert werden [65].

6.5.2 EDX-Funktionsweise

Hierbei werden die Atome durch einen Elektronenstrahl angeregt. Das heißt, dass die Elektronen der Atome in einen höheren instabilen Zustand angehoben werden. Fallen die Elektronen wieder in den stabilen, niedrigeren Zustand, wird die Energiedifferenz in Form einer für das Element charakteristischen, elektromagnetischen Strahlung abgegeben. Durch Halbleiterdetektoren kann die Energie eines einzelnen Röntgenquants gemessen werden und somit das Element identifiziert werden [66].

6.6 Atomsonde

6.6.1 Präparation der Atomsondenproben

Aus den wärmebehandelten Dilatometerproben wurden mit Hilfe der Präzisionsschneidemaschine Accutom-5 der Marke Struers aus der Mitte vierkantige Stäbchen mit einer Dimension von ungefähr 0,3 x 0,3 x 10 mm herausgetrennt.

Diese Stäbchen erhielten schließlich elektrolytisch in zwei Schritten einen Spitzenradius von ungefähr 50 nm. Im ersten Schritt wurde ein Hals erzeugt, der am Ende dieses Schrittes abgetrennt wurde und so eine noch nicht ideale Spitze zurückließ. Dies erfolgte mittels einer Lösung aus 85 % Essigsäure und 15 % Perchlorsäure die sich auf einer inerten Flüssigkeit namens „Galden“ befand. Die angelegte Spannung betrug 15 V. Im zweiten Schritt wurde die vorhandene Spitze mit Hilfe von 2 % Perchlorsäure in Butyoxylethanol und einer angelegten Spannung von 10 V nachgespitzt und gleichzeitig mikropoliert. Zuletzt wurden die Proben mit Isopropanol gereinigt.

6.6.2 Messungen der Atomsondenproben

Die Proben wurden im Hochvakuum ($<10^{-10}$ mbar) auf der Atomsonde IMAGO Leap-3000XHR unter teilweise verschiedenen Bedingungen gemessen. Diese und die zugehörigen Parameter sind in Tabelle 6.3 aufgelistet. Durch die Atomsonde können Ausscheidungen und Atomcluster analysiert werden. Die Auswertung erfolgte mit der Software „IVAS 3.6.0“.

Tab. 6.3: Auflistung der verwendeten Parameter bei der Messung der Atomsondenproben

Zustand	Ausgangszustand		Austenitisiert 1250°C	
	Nb	Nb + V	Nb	Nb + V
Legierungsvariante				
Laserenergie [nJ]	0,3	0,3	0,3	
Erhöhung der Spannung/Puls				0,15
Pulsfrequenz [kHz]	250	250	200	200
Messtemperatur [K]	30	30	30	70

Zustand	Vergütet 1250°C/510°C	Vergütet 1250°C/660°C		
	Nb + V	Referenz	Nb	Nb + V
Legierungsvariante				
Laserenergie [nJ]				
Erhöhung der Spannung/Puls	0,2	0,2	0,2	0,2
Pulsfrequenz [kHz]	200	200	200	200
Messtemperatur [K]	80	80	80	80

6.6.3 Funktion der Atomsonde

Die Atomsondenmessung kann im „Voltage-Mode“ oder im „Laser-Mode“ erfolgen.

6.6.3.1 „Voltage-Modus“

Durch das Anlegen einer Spannung im kV-Bereich und Spannungsimpulse erfolgt ein Verdampfen der einzelnen Atome an der Probenspitze, die einen Radius von maximal 50-100 nm aufweisen soll. Diese werden von einem Detektor wahrgenommen. Durch ein Flugzeit-Massenspektrometer und die Zuweisung des Massen-Ladungsträger-Verhältnisses kann der ehemalige Aufenthaltsort in x-, y- und z-Richtung sowie das Element identifiziert werden [67].

6.6.3.2 „Laser-Modus“

Eine alternative Methode, um das Feldverdampfen der Atome zu erreichen, ist der „Laser-Modus“. In diesem Modus wird anstelle des zusätzlichen Spannungsimpulses ein Laserimpuls über einen kurzen Zeitraum (100 ps - 10 ns) auf die Probenspitze abgegeben. Dabei erwärmt sich die Probe, wodurch ein kurzzeitiges Abdampfen eintritt. Die weitere Funktionsweise unterscheidet sich nicht von der im „Voltage-Modus“.

Die Vorteile dieses Modus sind, dass elektrisch schlecht leitende, sowie spröde Materialien aufgrund der geringeren mechanischen Belastung gemessen werden können. Von Nachteil ist die diffizilere Rückkonstruktion, aufgrund des vermehrten Auftretens von molekularen Ionen. Weiters ist aufgrund der höheren Proben Temperaturen eine Verfälschung der Ergebnisse durch die erhöhte Oberflächenflächendiffusion der Atome möglich [67-69].

6.7 Zugversuch

Die Zugversuche wurden nach der Norm DIN EN ISO 6892-1 Meth. B auf der Materialprüfmaschine Z250 der Marke Zwick bei Raumtemperatur mit einem Keilschraubprobenhalter und Makro-Dehnungsaufnehmer durchgeführt. Die Probenform der Zugproben war nach Form A 10 x 50 mm. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 40 MPa/s und wurde während der gesamten Messung nicht verändert. Die per Zugversuch untersuchten Zustände sind in Tabelle 6.4 ersichtlich.

Tab. 6.4: Überblick über die per Zugversuch untersuchten Zustände

	Ausgangszustand	Austenitisiert 1250°C	Vergütet 1250°C/660°C
42CrMo4			X
42CrMo4 + Nb			X
42CrMo4 + Nb + V			X

7 Ergebnisse

7.1 Einfluss des Mikrolegierens auf das Umwandlungsverhalten – ZTU-Schaubild

Abbildung 7.1 zeigt das ZTU-Schaubild des Vergütungsstahles 42CrMo4 nach dem Austenitisieren bei 1250°C für 3 s. Die Bainitnase tritt zum ersten Mal nach ungefähr 900 s auf. Ferrit bildet sich nach zirka 1000 s, und Perlit entsteht nach zirka 1800 s zum ersten Mal.

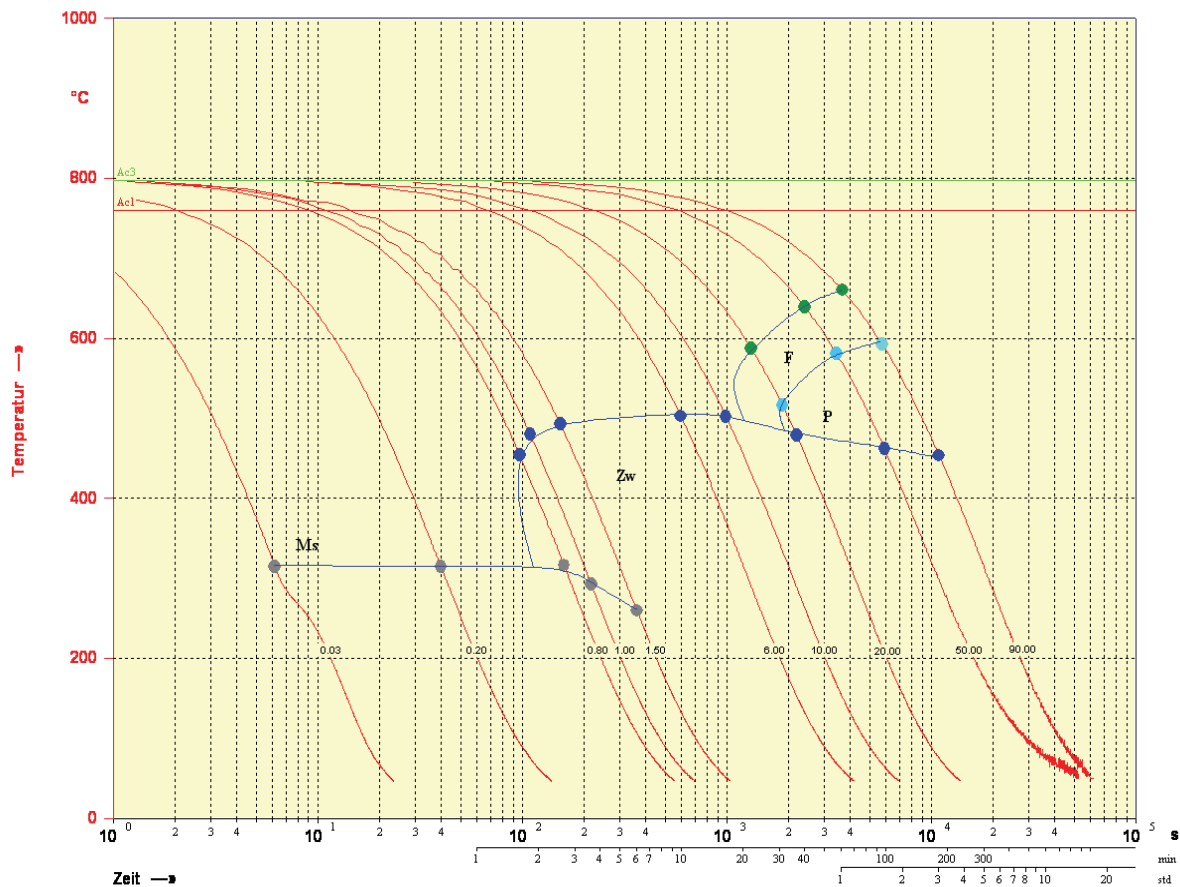


Abb. 7.1: ZTU-Schaubild des Vergütungsstahls 42CrMo4

Vergleichsweise zeigt Abbildung 7.2 das ZTU-Schaubild des Vergütungsstahles 42CrMo4 mit den Mikrolegierungselementen Nb und V nach dem Austenitisieren bei 1250°C für 3 s. Die Bainitnase tritt hierbei zum ersten Mal nach ungefähr 1500 s auf. Ferrit bildet sich nach zirka 2000 s, und Perlit entsteht nach zirka 4300 s zum ersten Mal.

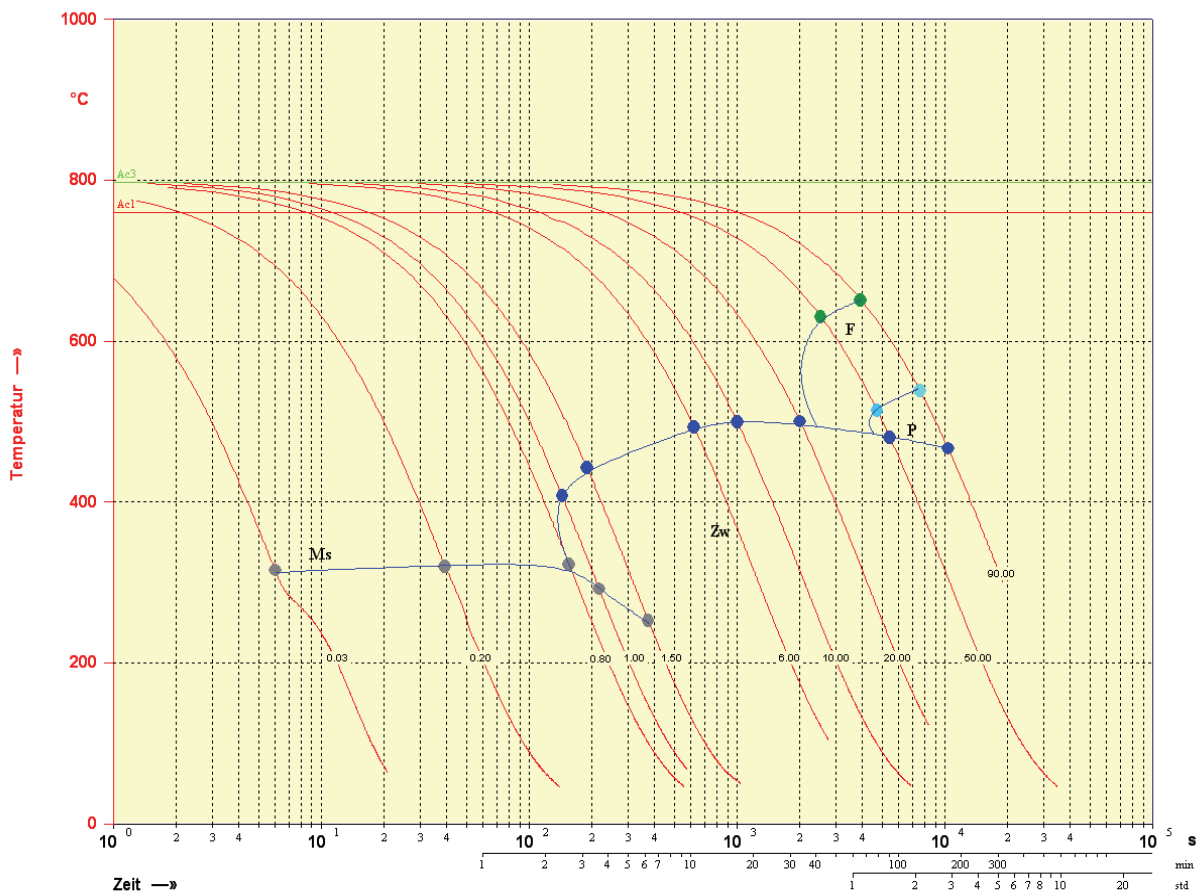


Abb. 7.2: ZTU-Schaubild des Vergütungsstahles 42CrMo4 mit den Mikrolegierungselementen Nb und V

In beiden ZTU-Schaubildern kommt es nach dem Erreichen der Bainitnase zur Absenkung der Martensit-Starttemperatur und mit dem erstmaligen Ausbilden von Ferrit zum Absinken der Ferrit-Bainit-Phasenumwandlungstemperatur.

Im Vergleich zwischen den beiden Schaubildern hat das Mikrolegieren weder einen Einfluss auf die Martensit-Starttemperatur noch auf die ermittelten A_{c3} - und A_{c1} -Temperaturen. Allerdings ist eindeutig ersichtlich, dass sich die Bainit-, die Ferrit- und Perlitnase zu längeren Zeiten verschieben. Dieser Effekt ist bei den beiden Letztgenannten stärker ausgeprägt. Weiters finden die Umwandlungen bei niedrigeren Temperaturen statt.

Somit entspricht das Ergebnis, jenem aus der Literatur für nicht umgeformte mikrolegierte Stähle [41,42].

Weiters wird hierbei festgestellt, dass sich beim Abschrecken mit einer $t_{8/5}$ -Zeit von 2 s sowohl beim Referenzstahl als auch bei den mikrolegierten Varianten ein martensitisches Gefüge einstellt. Daher kann die $t_{8/5}$ -Zeit nach dem Austenitisieren mit 2 s festgelegt werden. Dieser Wert entspricht jenem des Industrieprozesses.

