

Konzept und Prozessoptimierung für die Herstellung bainitischer nahtloser Rohre mit speziellen Eigenschaften

Dipl.-Ing. Andreas Martin Weber

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der montanistischen Wissenschaften

am

Lehrstuhl für Umformtechnik

der

Montanuniversität Leoben



Leoben, im Februar 2016

Eidesstattliche Erklärung

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

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

Datum

Dipl.-Ing. Andreas Weber

Abstract

Due to the wide range of applicability the demand of seamless steel tubes will increase in the next years although the currently low price of oil-brent. This is primarily caused by the ambient conditions in the oil field industry even so the forcing requirements in the automotive industry. So the need for a better combination of strength and toughness and further for better resistance against hydrogen embrittlement continuous to rise. Present study shows investigations about eight individual designed melts with different heat treatments for *as quenched*, Quenched & Tempered, *carbide free* and Quenched & Tempered high strength morphologies. The influence of retained austenite and the transformation induced residual stress to the hydrogen embrittlement was worked out. It could be shown that strength up to 1800 MPa with total elongation close to 15 % are able to reach with mixed morphologies. Further it was found that mixed morphologies with martensitic and bainitic states show the best resistance against hydrogen embrittlement. It was found that the most important influence is set to the stability of the retained austenite against transformation to martensite and the release of hydrogen. Furthermore it could be shown that the PSE (Product of Strength and Elongation) reaches up to 18 GPa%. Therefore a carbon content level between 0.15 and 0.2 % leads to the best results. A detailed process analysis of the production route on the influences of advanced high strength morphologies shows capabilities and gives a ranking with focus of technological and economical aspects. It could be emphasized that the continuous cooling path offers a simple production route without additional reconstruction work and enables a homogeneous texture over the cross section of the steel tube. A complementary patent search shows that there is no overlapping with other trademarks and competitors.

Kurzfassung

Auf Grund der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten, wird trotz derzeitiger Stagnation durch den Ölpreiseinbruch, die Nachfrage für nahtlose Stahlrohre weltweit weiter ansteigen. Durch die immer kritischer werdenden Umgebungsbedingungen bei der Ölprospektion, aber auch beim Einsatz für weitere Anwendungsbereiche wie dem automotiven Sektor, wird der Ruf nach verbesserten Eigenschaften der Kombination aus Festigkeit–Zähigkeit und höherer Stabilität gegenüber Wasserstoffversprödung lauter. In der vorliegenden Arbeit wird durch Untersuchungen acht eigens konzipierter Schmelzen die Möglichkeit der Umsetzung von Gefügen aus dem Bereich der sogenannten Advanced High Strength Steels mit dem Fokus auf karbidfreien Bainit für nahtlose Stahlrohre dargestellt. Es wird ein Vergleich zwischen *as quenched*–, Vergütungs–, karbidfreien bainitischen und Quenching & Partitioning–Güten dargestellt und der Einfluss des Restaustenits und der umwandlungsbedingten Eigenspannungen heraus gearbeitet. Dabei kann gezeigt werden, dass Festigkeiten bis zu 1800 MPa und Dehnungen bis zu 15 % realisiert werden können, die auf Grund der Form und Menge des auftretenden Restaustenits besseren Widerstand gegen Wasserstoffversprödung zeigen als die anderen untersuchten Güten. Entscheidend für den Einfluss des Restaustenits ist die Frage der Stabilität gegenüber einer spannungsinduzierten Umwandlung und daraus folgend die Freisetzung von Wasserstoff. Es kristallisiert sich weiters heraus, dass bei der Betrachtung der Gütezahl oder PSE (Product of Strength and Elongation) Festigkeits–Zähigkeitswerte im Bereich von nahezu 18 GPa% erreichbar sind. Es zeigt sich, dass ein Kohlenstoffanteil zwischen 0,15 und 0,2 % angestrebt werden sollte, da hier das Verhältnis von Festigkeit und Zähigkeit die besten Werte aufweist. Durch eine detaillierte Prozessanalyse der Produktion betreffend der Einflüsse auf die Ausbildung des Gefüges in technologischer und ökonomischer Hinsicht kann dargestellt werden, dass durch kontinuierliche Abkühlung an der freien Luft ohne weitere bauliche Maßnahmen ein homogenes hochfestes Gefüge erzielt werden kann. Eine umfangreiche Patentrecherche zeigt, dass keine markenschutzrechtlichen Bedenken und allfällige Überschneidungen mit Mitbewerbern auftreten.