7.2 Einfluss der Heizrate auf das austenitisierte Gefüge

Um den Einfluss der unterschiedlichen Zeit, in der die Austenitisierung erreicht wird, auf das austenitisierte Gefüge zu untersuchen, wurden die Proben nach dem Austenitisieren bei 1250°C abgeschreckt. Vorangegangen wurden die Proben mit zwei unterschiedlichen Heizraten, 7,67 K/s und 15,34 K/s, auf die Austenitisierungstemperatur gebracht.

Tab. 7.1: Ehemalige Austenitkorngröße in Abhängigkeit der Heizraten auf Austenitisierungstemperatur

Heizrate [K/s]	Austenitkorngröße nach Vergüten bei 1250°C/200°C					
	42CrMo4		42CrMo4 mit Nb		42CrMo4 mit Nb, V	
	[ASTM]	[μm]	[ASTM]	[μm]	[ASTM]	[μm]
15,34	3	125 \pm 50	3	113 \pm 46	4	103 \pm 48
7,67	3	118 \pm 53	3	109 \pm 54	4	108 \pm 51

Tab. 7.2: Härte in Abhängigkeit der Heizrate auf Austenitisierungstemperatur

Heizrate [K/s]	HV10 nach Austenitisieren bei 1250°C		
	42CrMo4	42CrMo4 mit Nb	42CrMo4 mit Nb, V
15,34	644 \pm 8,1	678 \pm 2,6	658 \pm 4,9
7,67	639 \pm 2,6	681 \pm 4,2	662 \pm 5,7

Tab. 7.3: Härte nach dem Vergüten bei 1250°C / 660°C in Abhängigkeit der Heizrate

Heizrate [K/s]	HV10 nach dem Vergüten bei 1250°C / 660°C		
	42CrMo4	42CrMo4 mit Nb	42CrMo4 mit Nb, V
15,34	383 \pm 1,8	421 \pm 1,7	443 \pm 5,5
7,67	383 \pm 2,7	422 \pm 3,4	442 \pm 7,4

Tabelle 7.1 listet die ehemalige Austenitkorngröße nach dem Vergüten bei 1250°C/200°C in Abhängigkeit von den beiden unterschiedlichen Heizraten, 7,67 K/s und 15,34 K/s, und der Legierungsvarianten auf. Das Anlassen auf 200°C erfolgte nur, um die ehemaligen Austenitkorn Grenzen besser sichtbar zu machen. Es kommt also durch das Anlassen bei 200°C zu keiner Änderung der ehemaligen Austenitkorn Grenzen. Daher entspricht der in Tabelle 7.1 ausgewertete Zustand dem des Gehärteten. Die Korngröße innerhalb einer Legierungsvariante zeigt nach dem Vergleichsverfahren keinen Unterschied durch eine Änderung der Heizrate von 15,34 K/s auf 7,67 K/s. Die Korngrößen des Referenzstahles und der Nb-Variante bleiben unverändert auf dem Wert 3 und die der NbV-Variante auf dem Wert 4. Ebenfalls kommt es bei der Messung des arithmetischen Korngrößendurchmessers zu keiner signifikanten Abweichung durch eine Variation der Heizrate. So ändert sich die Korngröße des Referenzstahles von 125 μm auf 118 μm , der mit Nb

mikrolegierten Variante von 113 μm auf 109 μm und die der mit Nb und V mikrolegierten Variante steigt sogar von 103 μm auf 108 μm an.

Tabelle 7.2 zeigt die gemessene Härte nach dem Austenitisieren bei 1250°C in Abhängigkeit von den Legierungsvarianten und der Heizrate. Wie die Korngröße zeigt die Härte nach Vickers keine Unterschiede durch eine geänderte Aufheizgeschwindigkeit. Auffällig ist, dass die Härte des standardisierten Stahles (640 HV10) bereits unter den Härtewerten der mikrolegierten Varianten (660 bzw. 680 HV10) liegt.

Tabelle 7.3 gibt die gemessene Härte nach dem Austenitisieren auf 1250°C und dem Anlassen auf 660°C in Abhängigkeit von den Legierungsvarianten und der Heizrate an. Die Anlasstemperatur wurde mit einer Heizrate von 6,83 K/s erreicht und die folgende Abkühlung erfolgte nach einer Haltezeit von 2 s mit einer $t_{8/5}$ -Zeit von 100 s. Die Härte innerhalb derselben Legierungsvariante zeigt wie die Austenitkorngröße keine Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit. Die Härte der NbV-Variante liegt nun bei 442 HV10, die Nb-Variante besitzt eine Härte von 422 HV10 und der Referenzstahl weist mit 383 HV10 einen signifikant niedrigeren Härtewert als die mikrolegierten Varianten auf.

Da die Heizrate auf die Austenitisierungstemperatur keinen Einfluss auf das austenitisierte Gefüge aufweist, wurden alle Proben der folgenden Versuche mit einer Heizrate von 7,67 K/s auf die Austenitisierungstemperatur erhitzt.

7.3 Einfluss der Austenitisierungstemperatur auf die Härte

Abbildung 7.3 zeigt die Änderung der Härte HV10 in Abhängigkeit von der Austenitisierungstemperatur. Die Untersuchung wurde für den Vergütungsstahl 42CrMo4 (schwarz) und die mikrolegierte NbV-Variante (blau) des Vergütungsstahles durchgeführt.

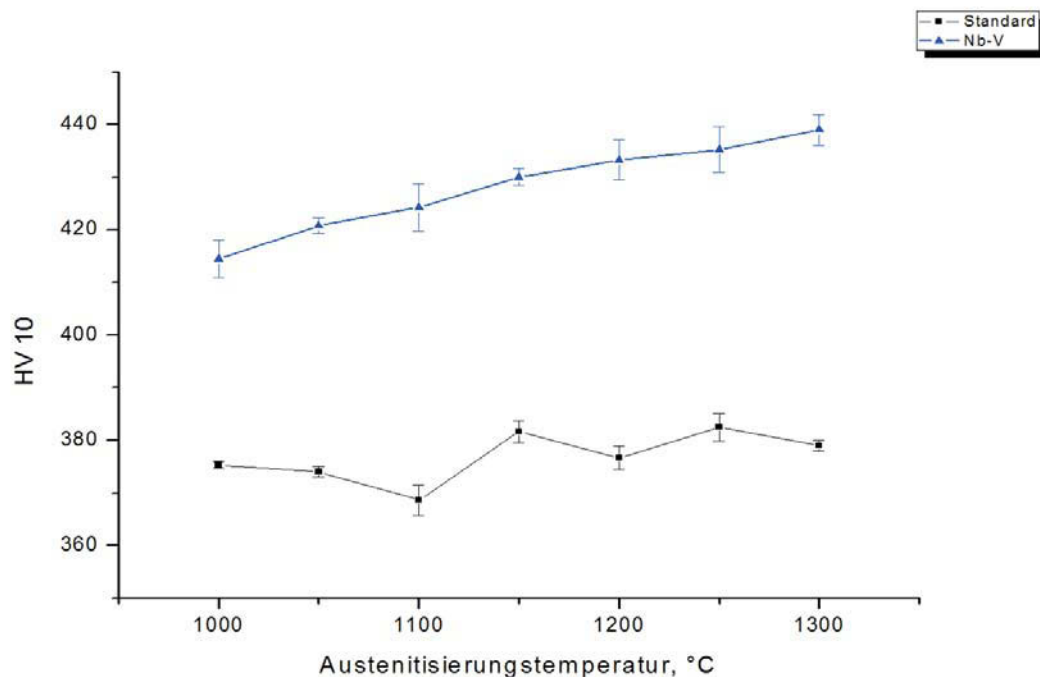


Abb. 7.3: Härte der Basislegierungsvariante und der NbV-Variante in Abhängigkeit von der Austenitisierungstemperatur und dem gefolgtm Anlassen auf 660°C

Es ergibt sich zwischen einer $T_{\text{aust}} = 1000^{\circ}\text{C}$ und $T_{\text{aust}} = 1300^{\circ}\text{C}$ eine geringe Differenz von ungefähr 4 HV10 beim Referenzstahl. Dieser Unterschied beträgt zirka 1% und ist, wie der gesamte Härteverlauf des Referenzstahles, durch einen Messfehler erklärbar. Somit zeigt der Standard-Vergütungsstahl keine signifikante Änderung der Härte mit variabler Austenitisierungstemperatur. Die Härte kann daher in diesem Temperaturbereich als unabhängig von der Austenitisierungs-temperatur angesehen werden. Im Gegensatz dazu steigt die Härte der mikrolegierten Variante nahezu linear von 415 HV10 auf 439 HV10 mit erhöhter Austenitisierungstemperatur. Weiters ist die Differenz der Härte bei gleicher Austenitisierungstemperatur zwischen dem Standard-Vergütungsstahl und der mikrolegierten Variante auffällig. Aufgrund der Zielsetzung, die höchstmöglichen mechanischen Eigenschaften zu erreichen, wurde nach diesem Ergebnis die maximal mögliche Austenitisierungstemperatur des industriellen Verfahrens gewählt. Diese Begrenzung liegt bei 1250°C.

7.4 Einfluss der Anlasstemperatur auf die Härte

Abbildung 7.4 zeigt den Härteverlauf der unterschiedlichen Legierungsvarianten nach dem Vergüten in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur. Die Austenitisierungstemperatur von 1250°C wurde mit einer Heizrate von 7,67 K/s erreicht, wobei die Haltezeit auf Austenitisierungstemperatur 3 s betrug. Zum Anlassen wurde die Zieltemperatur mit einer Heizrate von 6,83 K/s erreicht und die folgende Abkühlung erfolgte nach einer Haltezeit von 2 s mit einer $t_{8/5}$ -Zeit von 100 s. Die Basislegierungsvariante ist schwarz, die mit Nb mikrolegierte Variante rot und der mit Nb und V multimikrolegierte Stahl blau dargestellt.

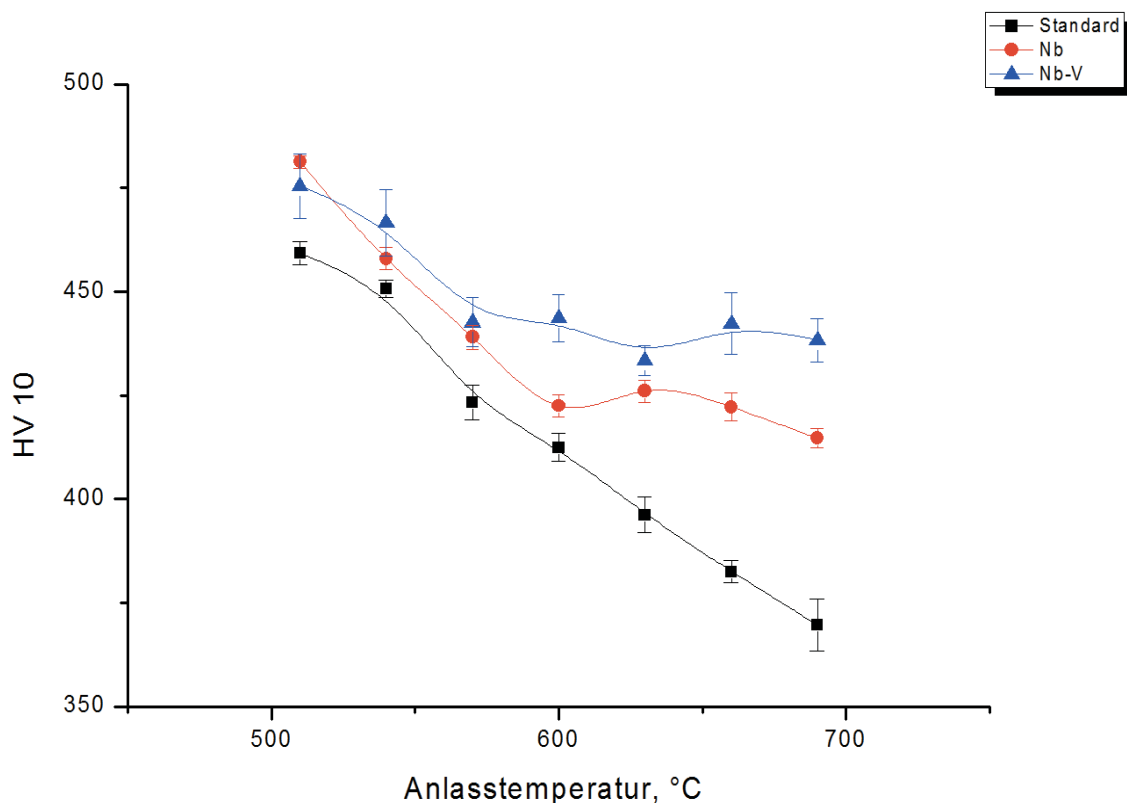


Abb. 7.4: Härte der drei Legierungsvarianten in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur nach dem Austenitisieren bei 1250°C

Schon zu Beginn der Kurve, bei einer Anlasstemperatur von 510°C, besitzen die beiden mikrolegierten Varianten eine höhere Härte als der standardisierte Vergütungsstahl. Mit Erreichen einer Anlasstemperatur von 600°C ist bei den beiden Versuchslegierungen, obwohl die Basisvariante konstant an Härte verliert, ein lokales Plateau zu erkennen. Weiters besitzt der mit Nb und V mikrolegierte Stahl ab einer Anlasstemperatur von zirka 600°C mit 444 HV10 eine höhere Härte als die mit Nb mikrolegierte Variante, welche eine Härte von 423 HV10 hat. Die

Basislegierungsvariante besitzt nach dem Anlassen auf 600°C eine Härte von 412 HV10. Bei einem Anlassen auf 660°C ergibt sich zwischen dem standardisierten und dem mit Nb und V mikrolegierten Vergütungsstahl eine Differenz von zirka 60 HV10. Dies sollte nach DIN EN ISO 18265 einer Differenz in der Festigkeit von etwa 200 MPa entsprechen.

7.5 Gefügeänderungen während des Kurzzeitvergütens

Mit Hilfe der weiterführenden Lichtmikroskop-, TEM- und ATP-Untersuchungen über die Gefügeänderungen während des Kurzzeitvergütens wurde versucht die Ursache für das entstandene Härteplateau zu klären. Das Material wurde hinsichtlich der folgenden drei Möglichkeiten untersucht:

- Korngröße des ehemaligen Austenitkorns
- Martensitstruktur
- Clusterbildung/Ausscheidungsverhalten während des Anlassens

Wie bereits in Tabelle 7.1 ersichtlich, zeigt die Korngröße des ehemaligen Austenits keine signifikante Differenz zwischen den Legierungsvarianten. Dennoch ist die Korngröße (in μm) von der NbV-Variante bis zur Basisvariante aufsteigend. Dies trägt zum Härteunterschied zwischen den Materialien bis zu einer Anlasstemperatur von zirka 570°C bei. Darüber treten andere Mechanismen auf und die Varianten weisen daher ab dieser Anlasstemperatur eine unterschiedliche Härteanlasskurve auf.

7.5.1 Martensitstruktur

Aufgrund eines C-Gehaltes von 0,43 m.% und des damit einhergehenden Mischmartensits, welcher aus Latten- und Plattenmartensit besteht, könnte auch eine Verschiebung des Martensitverhältnisses durch das Mikrolegieren eine Rolle bezüglich der Härte spielen. Lattenmartensit zeigt, da die elastischen Spannungen besser abgebaut werden können, im Vergleich zum Plattenmartensit eine deutlich bessere Verformbarkeit.

Laut Literatur [13] entsteht der Lattenmartensit bei höheren Temperaturen als der Plattenmartensit. Sollte es zu einer Verschiebung dieses Verhältnisses kommen, müsste es zu einer Abweichung im Verlauf der unterschiedlichen Dilatometerkurve kommen. Abbildung 7.5 zeigt drei Dilatometerkurven. Die Basislegierungsvariante ist schwarz, die mit Nb mikrolegierte Variante ist rot und die mit Nb und V mikrolegierte Variante ist blau abgebildet. Alle drei Kurven weisen einen ähnlichen Verlauf auf, und

die Martensitbildung setzt ungefähr bei derselben Temperatur (zirka 300°C) ein. Da keine Abweichung im Verlauf der Dilatometerkurve feststellbar ist, kann eine signifikante Änderung des Latten-/Plattenmartensit-Verhältnisses ausgeschlossen werden.

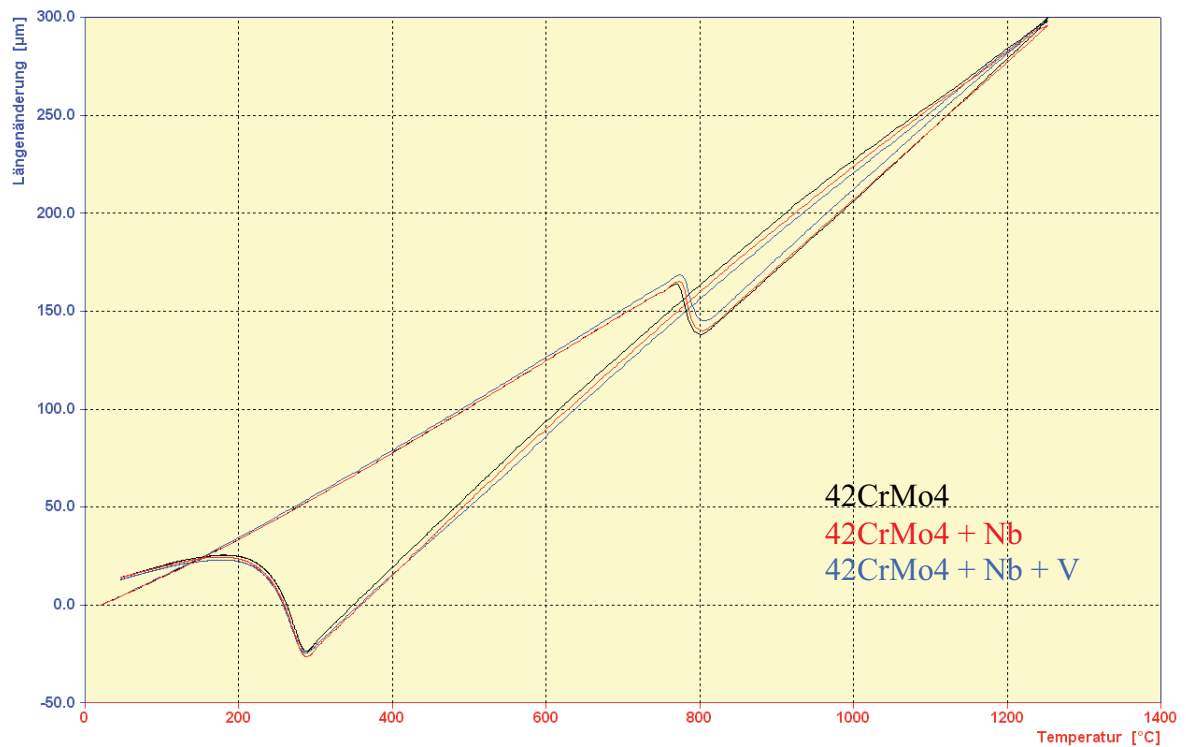


Abb. 7.5: Längenänderung der Dilatometerproben in Abhängigkeit von der Temperatur

7.5.2 Ausscheidungsverhalten während des Anlassens

7.5.2.1 TEM-Untersuchungen am Ausgangsmaterial 42CrMo4

Abbildung 7.6 a) zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme des Vergütungsstahles im durch den vorangegangenen Schmiedeprozess stark verformten Ausgangszustand. Bei den dunklen Bereichen (mit Pfeilen markiert) handelt es sich um Ausscheidungen. In Abbildung 7.6 b) ist eine repräsentative EDX-Analyse einer markierten Ausscheidung dargestellt. Das Spektrum zeigt mehrere Peaks von Eisen und einen Peak von Kupfer. Obwohl der Gesamtgehalt des Kupfers nur bei 0,016 m.% liegt, zeigt die EDX-Analyse außer der Anwesenheit von Eisen die von Kupfer. Hierbei ist zu beachten, dass es sich nicht um das Kupfer im Material handelt, sondern um jenes, welches sich im Probenhalter befindet und somit zu einer Verfälschung der Messung bezüglich des Kupfers führt. Weiters kann C durch das EDX nicht nachgewiesen werden. Somit handelt es sich bei den Ausscheidungen um Eisenkarbide.

In Abbildung 7.6 a) weisen die Ausscheidungen eine längsgezogene, lattenförmige Form auf. Dies ist über die gesamte Probe die vorherrschende Ausscheidungsgeometrie. Weiters ist ersichtlich, dass die Eisenkarbide große Unterschiede in der Größe aufweisen. Die Länge der Ausscheidungen variiert von 100 nm bis zu 1 μm .

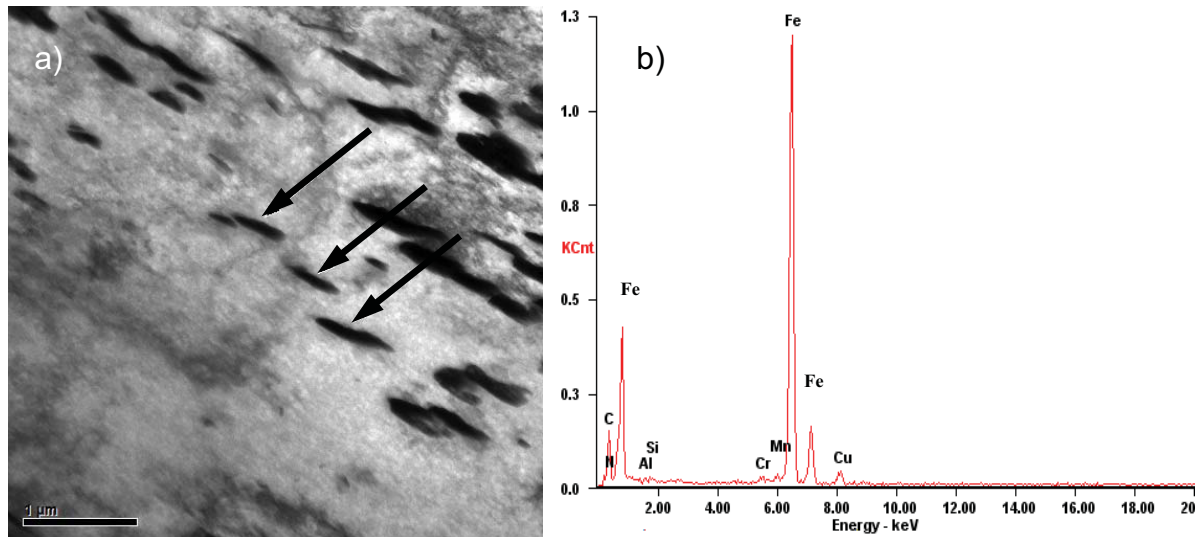


Abb. 7.6: a) TEM-Hellfeldaufnahme des Vergütungsstahles 42CrMo4 im Ausgangszustand mit lamellaren Eisenkarbiden; b) Repräsentative EDX-Analyse der in a) mit einem Pfeil markierten Ausscheidungen

7.5.2.2 TEM-Untersuchungen am vergüteten Zustand des 42CrMo4

Abbildung 7.7 zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme nach dem Austenitisieren bei 1250°C und Anlassen auf 660°C. Es zeigt sich, dass die Anzahl der Ausscheidungen im Vergleich zum Ausgangszustand deutlich zunimmt. Hierbei handelt es sich um Eisenkarbide, die sich durch das Anlassen bilden. Durch das Anlassen sammeln sich mit steigender Temperatur C-Atome an vorhandenen Fehlstellen (z.B.: Korngrenzen, Lattengrenzen). Im Anschluss scheiden sich ϵ -Karbide und schließlich Fe_3C -Partikel aus. Weiters formen sich die Eisenkarbide laut Literatur [13] in der dritten Anlassenstufe (200-350°C) ein. Diese Geometrieänderung ist bei einem Vergleich zwischen den Ausscheidungen in Abbildung 7.6 und Abbildung 7.8 augenscheinlich. Abbildung 7.7 zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme nach dem Härten bei 1250°C und Anlassen auf 510°C. In diesem Fall ist die Globularisierung der Eisenkarbide noch nicht so ausgeprägt wie in Abbildung 7.8, und die Geometrie der Ausscheidungen ist noch lamellarer.

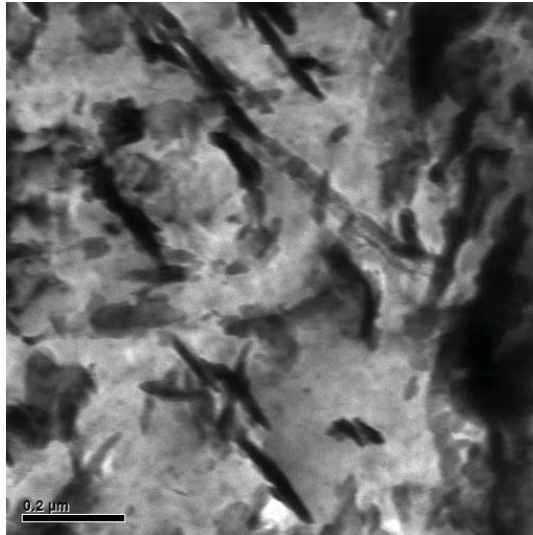


Abb. 7.7: TEM-Hellfeldaufnahme des Vergütungsstahles nach dem Austenitisieren bei 1250°C und Anlassen auf 510°C

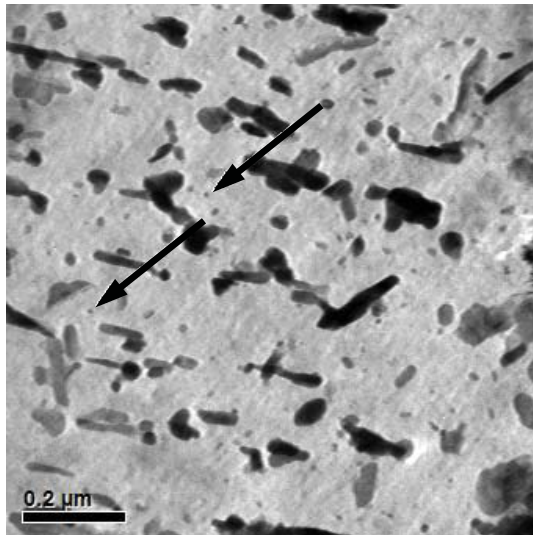


Abb. 7.8: TEM-Hellfeldaufnahme des Vergütungsstahles nach dem Austenitisieren bei 1250°C und Anlassen auf 660°C

Nach dem Vergüten existieren weiterhin Ausscheidungen, die eine Größe von zirka 1 µm besitzen. In Abbildung 7.8 sind mit Pfeilen Ausscheidungen markiert, die dennoch deutlich kleiner sind. Diese sind während des Vergütungsprozesses entstanden. Die chemische Zusammensetzung dieser Ausscheidungen konnte aufgrund der geringen Größe nicht festgestellt werden. Lag die untere Grenze der Ausscheidungen im Ausgangszustand bei zirka 100 nm, findet man nun Ausscheidungen die wenige nm messen.

7.5.2.3 TEM-Untersuchungen am Ausgangsmaterial 42CrMo4 mit dem Mikrolegierungselement Nb

Um die Löslichkeit des Mikrolegierungselements im Vergütungsstahl zu analysieren, wurden die Proben vor und nach dem Austenitisieren im TEM untersucht.

Die Abbildungen 7.9 a) und b) zeigen jeweils eine TEM-Hellfeldaufnahme des Vergütungsstahles mit dem Mikrolegierungselement Nb im Ausgangszustand, wobei das Gefüge durch das Schmieden stark verformt wurde. Bei den dunklen Bereichen handelt es sich um Eisenkarbide. In Abbildung 7.9 b) sind kugelförmige Ausscheidungen zu sehen. Diese sind mit Pfeilen markiert. Abbildung 7.9 c) zeigt eine dazugehörige EDX-Analyse dieser Ausscheidungen. Aufgrund des Nb und Ti-Peaks handelt es sich hierbei um TiNb-Ausscheidungen.

Der Gesamteindruck der Probe unterscheidet sich im Vergleich zum Standard-Vergütungsstahl bezüglich der Ausscheidungsgröße und -anzahl nicht signifikant. Wie bereits erwähnt, konnten nun allerdings mit Hilfe von EDX-Messungen Ausscheidungen, die Nb enthalten, nachgewiesen werden. Auffällig ist, dass die Ausscheidungen aus den beiden Mikrolegierungselementen Ti und Nb bestehen. Bei dem gefundenen Ti dürfte es sich um eine herstellungsbedingte Verunreinigung im Stahl handeln. Ti besitzt eine geringere Löslichkeit als Nb und bildet somit den Keim, an dem sich dann Nb anlagert. Ob es sich um einen schalenartigen Aufbau, wie Shanmugan et al. [54] bei ihren Untersuchungen feststellten, handelt, kann mit Hilfe der verwendeten Methodik nicht festgestellt werden. Der Durchmesser dieser Ausscheidungen schwankt zwischen zirka 100 nm und 250 nm.