Danksagung

Die Durchführung des Projektes und das Verfassen der Dissertation waren herausfordernde Prozesse, die ohne Mithilfe und Unterstützung verschiedener Personen nicht möglich gewesen wären. Der erste Dank gilt meinem Doktorvater Univ.-Prof. DI Dr. mont. Bruno Buchmayr, der mir den Weg zum freien wissenschaftlichen Arbeiten gezeigt und diesen ermöglicht hat. Seine Ideen und Ratschläge waren inspirierend und wegweisend um das Projekt umsetzen zu können. Ein weiteres Dankeschön gilt dem Zweitbetreuer Priv.-Doz. DI Dr. mont. Harald Leitner, der sich neben seiner beruflichen Tätigkeit mit meiner Arbeit kritisch auseinander gesetzt hat und durch seine Diskussion zu einer Verbesserung beigetragen hat.

Der österreichischen Bundesregierung (insbesondere dem Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie und dem Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft) vertreten durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG), und den Ländern Steiermark und Tirol, vertreten durch die Steirische Wirtschaftsförderungsgesellschaft mbH (SFG) sowie die Standortagentur Tirol, wird für die Förderung im Rahmen des COMET Förderprogramms herzlich gedankt.

Ein besonderer Dank gilt den Industriepartnern der voestalpine Tubulars GmbH & Co KG, speziell Herrn DI Dr. mont. Jürgen Klarner, Leiter der F&E–Abteilung, und seinen Mitarbeitern, so wie der RAG, hier besonders Herrn DI Gerald Sam.

Für die administrative Umsetzung des Projektes und der Obhut als Arbeitgeber sei dem Materials Center Leoben Forschung GmbH unter der Geschäftsführung von Herrn Prof. DI Dr. mont. Reinhold Ebner und Frau Mag. Alexandra Purkarthofer, MBA ein herzlicher Dank ausgesprochen. Auch den Damen in der Administration, speziell Frau Mag. Ulrike Egger, die mir für Fragen und Probleme immer helfend unter die Arme gegriffen haben, gilt mein aufrichtiger Dank.

Die Tätigkeit am Lehrstuhl für Umformtechnik war geprägt durch eine Zeit mit großartigen Kollegen, die ein sehr angenehmes Arbeitsklima entstehen haben lassen. Speziell sei hier Herr DI Mario Josef Kuss erwähnt, mit dem mich ein sehr persönliches Arbeitsverhältnis verbunden hat und mit dem ich die Gespräche und Diskussionen sehr genossen habe. Des Weiteren gilt der Dank meinen drei studentischen Mitarbeiter, Michael Lasnik, Julia Lechleitner und Alexander Paulischin, die durch ihre Tätigkeiten einen wertvollen Beitrag für das Projekt geleistet haben.

Seit Beginn meines Studiums verbindet mich mit Leoben ein besonderes Band durch mein liebes Corps Schacht, aus dessen Reihen mir sehr viele Menschen freundschaftlich und brüderlich verbunden sind. Dieser Bund möge noch vielen jungen Montanisten ein Hort der Heimat und des Zusammenhaltes sein. Ich wünsche meinem lieben Schacht ein ewiges vivat, crescat, floreat!

Der innigste Dank gilt meiner lieben Frau DI Dr.nat.techn. Andrea Weber (geb. Klein), die mir innerhalb der Promotionszeit meine zwei Söhne Gerwig und Bernhard geschenkt hat. Unsere beiden Buben haben eine ganz neue Farbe in mein Leben gebracht und geben mir jeden Tag aufs Neue Kraft und Freude. Meiner Frau gilt meine ganze Bewunderung für ihren Einsatz, die Herzlichkeit und ihre Liebe die sie unserer Familie zuteil werden lässt. Ich freue mich noch auf viele gemeinsame Jahre.

Zu guter Letzt sei noch meinen Eltern DI Peter und Ingeborg Weber gedankt, die mir eine sorglose Jugend und Erziehung angedeihen ließen und mir mein Studium ermöglicht haben.

In Liebe und Dankbarkeit meiner Familie.

So there's no need for turning back, cause all roads lead to where we stand.
And I believe we've walked them all, no matter what we may have planned.