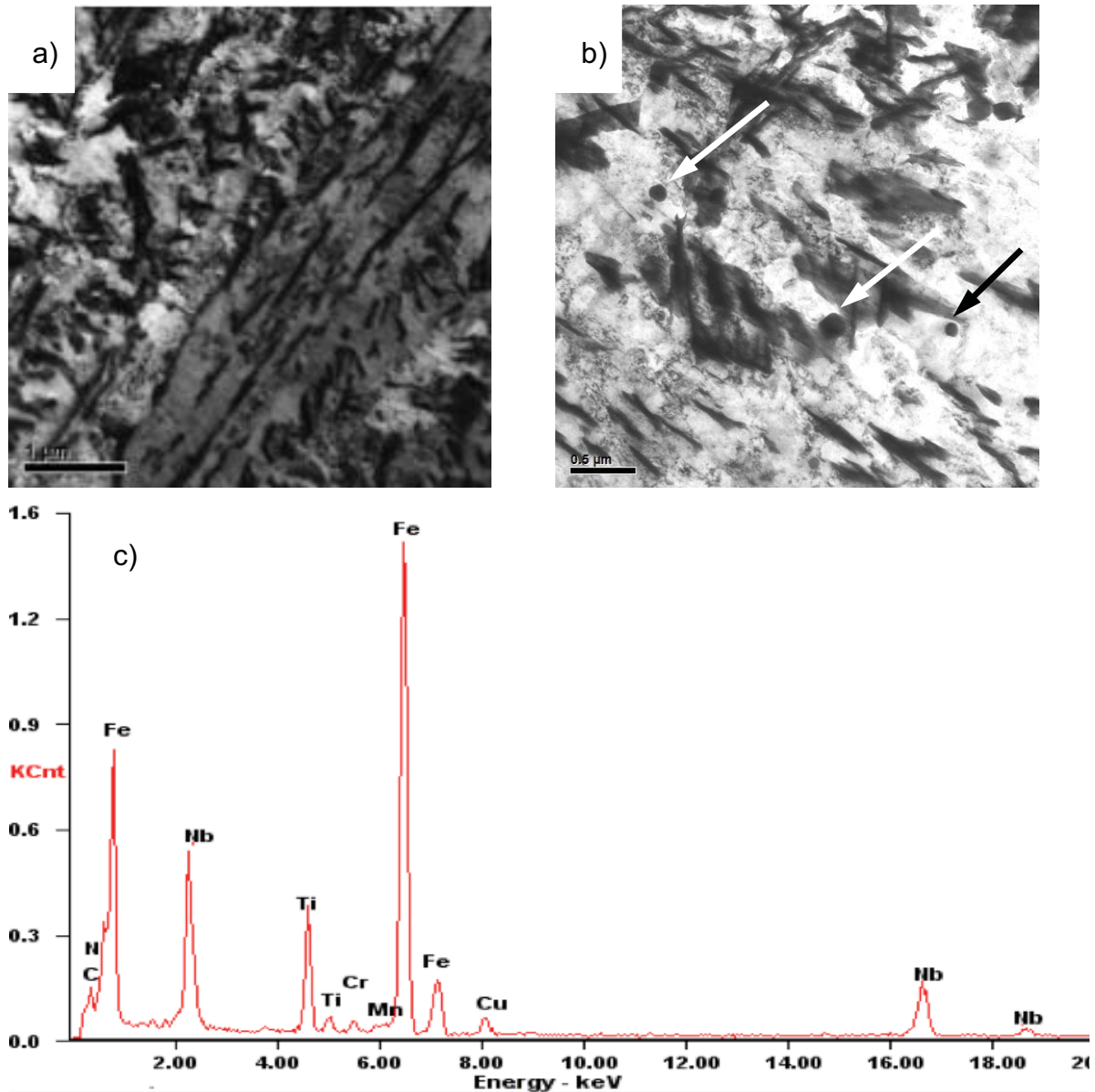


Abb. 7.9: a) TEM-Übersichts-Hellfeldaufnahme des mit Nb mikrolegierten Vergütungsstahles im Ausgangszustand; b) TEM-Hellfeldaufnahme des mit Nb mikrolegierten Vergütungsstahles im Ausgangszustand mit globularen TiNb-Ausscheidungen; c) Repräsentative EDX-Analyse der in b) abgebildeten TiNb-Ausscheidungen

7.5.2.4 TEM-Untersuchungen am austenitisierten Zustand des 42CrMo4 mit dem Mikrolegierungselement Nb

Nach dem Kurzzeitaustenitisieren bei 1250°C, welches das Auflösen des Nb bezweckt, wurden erneut Proben vom Material entnommen und im TEM untersucht. Die Abbildungen 7.10 a) und b) zeigen eine TEM-Hellfeldaufnahme des mit Nb mikrolegierten, austenitisierten Materials. Das Gefüge ist hierbei martensitisch. In Abbildung 7.10 a) sind globulare, nicht aufgelöste Ausscheidungen mit einer Größe von ungefähr 100 nm mit Pfeilen markiert. Abbildung 7.10 c) zeigt eine dazugehörige EDX-Analyse der in Abbildung 7.10 a) markierten Ausscheidungen. Mittels der EDX-Analyse konnten die Teilchen als TiNb-Ausscheidungen identifiziert werden.

In Abbildung 7.10 b) ist eine unbelegte Korngrenze ersichtlich. Dies zeigt, dass die Nb-Ausscheidungen die Korngrenzen nicht stark am Wachstum behindern. Dies erklärt wieso die Korngröße des ehemaligen Austenits keine signifikante Differenz zwischen den Legierungsvarianten (Tabelle 7.1) aufweist.

Zwar haben sich die gefundenen Nb-Ausscheidungen im Vergleich zum Ausgangszustand verkleinert und bewegen sich nun in einem Größenbereich von zirka 50 nm bis 200 nm, dennoch sind immer noch Ti-Nb-Ausscheidungen vorhanden.

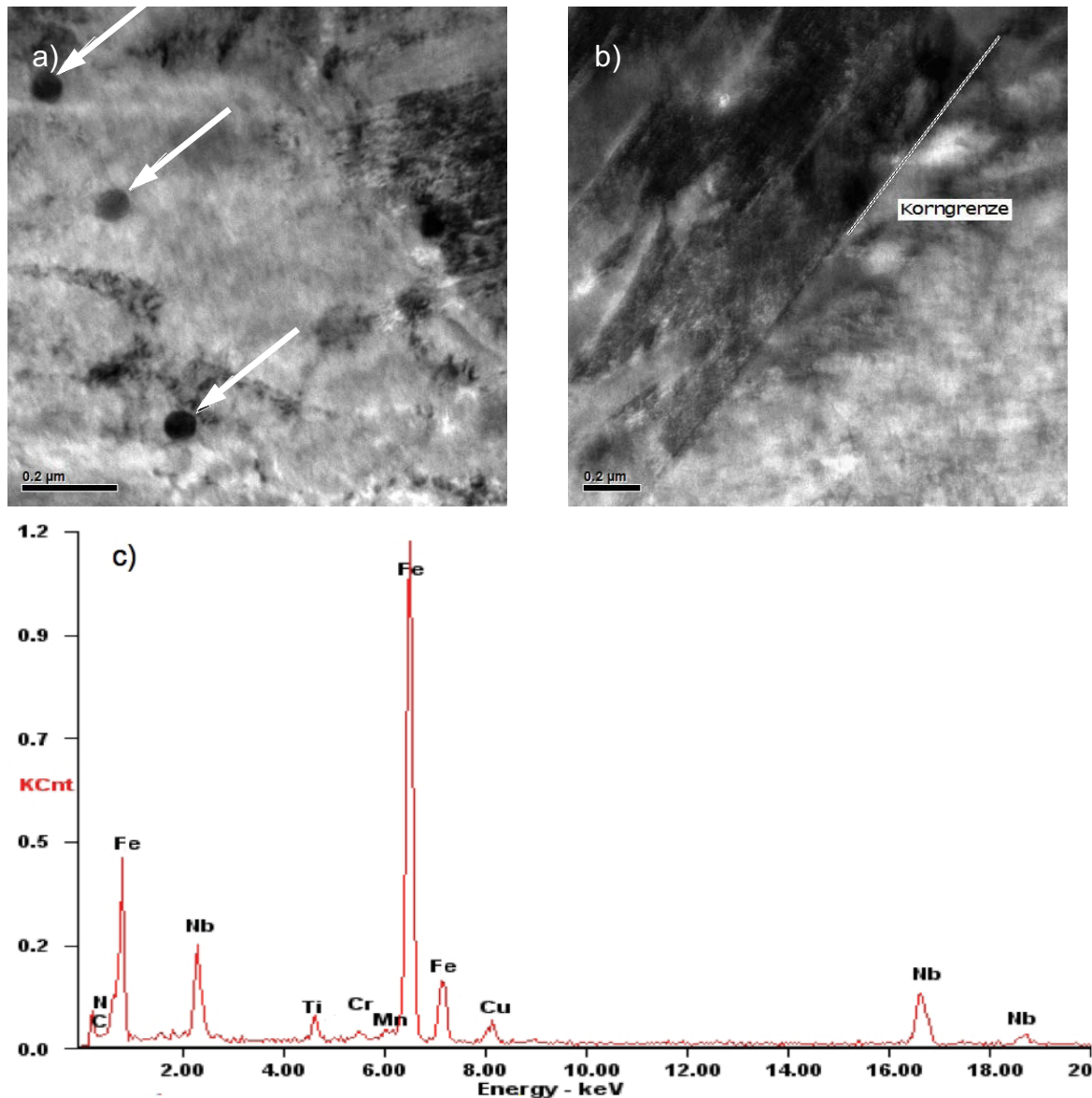


Abb. 7.10: TEM-Hellfeldaufnahme des mit Nb mikrolegierten Vergütungsstahls nach dem Austenitisieren bei 1250°C a) mit globulären, unaufgelösten TiNb-Ausscheidungen, b) mit einer unbelegten Korngrenze; c) Repräsentative EDX-Analyse der in a) abgebildeten TiNb-Ausscheidungen

7.5.2.5 TEM-Untersuchungen am vergüteten Zustand des 42CrMo4 mit dem Mikrolegierungselement Nb

Zum Abschluss wurde das Material nach dem Härten bei 1250°C und Anlassen auf 510°C bzw. 660°C untersucht.

Die Abbildungen 7.11 und 7.12 zeigen TEM-Hellfeldaufnahmen nach dem Anlassen auf 510°C bzw. auf 660°C. Bei dem Gefüge handelt es sich um angelassenen Martensit. Durch das Anlassen bildet sich eine Vielzahl an neuen lamellaren und globularen Ausscheidungen, wobei es sich hierbei auch um geschnittene lamellare Karbide handeln kann. Mittels EDX-Analyse, welche hier nicht gezeigt werden, wurden diese Teilchen als Eisenkarbide identifiziert.

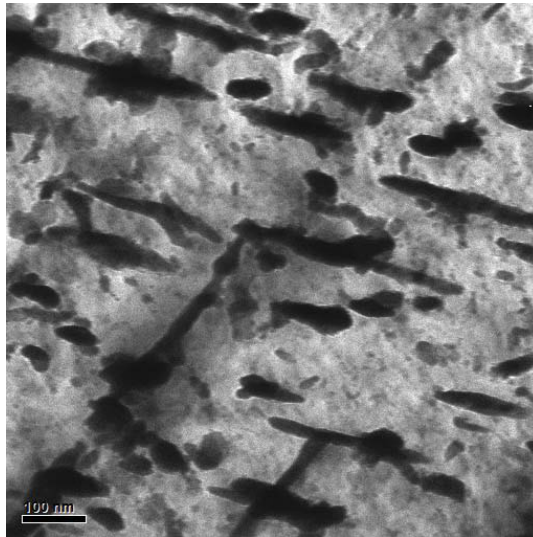


Abb. 7.11: TEM-Hellfeldaufnahmen der Nb-Variante nach dem Austenitisieren bei 1250°C und Anlassen auf 510°C

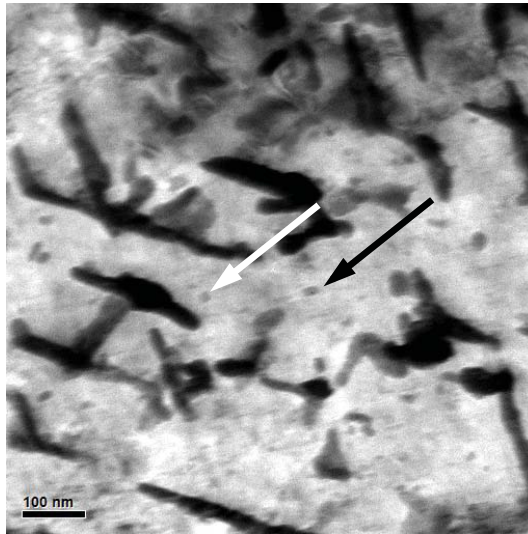


Abb. 7.12: TEM-Hellfeldaufnahmen der Nb-Variante nach dem Austenitisieren bei 1250°C und Anlassen auf 660°C

In den Abbildungen 7.11 und 7.12 besitzen die Ausscheidungen eine ähnliche Geometrie und Größenverteilung. Weiters sind in beiden Proben keine zu den bereits vor dem Anlassen vorhandenen Nb-Ausscheidungen, in der gleichen Größenordnung, durch das Anlassen hinzugekommen.

Somit sind bei einer Anlasstemperatur von 510°C und 660°C keine Unterschiede bezüglich der Ausscheidungen ersichtlich, obwohl aufgrund der Härteanlasskurve anzunehmen wäre, dass es beim Anlassen ab einer Temperatur von ungefähr 550°C zu einer Ausscheidungshärtung durch das zulegierte Nb kommt.

In beiden Abbildungen sind jedoch auch Teilchen zu erkennen (in Abbildung 7.12 mit Pfeilen markiert), welche in ihrer Größe deutlich kleiner sind. Ihre Größe beträgt nur wenige Nanometer. Ob es sich dabei um Nb-Ausscheidungen handelt, kann mit Hilfe von EDX-Messungen aufgrund der kleinen Größe nicht mehr aufgelöst werden.

7.5.2.6 TEM-Untersuchungen am Ausgangsmaterial 42CrMo4 mit den Mikrolegierungselementen Nb und V

Abbildung 7.13 a) zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme des Ausgangszustandes. Hierbei sind Ausscheidungen (mit Pfeilen markiert) ersichtlich. Abbildung 7.13 b) zeigt eine zu diesen Ausscheidungen repräsentative EDX-Analyse. Zu beachten ist, dass der V-Peak ($V K_{\alpha}$) bei zirka 5 keV sich mit dem zweiten Ti-Peak ($Ti K_{\beta}$) überlagert. In diesem Fall wurde der Peak dem V zugeordnet. In Abbildung 7.9 c) wurde der Peak aufgrund der geringen V-Konzentration im Material dem Ti zugeordnet. Das Verhältnis zwischen der Höhe des V-Peaks und des Ti-Peaks ($Ti K_{\alpha}$ und $Ti K_{\beta}$) in Abbildung 7.13 b) ist größer als jenes der äquivalenten Ti-Peaks ($Ti K_{\alpha}$ und $Ti K_{\beta}$) in Abbildung 7.9 c). Folglich handelt es sich in Abbildung 7.13 b) um eine Addition des $V K_{\alpha}$ - und des $Ti K_{\beta}$ -Peaks, und der Peak kann in diesem Fall als V-Nachweis gewertet werden.

Somit können die globularen Ausscheidungen in Abbildung 7.13 a) als TiNbV-Ausscheidungen identifiziert werden.

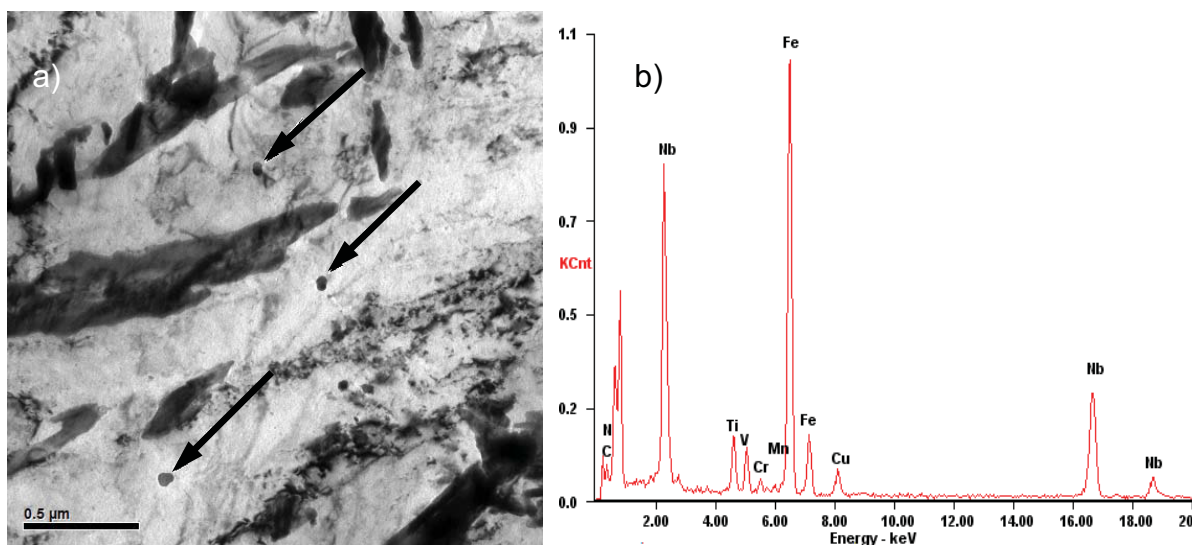


Abb. 7.13: a) TEM-Hellfeldaufnahme der NbV-Variante im Ausgangszustand mit globularen TiNbV-Ausscheidungen; b) Repräsentative EDX-Analyse der in a) abgebildeten TiNbV-Ausscheidungen

7.5.2.7 TEM-Untersuchungen am austenitisierten Zustand des 42CrMo4 mit den Mikrolegierungselementen Nb und V

Die Abbildungen 7.14 a) und b) zeigen eine TEM-Hellfeldaufnahme des gehärteten Zustandes. In Abbildung 7.14 a) sind globulare Ausscheidungen ersichtlich, diese sind mit Pfeilen markiert. In Abbildung 7.14 c) ist eine repräsentative EDX-Analyse der in 7.14 a) markierten Ausscheidung abgebildet. Somit können die Ausscheidungen als TiNbV-Ausscheidungen identifiziert werden.

Die vorhandenen TiNbV-Ausscheidungen sind relativ groß. Ihr Durchmesser beträgt im Durchschnitt 150 nm. In Abbildung 7.15 b) ist eine TEM-Hellfeldaufnahme eines repräsentativen Bereiches zu sehen, indem sich keine Ausscheidungen mehr befinden und sich alle aufgelöst haben. Es ist daher anzunehmen, dass kleinere Ausscheidungen (≤ 50 nm), welche im Ausgangszustand (Abbildung 7.13) noch vorhanden sind, aufgelöst werden und für die Größeren die Zeit bzw. die Austenitisierungstemperatur zur Auflösung der gesamten Ausscheidung nicht ausreicht. Begründet wird dies durch die eingeschränkte Löslichkeit der Mikrolegierungselemente aufgrund des C-Gehaltes von 0,43 m.% und der geringen Austenitisierungszeit [25,38].

Somit kann die Aussage getroffen werden, dass sich die Anzahl der untersuchten Ausscheidungen verringert hat und die Mikrolegierungselemente teilweise in Lösung gegangen sind. Weiters sind die Lattengrenzen des martensitischen Gefüges nicht mit Ausscheidungen belegt (Abbildung 7.14).

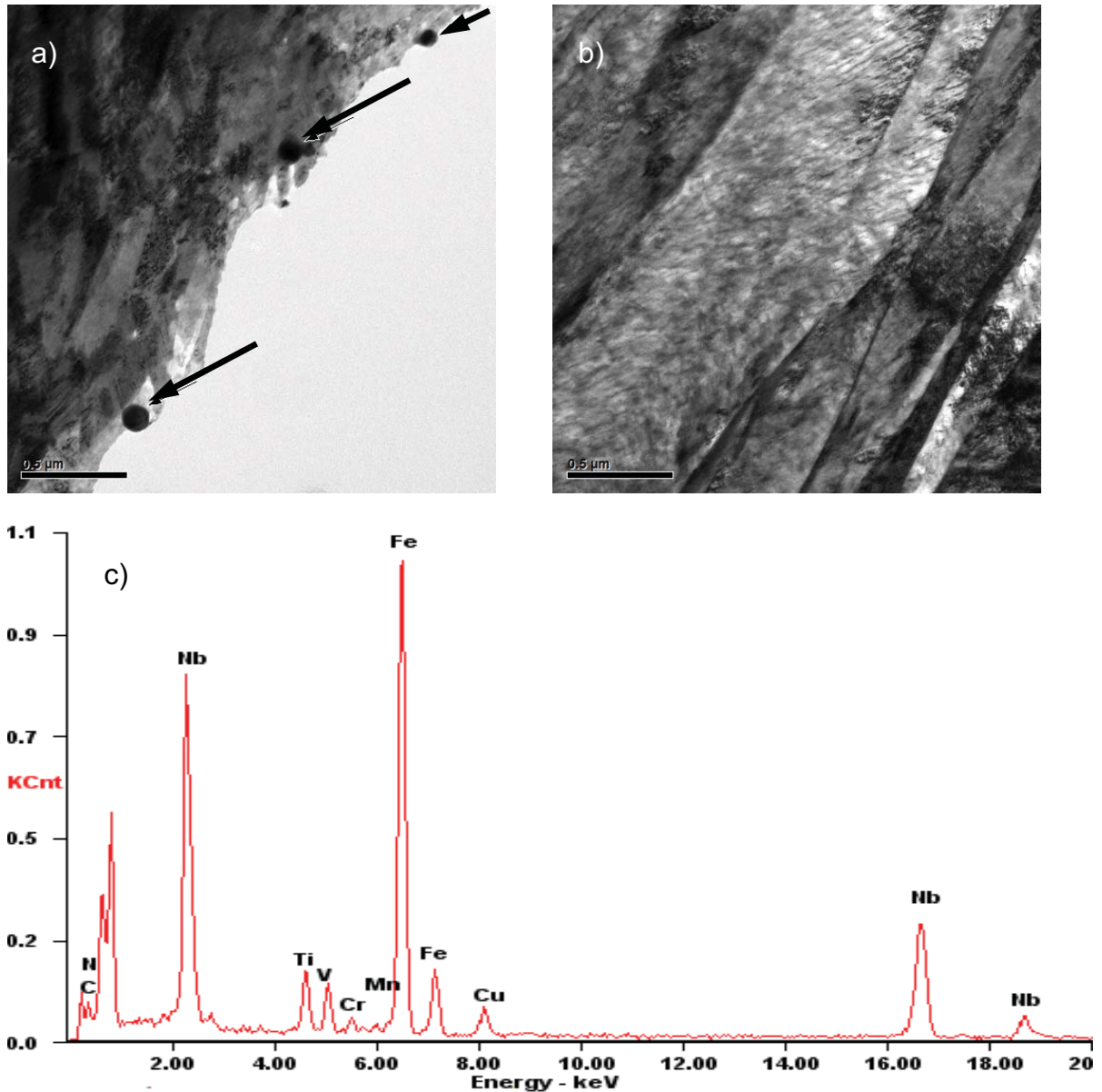


Abb. 7.14: TEM-Hellfeldaufnahme der NbV-Variante nach dem Austenitisieren bei 1250°C a) mit globularen, unaufgelösten TiNbV-Ausscheidungen und b) ohne Ausscheidungen; c) Repräsentative EDX-Analyse der in a) abgebildeten TiNbV-Ausscheidungen;

7.5.2.8 TEM-Untersuchungen am vergüteten Zustand des 42CrMo4 mit den Mikrolegierungselementen Nb und V

Die Abbildungen 7.15 und 7.16 zeigen eine TEM-Hellfeldaufnahme des vergüteten Stahles mit Nb und V. Abbildung 7.15 bildet den Zustand nach dem Härten bei 1250°C und Anlassen auf 510°C ab. Abbildung 7.16 stellt den Zustand nach dem Anlassen auf 660°C dar. Die Bilder weisen die gleichen Merkmale auf wie die der Nb-Variante. Durch das Anlassen bildet sich eine Vielzahl an neuen lamellaren und möglicherweise globularen Ausscheidungen. Bei den neugebildeten Ausscheidungen handelt es sich um Eisenkarbide, was wiederum mittels EDX-Analyse nachgewiesen wurde.

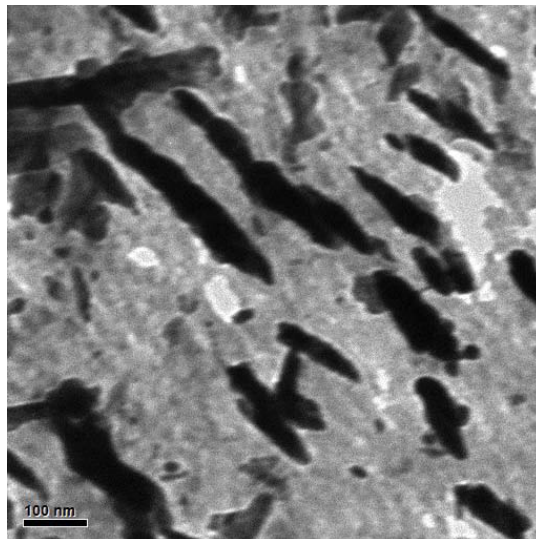


Abb. 7.15: TEM-Hellfeldaufnahme der NbV-Variante nach dem Austenitisieren bei 1250°C und Anlassen auf 510°C

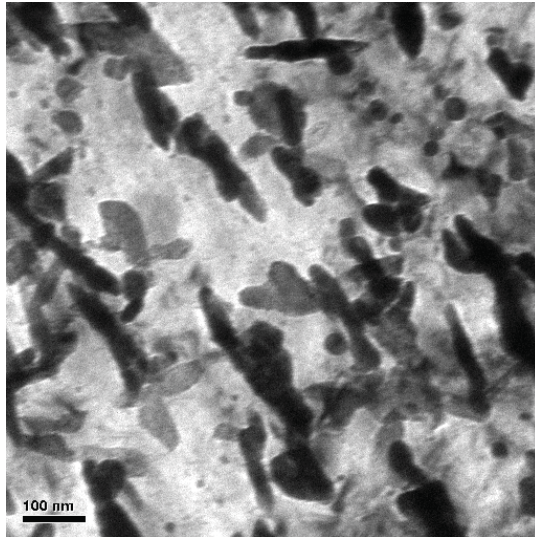


Abb. 7.16: TEM-Hellfeldaufnahme der NbV-Variante nach dem Austenitisieren bei 1250°C und Anlassen auf 660°C

Wie der Referenzstahl (Abbildung 7.8) und die Nb-Variante (Abbildung 7.12) im vergüteten Zustand weist die NbV-Variante nach dem Anlassen kleine Ausscheidungen im nm-Bereich auf. Eine EDX-Analyse dieser Ausscheidungen ist aufgrund der geringen Größe nicht möglich. Da sich diese Ausscheidungen allerdings auch im Referenzstahl befinden, ist zu vermuten, dass es sich hierbei um Eisenkarbide handelt und diese Ausscheidungen nicht das Härteplateau verursachen. Sowohl bei einer Anlasstemperatur von 510°C als auch von 660°C konnten keine größeren TiNbV-Ausscheidungen, die nach dem Anlassen eine Ausscheidungshärtung bewirken könnten, nachgewiesen werden.

7.5.2.9 APT-Untersuchungen am austenitisierten Zustand des 42CrMo4 mit den Mikrolegierungselementen Nb und V

Wie die TEM-Untersuchungen gezeigt haben, existieren im angelassenen Zustand Ausscheidungen mit einer Größe von wenigen Nanometern. Diese konnten aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens des verwendeten Gerätes nicht identifiziert werden. Um Cluster- oder kleinste Ausscheidungsbildungen nachzuweisen, wurde das Material mit Hilfe der Atomsonde näher untersucht.

Das Material wurde insbesondere auf die Verteilung des C, des Nb und des V vor und nach dem Anlassen auf 510°C und 660°C untersucht.

Abbildung 7.17 zeigt die Atomverteilung von a) C, b) Nb und c) V nach dem Austenitisieren bei 1250°C der NbV-Variante.

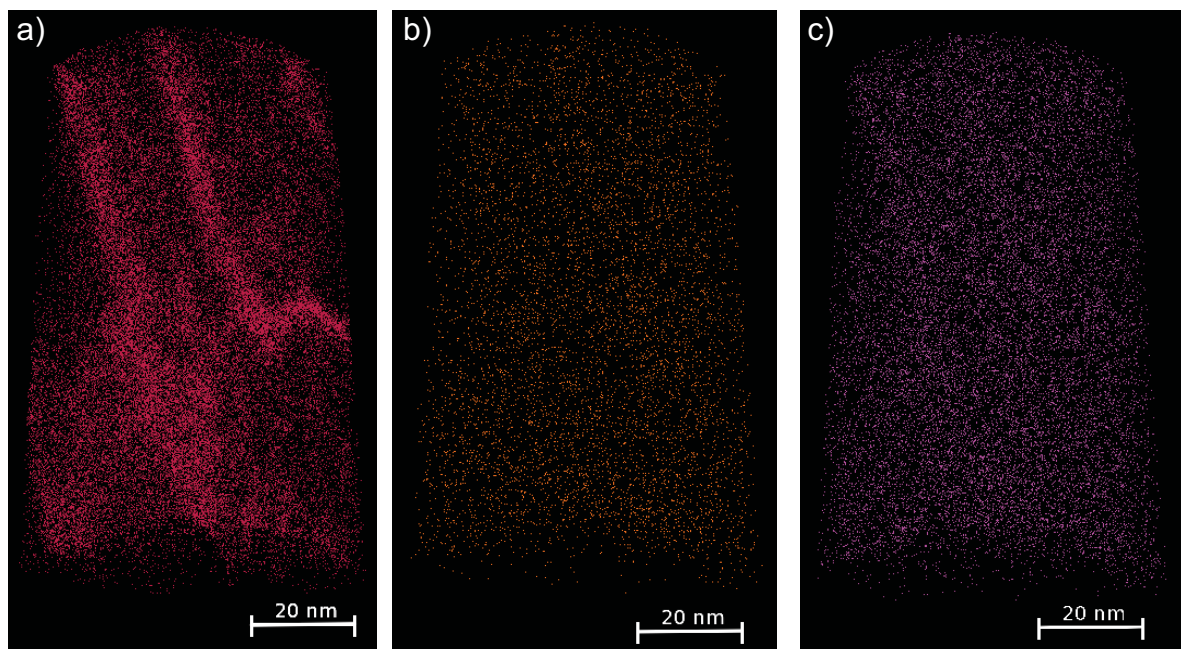


Abb. 7.17: Atomverteilung von a) C, b) Nb, c) V in der gemessenen Atomsondenprobe nach dem Austenitisieren bei 1250°C

In der Probe ist, wie in Abbildung 7.17 a) zu sehen, der C nicht homogen verteilt. Die C-Atomverteilung zeigt zwei zueinander parallele, längliche Konzentrationserhöhungen. Hierbei handelt es sich um geschnittene Martensitnadeln. Dennoch wirkt die Verteilung der Mikrolegierungselemente Nb und V in Abbildung 7.17 b) und c) visuell betrachtet homogen, und sie zeigen keine signifikante Anreicherung an den Grenzflächen und innerhalb der Martensitnadeln.

Tabelle 7.4 listet die Ergebnisse der Analyse der quantitativen Binomialverteilung der NbV-Variante nach dem Austenitisieren bei 1250°C auf. Hierbei wird die gemessene Probe in rechteckige Blöcke mit jeweils 1000 Atome unterteilt. Die Atomanzahl des untersuchten Elements wird in jedem Block gezählt. Wenn das Element homogen verteilt ist, entspricht die Verteilung der Atome je Block einer Binomialverteilung. Durch einen Vergleich der realen Verteilungen und der Binomialverteilung kann eine Aussage über die Homogenität getroffen werden. Eine charakteristische Größe hierbei ist der Pearson-Koeffizient, μ . Dieser kann zwischen 0 und 1 variieren, wobei 0 eine zufällige Verteilung und 1 eine Ortsabhängigkeit im Auftreten der Atome beschreibt [70].

Tab. 7.4: Pearson-Koeffizient μ für die Elemente C, Nb und V nach dem Austenitisieren bei 1250°C

Legierungselement	Pearson Koeffizient, μ
C	0,8603
Nb	0,0111
V	0,0252

Der Pearson-Koeffizient bestätigt den visuellen Eindruck der Verteilung von C, Nb und V in Abbildung 7.17. So liegt der Pearson-Koeffizient von C mit 0,8603 nahe bei 1. Dieser hohe Wert widerspricht einer homogenen Verteilung. Andererseits ist der Wert für Nb und V mit 0,0111 bzw. 0,0252 sehr niedrig. Daher kann die Aussage getroffen werden, dass Nb und V homogen in der Probe verteilt sind.

7.5.2.10 APT-Untersuchungen am vergüteten Zustand des 42CrMo4 mit den Mikrolegierungselementen Nb und V

Abbildung 7.18 zeigt die Atomverteilung von a) C, b) Nb und c) V nach dem Austenitisieren bei 1250°C und Anlassen auf 510°C der NbV-Variante.

Visuell betrachtet scheint Nb und V in Abbildung 7.18 nach dem Anlassen auf 510°C weiterhin homogen verteilt zu sein. C war aufgrund der Martensitnadeln im austenitisierten Zustand nicht homogen verteilt. Nun scheint auch C homogen verteilt zu sein.

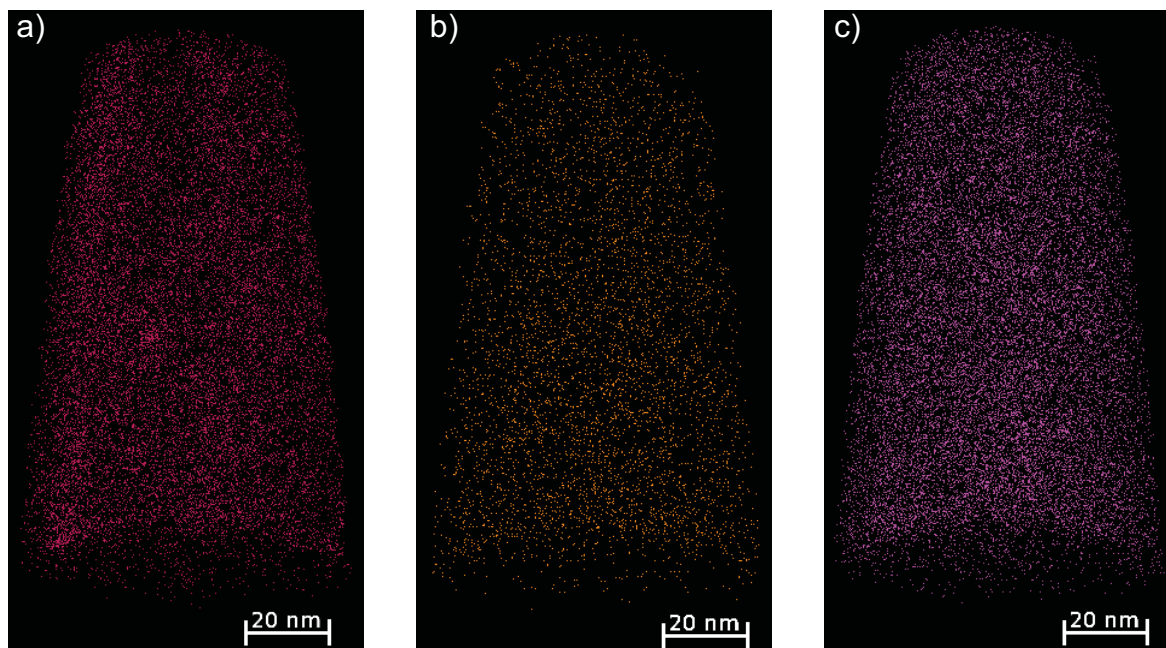


Abb. 7.18: Atomverteilung von a) C, b) Nb, c) V in der gemessenen Atomsondenprobe nach dem Anlassen auf 510°C

Um den visuellen Eindruck zu verifizieren, wurde wiederum der Pearson-Koeffizient für C, Nb und V ermittelt. Tabelle 7.5 listet die Ergebnisse der Analyse der quantitativen Binomialverteilung der NbV-Variante nach dem Austenitisieren bei 1250°C und Anlassen auf 510°C auf. Der Pearson-Koeffizient von Nb und V hat sich im Vergleich zum gehärteten Zustand, siehe Tabelle 7.4, nicht signifikant gesteigert. Somit zeigt weiterhin weder Nb noch V bei dieser Anlasstemperatur ein Anzeichen von Clusterbildung. Diese Erkenntnis stimmt ebenfalls mit dem visuellen Eindruck der Abbildung 7.18 überein.

Der Pearson-Koeffizient von C ist von 0,8603 stark auf 0,0863 gefallen. Dies ist auf das vorangegangene Schneiden der Martensitnadeln im austenitisierten Zustand zurückzuführen. Der C ist in dieser Probe nun auch homogen verteilt.

Tab. 7.5: Pearson-Koeffizient μ für die Elemente C, Nb und V nach dem Austenitisieren bei 1250°C und Anlassen auf 510°C

Legierungselement	Pearson Koeffizient, μ
C	0,0863
Nb	0,0072
V	0,0097

Abbildung 7.19 zeigt die Verteilung von a) C, b) Nb und c) V nach einer Anlass-temperatur von 660°C.

Hierbei ist ersichtlich, dass V und C nicht mehr homogen verteilt ist. Über Nb kann durch eine visuelle Betrachtung keine eindeutige Aussage über die Verteilung gemacht werden. Dennoch scheint es auch eine Konzentrationserhöhung des Nb an Orten, an denen ebenfalls C und V erhöht ist, zu geben.

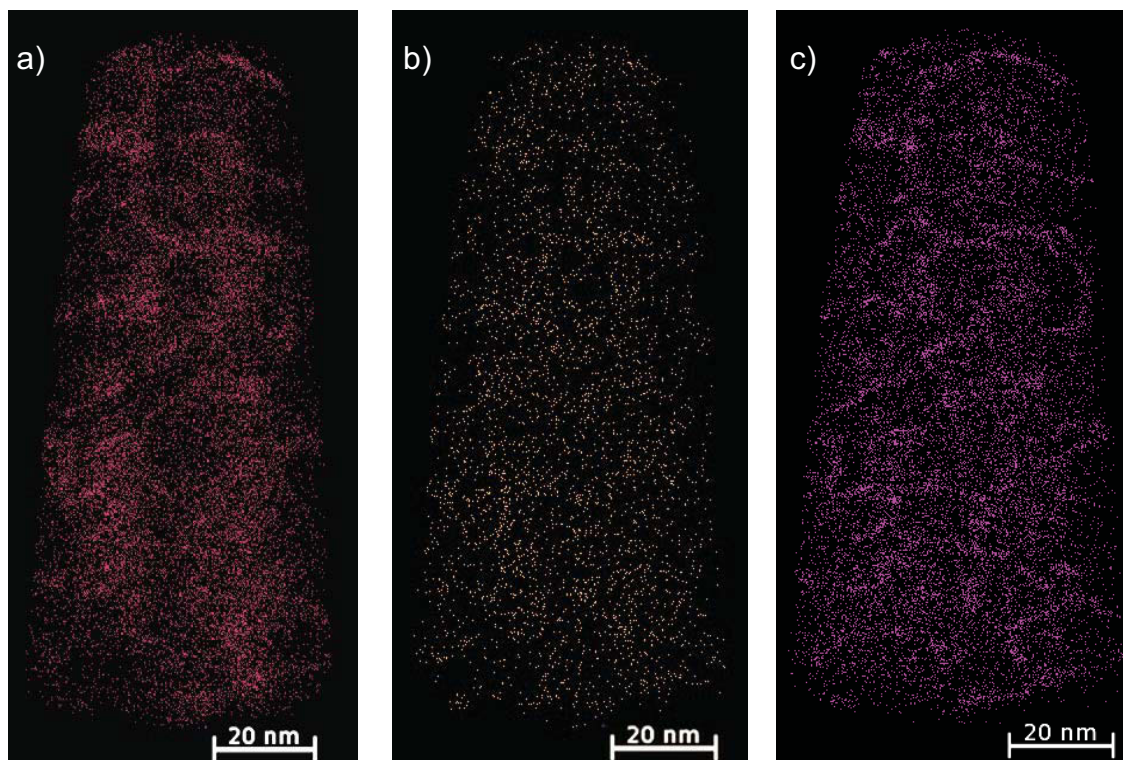


Abb. 7.19: Atomverteilung von a) C, b) Nb, c) V in der gemessenen Atomsondenprobe nach dem Anlassen auf 660°C

Tab. 7.6: Pearson-Koeffizient μ für die Elemente C, Nb und V nach dem Austenitisieren bei 1250°C und Anlassen auf 660°C

Legierungselement	Pearson Koeffizient, μ
C	0,4562
Nb	0,0732
V	0,3847

Tabelle 7.6 listet den Pearson-Koeffizient in Abhängigkeit von den Legierungselementen nach dem Anlassen auf 660°C auf. Der Pearson-Koeffizient ist im Vergleich zum auf 510°C angelassenen Material bei allen drei untersuchten Legierungselementen angestiegen. Dies bestätigt den visuellen Eindruck, dass die Legierungselemente durch das Anlassen auf 660°C sich von der homogenen Verteilung entfernen und zur Clusterbildung neigen.

Um festzustellen, ob die örtliche Anreicherung von C, Nb und V ideal übereinstimmt, wurde ein 2D-Konzentrationsprofil erstellt. Dabei wird ein Quader mit einer Dicke von 8 nm wie in Abbildung 7.20 d) in der Probe positioniert. Dieser Quader wird erneut in Quader (1 x 1 x 1 nm) unterteilt. Von den kleineren Quadern wird die Konzentration des gesuchten Elementes bestimmt. Die Elementkonzentrationen dieser Quader werden in z-Richtung gemittelt und dargestellt.

Abbildung 7.20 zeigt 2D-Konzentrationsprofile des bei 1250°C austenitisierten und auf 660°C angelassenen Materials. Das betrachtete Volumen ist in Abbildung 7.20 d) mittels einem Quader markiert. Die Konzentrationserhöhungen von C, Nb und V befinden sich am selben Ort. Dies ist nach dem Austenitisieren gar nicht und nach dem Anlassen auf 510°C nicht in diesem Ausmaß feststellbar. Auf repräsentative Bereiche weisen in Abbildung 7.20 die weißen Pfeile hin.

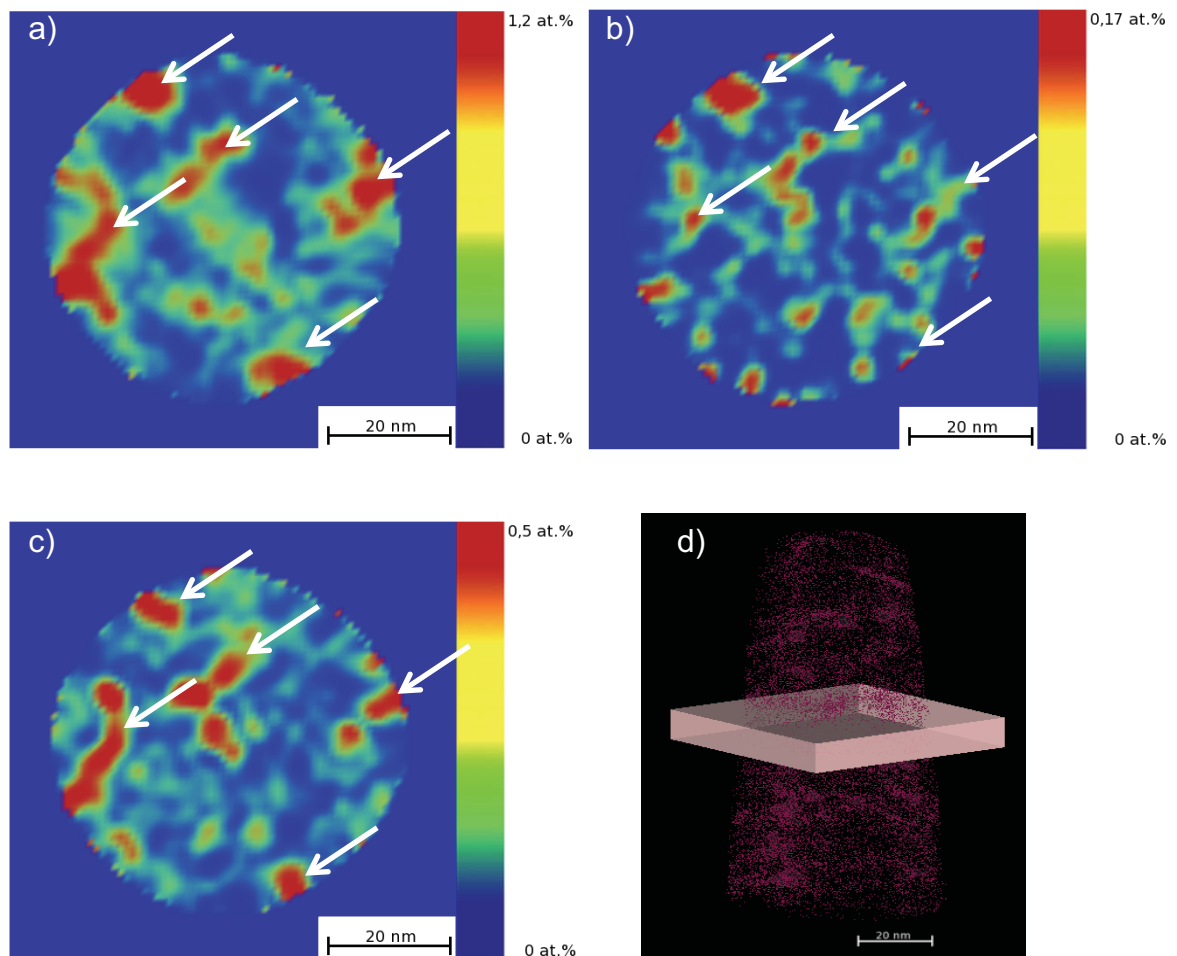


Abb. 7.20: 2D-Konzentrationschnitte zeigen die Konzentrationsverteilung von a) C, b) Nb, c) V nach dem Anlassen auf 660°C des in d) mittels eines Quaders dargestellten Volumens

7.6 Einfluss des Mikrolegierens auf die mechanischen Eigenschaften

7.6.1 Zugversuch

Abweichend zu den vorigen Untersuchungen wurde das Material für die Zugversuche nicht am Dilatometer sondern auf einer Produktionsanlage der „Stahl Judenburg GmbH“ wärmebehandelt. Bei dem wärmebehandelten Material handelte es sich um Rundstäbe mit einem Durchmesser von 32 mm.

Tabelle 7.7 zeigt die aus dem Zugversuch ermittelten mechanischen Kennwerte der drei unterschiedlichen Legierungsvarianten nach dem Austenitisieren bei 1250°C und dem Anlassen auf 660°C.

Tab. 7.7: Mechanische Kennwerte aus den Zugversuchen der Legierungsvarianten

Legierungsvariante	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A_g [%]	A [%]	Z [%]
42CrMo4	1002,2 ± 10,3	1142,4 ± 11,4	5,3 ± 0,2	12,4 ± 1	45,7 ± 2,2
42CrMo4 mit Nb	1112,7 ± 4,3	1250 ± 3,1	4,9 ± 0,1	9,3 ± 0,6	33,6 ± 0,8
42CrMo4 mit Nb, V	1205,3 ± 6,9	1358,1 ± 8,4	4,9 ± 0,2	9,5 ± 1	30,6 ± 1

Es zeigt sich, dass die NbV-Variante mit 1358 MPa die höchste Zugfestigkeit aufweist und der Referenzstahl mit 1142 MPa den geringsten Wert besitzt. Allerdings reduziert sich die Bruchdehnung durch das Mikrolegieren von Nb und V von 12,4% auf 9,5%. Die Nb-Variante liegt mit einer Zugfestigkeit von 1250 MPa zwischen dem Referenzstahl und der NbV-Variante. Dennoch ist die Bruchdehnung mit 9,3% ungefähr gleich groß, wie die der NbV-Variante.

8 Diskussion

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Problemstellung, welchen Einfluss geringe Mengen an Nb und V auf einen Vergütungsstahl mit mittlerem C-Gehalt nach dem Vergüten haben. Insbesondere muss erwähnt werden, dass es sich bei der Wärmebehandlung um eine Kurzzeitwärmebehandlung handelt. Untersucht wurden hierbei insbesondere die Auswirkung der Änderung der Wärmebehandlungsparameter auf das Gefüge, das Ausscheidungsverhalten während dem Anlassen und die Änderung der mechanischen Eigenschaften.

Zu Beginn stellte sich die Frage, ob sich durch die verlängerte Verweildauer bei höheren Temperaturen aufgrund einer niedrigeren Heizrate eine Änderung der Eigenschaften des Werkstoffes eintritt. Dies könnte durch verstärktes Kornwachstum oder eine höhere Löslichkeit der Mikrolegierungselemente in der Matrix bewirkt werden. Durch die Ergebnisse in Tabelle 7.1 bis 7.3 konnte gezeigt werden, dass die Variation der Heizrate von 15,34 K/s auf 7,67 K/s, zumindest im Bereich von 10 K/s, keinen Einfluss auf die Eigenschaften des mikrolegierten Vergütungsstahles hat. Diese Erkenntnis trifft sowohl auf den gehärteten als auch auf den vergüteten Zustand zu.

Eine weitere Fragestellung war, inwiefern die Austenitisierungstemperatur einen Einfluss auf die Eigenschaften des Vergütungsstahles hat. In Abbildung 7.3 zeigte sich, dass die Härte des Referenzstahles unabhängig von der Austenitisierungstemperatur ist. Die Schwankung der Härte ist hierbei auf einen Messfehler zurückzuführen. Im Gegensatz dazu, steigt die Härte der NbV-Variante mit höherer Austenitisierungstemperatur. Dies geschieht, da sich mit steigender Temperatur die Löslichkeit der Mikrolegierungselemente erhöht. Somit steigt der Anteil der Mischkristallverfestigung [20,38,55].

Die Härteanlasskurven der mikrolegierten Varianten (Abbildung 7.4) zeigten ein Härteplateau ab einer ungefähren Anlasstemperatur von 600°C. Ein Sekundärhärtemaximum, ein ähnliches Plateau oder ein geringeres Gefälle des Härteverlaufs aufgrund von Mikrolegierungselementen konnte in der Literatur bereits von einigen Autoren [4-6,55,59,60,63] beobachtet werden. Meistens wurden bei diesen Versuchen allerdings Stähle mit höheren V- bzw. Nb-Gehalten herangezogen und einer konventionellen Wärmebehandlung mit langen Anlasszeiten (im Bereich von Stunden) unterzogen. Somit ist es nicht selbstverständlich, dass die Härteanlasskurve in dieser Arbeit, wo eine Kurzzeitwärmebehandlung durchgeführt wurde, ebenfalls ein so ausgeprägtes Plateau besitzt. Die Ursache dafür könnte eine

Änderung der Martensitstruktur, eine Änderung der Austenitkorngröße oder eine Ausscheidungshärtung sein. Aufgrund eines C-Gehaltes von 0,43 m.% und des damit einhergehenden Mischmartensits, welcher aus Latten- und Plattenmartensit besteht, könnte eine Verschiebung des Martensitverhältnisses durch das Mikrolegieren dieses unterschiedliche Anlassverhalten hervorrufen. Dies konnte aufgrund der fehlenden Verschiebung der Martensitstarttemperatur (Kapitel 7.5.1) widerlegt werden. Des Weiteren sind die Korngrenzen der mikrolegierten Varianten im austenitisierten Zustand nicht durch Ausscheidungen belegt (Abbildung 7.10 b). Dadurch wird das Austenitkorn zumindest nicht signifikant durch Ausscheidungen am Wachstum gehindert. Dies belegt auch Tabelle 7.1, in der die Austenitkorngröße aufgelistet ist. Die Größe der Austenitkörner zwischen den Varianten zeigt keinen erheblichen Unterschied. Dennoch steigt die Korngröße von der NbV-Variante bis zur Basisvariante leicht an. Dies trägt zum Härteunterschied zwischen den Materialien bis zu einer Anlasstemperatur von zirka 570°C bei. Die Ursache für die Härte- bzw. Festigkeitssteigerung liefert die Beziehung nach Hall-Petch zur Kornfeinung. Allerdings kann die geringere Korngröße nicht die Bildung des Plateaus der Härteanlasskurve begründen. Somit ist zu erwarten, dass das Anlassverhalten auf Cluster oder Ausscheidungen zurückzuführen ist.

TEM-Aufnahmen zeigten, dass bei allen drei Varianten nach dem Anlassen Ausscheidungen existieren, die nur wenige nm an Größe besitzen. Ob es sich dabei um Eisenkarbide oder Nb- bzw. NbV-Ausscheidungen handelt, konnte mit Hilfe des EDX aufgrund der zu geringen Größe nicht festgestellt werden. Da der standardisierte Vergütungsstahl diese allerdings nach dem Vergüten ebenfalls aufweist, ist davon auszugehen, dass es sich nicht um Nb- oder NbV-Ausscheidungen handelt und diese daher das Härteplateau nicht verursachen können.

Auffällig ist, dass sich die Anzahl und Größe der Nb- bzw. NbV-Ausscheidungen durch das Austenitisieren verändert hat. Allgemein hat sich die Anzahl der Ausscheidungen verringert, da sich kleine Ausscheidungen durch das Austenitisieren bei 1250°C aufgelöst haben. Für die Größeren reichte die Zeit bzw. die Austenitisierungstemperatur zur Auflösung nicht aus. Somit zeigt sich, dass aufgrund einer zu geringen Austenitisierungstemperatur und -zeit nicht das gesamte Nb und V wie gewünscht in Lösung gehen konnte. Obwohl die Austenitisierungstemperatur mit 1250°C meistens ausreicht, um die Mikrolegierungselemente in Lösung zu bringen, bräuchte man wegen des C-Gehaltes von 0,43 m.% eine noch höhere Temperatur oder eine längere Haltezeit. In Abbildung 4.2 ist die Löslichkeit von Nb in Abhängigkeit vom C-Gehalt aufgetragen. Würde bei einem C-Gehalt von 0,1 m.% noch 0,05 m.% Nb bei einer Temperatur von 1200°C in Lösung gehen, so geht unter

denselben Bedingungen und einem C-Gehalt von 0,3 m.% nur noch ungefähr 0,015 m.% Nb in Lösung.

APT-Messungen zeigten, dass Nb und V nach dem Austenitisieren und dem Anlassen auf 510°C homogen in der Probe verteilt sind (Abbildung 7.18). Ab einer Anlasstemperatur von 660°C sind Anlagerungen von C, Nb und V an den Versetzungen vorhanden.

Martensit besitzt eine hohe Versetzungsdichte. Diese Versetzungsstruktur wird beim Anlassen nicht zerstört. Es scheint nun durch die Bildung von Cottrell-Wolken, die erleichterte Diffusion entlang von Versetzungen und die bei 660°C zusätzlich erhöhte Diffusivität zur Anlagerung von C, Nb und insbesondere von V an diese Versetzungen zu kommen. Laut Literatur [23,27] wird das Gitter dadurch an den Versetzungen stärker verspannt. Dies bewirkt eine Erhöhung der nötigen Spannung, um die Versetzungen zu bewegen, und verzögert die Erholung. Somit wird die Härte und Festigkeit gesteigert, und es bildet sich das in Abbildung 7.4 dargestellte Härteplateau aus.

Das Ausscheiden der Mikrolegierungselemente an Versetzungen wurde in der Literatur bereits von anderen Autoren beobachtet bzw. vermutet (siehe Kapitel 5). Zu beachten ist allerdings, dass es sich bei den Untersuchungen anderer Autoren um keine Kurzzeitwärmebehandlungen handelt und die V- bzw. Nb-Gehalte teilweise deutlich über 0,1 m.% liegen.

Die Steigerung der Festigkeit beläuft sich durch das Mikrolegieren mit Nb und V nach dem Anlassen auf 660°C auf ungefähr 215 MPa.

Somit kann gezeigt werden, dass das Mikrolegieren tatsächlich eine Erhöhung der Festigkeit bewirkt, aber auf Kosten der Bruchdehnung. Die Festigkeitssteigerung basiert in diesem Fall auf einer Behinderung der Mobilität der Versetzungen. Diese Behinderung führt allerdings zu einer Versprödung des Werkstoffes. Daher nimmt die Bruchdehnung ab. Eine Erhöhung der Streckgrenze von über 150MPa konnte auch von weiteren Autoren beobachtet werden [6,61,62].

Es zeigt sich, dass die Abschätzung der Festigkeitssteigerung aufgrund der Härtemessung, wie in Kapitel 7.4 erwähnt, von 200 MPa zwischen dem 42CrMo4 und der mit Nb und V mikrolegierten Variante sehr gut korreliert. Das Material für die Härtemessung wurde am Dilatometer wärmebehandelt. Abweichend dazu wurde die Wärmebehandlung des Materials für die Zugversuche auf einer Produktionsanlage der „Stahl Judenburg GmbH“ durchgeführt. Hierbei handelte es sich um Stäbe mit einem Durchmesser von 32 mm. Durch die korrekte Abschätzung der Festigkeitssteigerung kann gezeigt werden, dass sich bei beiden Wärmebehandlungen der gleiche Zustand eingestellt hat.

9 Zusammenfassung

In dieser Diplomarbeit sollte geprüft werden, welche Eigenschaftsänderungen durch das Mikrolegieren mit Nb und V bei einem Vergütungsstahl eintreten. Als Referenzstahl wurde der Vergütungsstahl 42CrMo4 herangezogen. Als Modelllegierungen wurde der Referenzstahl mit Nb und Nb/V mikrolegiert. Bei der Wärmebehandlung handelt es sich im Gegensatz zu der bisher vergleichbaren Literatur um eine Kurzzeitwärmebehandlung. Des Weiteren sind mikrolegierte Stähle hauptsächlich Stähle mit einem geringeren C-Gehalt, die einer thermomechanischen Wärmebehandlung und keinem Vergütungsprozess unterzogen werden.

Mit Hilfe eines Dilatometers wurde der Vergütungsprozess bei unterschiedlichen Aufheizraten, Austenitisierungstemperaturen und Anlasstemperaturen simuliert. Es zeigte sich, dass das Gefüge und die Härte bei allen drei Legierungsvarianten unabhängig von der Aufheizrate sind. Weiters steigt mit erhöhter Austenitisierungstemperatur die Härte der NbV-Variante. Der Referenzstahl zeigt hierbei keine signifikante Änderung der Härte.

Die Härte fiel beim Referenzmaterial nach dem Vergüten mit steigender Anlasstemperatur im Bereich von 510°C bis 690°C linear ab. Im Gegensatz dazu wurde bei den mikrolegierten Varianten ein Härteplateau zwischen einer Anlasstemperatur von 600°C bis 690°C gefunden. Der Unterschied betrug hierbei bei einer Anlasstemperatur von 660°C bis zu zirka 60 HV10.

Als Ursache für das Plateau wurde eine Änderung der Martensitstruktur, eine unterschiedliche Korngröße des ehemaligen Austenitkorns oder ein unterschiedliches Ausscheidungsverhalten während des Anlassens vermutet. Die Verschiebung des Latten-/Plattenmartensitverhältnisses und eine Änderung der Austenitkorngröße durch die Mikrolegierungselemente konnte widerlegt werden.

Mittels TEM konnten keine verantwortlichen Ausscheidungen identifiziert werden. Letztlich konnte mit der Atomsonde die Ursache für das Härteplateau gefunden werden: ATP-Messungen zeigten beim mikrolegierten Vergütungsstahl, dass es zu einer Anlagerung des Nb und V an den Versetzungen kommt. Dieser Effekt trat erst nach einer Anlasstemperatur von zirka 570°C, bei der das Härteplateau existiert, ein. Dadurch wird die nötige Spannung, um die Versetzungen zu bewegen, erhöht, und die Erholung wird verzögert. Somit kommt es zur Erhöhung der Härte.

Zusätzlich wurden die Härtemessungen durch einen Zugversuch des industriell vergüteten Materials verifiziert. Die mikrolegierten Varianten wiesen auf Kosten der Bruchdehnung eine Steigerung der Festigkeit von bis zu 200 MPa auf.

Hierdurch konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe des Dilatometers und der Härtemessung der industriell durchgeführte Wärmebehandlungsprozess simuliert werden kann und eine Abschätzung der Festigkeit erlaubt.

Des Weiteren wurde der Einfluss des Mikrolegierens auf das Umwandlungsverhalten untersucht. Hierzu wurde ein ZTU-Schaubild des Referenzstahles und der mikrolegierten NbV-Variante erstellt. Es zeigte sich, dass das Mikrolegieren keinen Einfluss auf die Martensitstarttemperatur, die A_{c3} - und A_{c1} -Temperatur hat. Die Bainit-, die Ferrit- und Perlitbildung finden allerdings erst nach längeren Zeiten und bei niedrigeren Temperaturen statt.

Um eine Aussage über die Zähigkeit tätigen zu können, wäre ein Kerbschlagbiegeversuch als weiterführende Arbeit anzustreben. Des Weiteren wären Untersuchungen über den Einfluss des Mikrolegierens auf die Schwingfestigkeit von Interesse. Zusätzlich sollte untersucht werden, ob es zu nachweisbaren Ausscheidung der Mikrolegierungselemente bei längeren Haltezeiten kommt.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Berns, Zur Zähigkeit von Vergütungsstählen, Zeitschrift für Werkstofftechnik 6 (1978) 189-224.
- [2] H.-J. Bargel, G. Schulze: ‚Werkstoffkunde‘, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2004, p. 180.
- [3] H. Najafi, J. Rassizadehghani, S. Norouzi, Mechanical properties of as-cast microalloyed steels produced via investment casting, Materials and Design 32 (2011) 656–663.
- [4] M. Tanino, K. Aoki, The precipitation behavior and the strengthening effect of NbC during tempering and during continuous cooling, Transactions ISIJ 8 (1968) 337-345.
- [5] N. N. Vlasov: Proc. Conf.: ‚Micro alloying 75‘, Union Carbide Corporation, New York, 1977, p. 188-192.
- [6] B. D. Jana, A. K. Chakrabarti, K. K. Ray, Study of cast microalloyed steels, Materials Science and Technology 19 (2003) 80-86.
- [7] DIN e.V.: ‚DIN Taschenbuch 404, Stahl und Eisen-Gütenormen 4, Maschinenbau-Werkzeugbau‘, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1998, p. 426.
- [8] H.-J. Bargel, G. Schulze: ‚Werkstoffkunde‘, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2004, p. 214-219.
- [9] U. Reinert, R. Schubert, „Einfluß von Legierungselementen auf die Eigenschaften von Eisenwerkstoffen“, http://www.hs-bremen.de/internet/hsb/struktur/mitarbeiter/schubert/lehrveranstaltungen/werk/materialien/118_zusatzinfos_einflu__legierungselemente.pdf, December 2012.
- [10] DIN e.V.: ‚DIN Taschenbuch 401, Stahl und Eisen-Gütenormen 1, Allgemeines‘, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2005, p. 149.
- [11] E. Hornbogen: ‚Werkstoffe-Aufbau und Eigenschaften‘, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2006, p. 299.
- [12] W. Bleck: ‚Werkstoffkunde Stahl‘, Verlag Mainz, Aachen, 2004, p. 245-248.
- [13] D. Dengel, Kurzzeitanlassen von Stahl, Härterei Technische Mitteilungen 39 (1984) 182-193.
- [14] L. Rademacher, Anlassen von Martensit und Bainit. Vergüten oder Verspröden?, Härterei Technische Mitteilungen 33 (1978) 241-304.
- [15] H. Schlicht, Beitrag zur Theorie des schnellen Erwärmens und schnellen Abkühlens von Stahl, Härterei Technische Mitteilungen 29 (1974) 184-192.

- [16] J. Grosch, B. Kocjancic, G. Reichelt, Geschwindigkeitsbestimmende Vorgänge bei der Kurzzeitaustenitisierung, Härterei Technische Mitteilungen 39 (1984) 199-205.
- [17] H. Berns, W. Theisen: ‚Eisenwerkstoffe-Stahl und Gusseisen‘, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2008, S.65.
- [18] T. N. Baker, Microalloyed steels, Science Progress 65 (1978) 493-542.
- [19] M. Charleux, W. J. Poole, M. Militzer, A. Deschamps, Precipitation behavior and its effect on strengthening of an HSLA-Nb/Ti steel, Metallurgical and Materials Transactions A 32 (2001) 1635-1647.
- [20] T. Gladman: ‚The physical metallurgy of microalloyed steels‘, The Institute of Materials, London, 1997, p. 3.
- [21] A. Bakaloglu, Effect of processing parameters on the microstructure and properties of an Nb microalloyed steel, Materials Letters 56 (2002) 200-209.
- [22] J. Cao, Q. Liu, Q. Yong, X. Sun, Effect of niobium on isothermal transformation of austenite to ferrite in HSLA low-carbon steel, Journal of Iron and Steel Research International 14 (2007) 51-55.
- [23] T. N. Baker, Processes, microstructure and properties of vanadium microalloyed steels, Materials Science and Technology 25 (2009) 1083-1107.
- [24] W. Bleck: ‚Werkstoffkunde Stahl‘, Verlag Mainz, Aachen, 2004, p. 342.
- [25] W. Bleck: ‚Werkstoffkunde Stahl‘, Verlag Mainz, Aachen, 2004, p. 334-336.
- [26] K. J. Lee, J. K. Lee, Modelling of γ/α transformation in niobium containing microalloyed steels, Scripta Materialia 40 (1999) 831-836.
- [27] L. Bäcke, Modelling the effect of solute drag on recovery and recrystallization during hot deformation of Nb microalloyed steels, ISIJ International 50 (2010) 239-247.
- [28] W. Bleck: ‚Werkstoffkunde Stahl‘, Verlag Mainz, Aachen, 2004, p. 343.
- [29] S. S. Hansen, J. B. Vander Sande, M. Cohen, Niobium carbonitride precipitation and austenite recrystallization in hot-rolled microalloyed steels, Metallurgical Transactions A11 (1980) 387-402.
- [30] T. Gladman: ‚The physical metallurgy of microalloyed steels‘, The Institute of Materials, London, 1997, p. 276.
- [31] W. Bleck: ‚Werkstoffkunde Stahl‘, Verlag Mainz, Aachen, 2004, p.348.
- [32] T. Gladman: ‚The physical metallurgy of microalloyed steels‘, The Institute of Materials, London, 1997, p. 266.
- [33] J. Gobrecht: ‚Werkstofftechnik-Metalle‘, Oldenburg Verlag, München Wien, 2006, S.129.
- [34] J. Kunze, A. Güth, Entstehung und Wirkung von Ausscheidungen in mikrolegierten Stählen, Neue Hütte 10 (1985) 367-370.

- [35] S. F. Medina, M. I. Vega, M. Gómez, P. P. Gómez, Influence of the size and volume fraction of TiN particles on hot strength and dynamic recrystallisation in structural steels, *ISIJ International* 45 (2005) 1307-1315.
- [36] S. F. Medina, M. Chapa, P. Valles, A. Quispe, M. I. Vega, Influence of Ti and N contents on austenite grain control and precipitate size in structural steels, *ISIJ International* 39 (1999) 930-936.
- [37] K. Hulka, F. Heisterkamp: Proc. of an Int. Symp.: ‚Fundamentals of microalloying forging steels‘, The Metallurgical Society, Golden, 1986, p. 255-268.
- [38] T. Gladman: ‚The physical metallurgy of microalloyed steels‘, The Institute of Materials, London, 1997, p. 93.
- [39] W. Bleck: ‚Werkstoffkunde Stahl‘, Verlag Mainz, Aachen, 2004, p. 346.
- [40] X. Q. Yuan, Z. Y. Liu, S. H. Jiao, L. Q. Ma, G. D. Wang, The onset temperature of γ to α -phase transformation in hot deformed and non-deformed Nb microalloyed steels, *ISIJ International* 46 (2006) 579-585.
- [41] K. Lange: ‚Umformtechnik-Handbuch für Industrie und Wissenschaft‘, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1993, p. 138-140
- [42] W. B. Morrison, Microalloy steels – the beginning, *Materials Science and Technology* 25 (2009) 1066-1073.
- [43] T. Gladman: ‚The physical metallurgy of microalloyed steels‘, The Institute of Materials, London, 1997, S.341-342.
- [44] R. Lagnebor, T. Siwecki, S. Zajac, B. Hutchinson, The role of vanadium in microalloyed steels, *The Scandinavian Journal of Metallurgy* (1999) 1-80.
- [45] W. J. Lui, J. J. Jonas: Proc. Conf.: ‚Processing, microstructure and properties of HSLA steels‘, Metallurgical Society of AIME, Warrendale, 1988, p. 39-45.
- [46] R. W. K. Honeycombe, Ferrite, *Metal Science* 14 (1980) 201-214.
- [47] R. Lagneborg, S. Zajac, A model for interphase precipitation in V-microalloyed structural steels, *Metallurgical and Materials Transactions A* 32 (2001) 39-50.
- [48] R. W. K. Honeycombe, Transformation from austenite in alloy steels, *Metallurgical Transactions A* 7 (1976) 915-936.
- [49] T. Gladman: ‚The physical metallurgy of microalloyed steels‘, The Institute of Materials, London, 1997, p. 190.
- [50] S. Zajac, T. Siwecki, W. B. Hutchinson, R. Lagneborg, Strengthening mechanisms in vanadium microalloyed steels intended for long products, *ISIJ International* 38 (1998) 1130-1139.
- [51] N. K. Balliger, R. W. K. Honeycombe, The effect of nitrogen on precipitation and transformation kinetics in vanadium steels, *Metallurgical Transactions A* 11 (1980) 421-429.

- [52] D. M. Fegredo, M. J. Stewart, J. D. Boyd: in ‚HSLA steels – Technology and applications‘, (ed. M. Korchynsky), American Society for Metals, Metals Park, 1984, p. 95-105.
- [53] T. Gladman: ‚The physical metallurgy of microalloyed steels‘, The Institute of Materials, London, 1997, p. 269.
- [54] S. Shanmugam, M. Tanniru, R. D. K. Misra, D. Panda, S. Jansto, Precipitation in V bearing microalloyed steel containing low concentrations of Ti and Nb, *Materials Science and Technology* 21 (2005) 883-892.
- [55] E. Tekin, P. M. Kelly, Secondary hardening of vanadium steels, *Journal of The Iron and Steel Institute* (1965) 715-720.
- [56] F. B. Pickering: in ‚HSLA steels – Technology and applications‘, (ed. M. Korchynsky), American Society for Metals, Metals Park, 1984, p. 1-31.
- [57] S. Gündüz, R. C. Cochrane, Influence of cooling rate and tempering on precipitation and hardness of vanadium microalloyed steel, *Materials and Design* 26 (2005) 486-492.
- [58] A. G. Kostryzhev, M. Strangwood, C. L. Davis, Bauschinger effect in microalloyed steels: Part I. Dependence on dislocation-particle interaction, *Metallurgical and Materials Transactions A* 41 (2010) 1399-1408.
- [59] J. J. Irani, D. Burton, F. Keyworth, Quenched and tempered low-carbon steels containing niobium or vanadium, *Journal of The Iron and Steel Institute* (1966) 702-710.
- [60] I. M. Robertson, Temper resistance of pressure hull steel microalloyed with niobium, titanium, and vanadium, *Materials Science and Technology* 9 (1993), 1031-1036.
- [61] T. N. Baker: Proc. Conf.: ‚Heat treatment 73‘, The Metals Society, London, 1974, p. 13-18.
- [62] H. Kubota, J. Tanaka, C. Oouchi, T. Osuka: Proc. Int. Conf.: ‚Science and technology of iron steel‘, (ed. R. R. Hasigut), Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, 1971, p. 1106-1110.
- [63] H. Xue, T. N. Baker, Mechanical properties of low carbon-vanadium microalloyed quenched and tempered steels with aluminium additions, *Materials Science and Technology* 11 (1995) 883-892.
- [64] F. Wever, A. Rose, W. Peter, W. Strassburg, L. Rademacher: ‚Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle‘, Verlag Stahleisen M.B.H., Düsseldorf, 1961, p. 17.
- [65] L. Reimer, H. Kohl, ‚Transmission electron microscopy: Physics of image formation‘, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2008, p. 1-2.

-
- [66] W. Weißbach, ‚Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung‘, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2012, p. 403-404.
- [67] M. K. Miller, A. Cerezo, M. G. Hetherington, G. D. W. Smith, ‚Atomic probe Field Ion Microscopy‘, Oxford University Press, Oxford New York, 2006, p. 1-26.
- [68] M. K. Miller, A. Cerezo, M. G. Hetherington, G. D. W. Smith, ‚Atomic probe Field Ion Microscopy‘, Oxford University Press, Oxford New York, 2006, p. 256-258.
- [69] M. K. Miller, A. Cerezo, M. G. Hetherington, G. D. W. Smith, ‚Atomic probe Field Ion Microscopy‘, Oxford University Press, Oxford New York, 2006, p. 462.
- [70] M. P. Moody, L. T. Stephenson, A. V. Ceguerra, S. P. Ringer, Quantitative binomial distribution analyses like-solute atom clustering and segregation in atom probe tomography data, *Microscopy Research and Technique* 71 (2008) 542-550.