Don McLean

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	I
Abstract	II
Kurzfassung	III
Danksagung	IV
Widmung	VI
Inhaltsverzeichnis	VII
Abbildungsverzeichnis	X
Tabellenverzeichnis	XIV
1 Einleitung und Problemstellung	1
1.1 Forschungsidee	1
1.2 Zielsetzung und Aufgabe der Untersuchungen	2
2 Stand der Technik	4
2.1 Oil Country Tubular Goods	4
2.1.1 Arten der OCTG	5
2.1.2 Gewindeverbindungen	5
2.1.3 Anforderungen an Rohre durch technische und natürliche Umgebungsbedingungen	6
2.2 Verfahren zur Herstellung nahtloser Rohre	7
2.2.1 Blockerwärmung	7
2.2.2 Lochen durch Schrägwalzen	8
2.2.3 Elongieren	9
2.2.4 Fertigwalzen	12
2.2.5 Anlagenkombination	13
2.3 Bainitische Gefüge	13
2.3.1 Definition	14
2.3.2 Allgemeiner Vergleich zwischen bainitischen und martensitischen Gefügen	15
2.3.3 Unterschiedliche Wärmebehandlungen zur Einstellung hochfester Gefüge .	16
2.3.4 Einteilungen der Bainitgefüge bei isothermer Umwandlung	19
2.3.5 Einteilung der Bainitmorphologien bei kontinuierlicher Abkühlung	22
2.3.6 Abgrenzung der verschiedenen Ferritphasen zur Zwischenstufe	25
2.3.7 Bildungsmechanismen bainitischer Gefüge	26
2.3.8 Keimbildung und -wachstum	29
2.3.9 Thermodynamik	31
2.3.10 Unterdrückung der Karbidbildung durch Silizium	32
2.3.11 Formen und Gestalt des Restaustenits	33
2.3.12 Einfluss der Austenitkorngröße auf die Bainitbildung	34

2.3.13	Wirkung unterschiedlicher Legierungselemente	35
2.4	Wasserstoffversprödung	38
2.4.1	Modelle zur Beschreibung der Schädigung durch Wasserstoffeinwirkung	38
2.4.2	Wasserstoffversprödung hochfester Güten	39
3	Marktüberblick und Patentrecherche	41
3.1	Konjunkturelle Betrachtungen des Rohrmarktes	41
3.2	Patentrecherche	43
3.2.1	Allgemeines zu Patenten	44
3.2.2	Suchkriterien	44
3.2.3	Statistische Betrachtungen der Patentanmeldungen	46
3.2.4	Vorgehen der Patentrecherche	52
3.2.5	Ergebnis der Auswertung	53
4	Analyse des Herstellungsprozesses für hochfeste Rohre	54
4.1	Einleitung	54
4.2	Beschreibung der Schlüsselprozesse zur Fertigung nahtloser Rohre bei der voestalpine Tubulars GmbH & Co KG	55
4.2.1	Rohrwerk	55
4.2.2	Ölfeldrohradjustage	57
4.2.3	Handels- und Sonderrohradjustage	57
4.3	Einflussfaktoren von Prozess und Werkstoff auf die Ausbildung eines hochfesten, zähen Gefüges bei nahtlosen Stahlrohren	58
4.4	Umsetzung für die Herstellung eines bainitischen Rohres	58
4.4.1	Analyse der Einflüsse zur Umsetzung eines karbidfreien bainitischen Gefüges für nahtlose Stahlrohre	60
4.4.2	Darstellung möglicher Wärmebehandlungen	60
4.4.3	Beurteilung	63
5	Entwicklung anwendungsorientierter Stahlgüten für bainitische nahtlose Stahlrohre	65
5.1	Rahmenbedingungen für die Legierungskonzeptionierung	65
5.2	Vorgangsweise	66
5.3	Untersuchte Stahlgüten und Ermittlung deren grundlegender Eigenschaften	66
5.3.1	Berechnungen der ZTU-Diagramme mittels JMatPro® zur Validierung der Legierungskonzepte	68
5.3.2	Berechnungen zur Unterstützung der Wärmebehandlungen und zugehöriger Untersuchungen	69
5.3.3	Dilatometeruntersuchungen und Umwandlungsverhalten der untersuchten Stahlgüten	70
5.3.4	Ermittelte Zeit – Temperatur – Umwandlungsschaubilder (ZTU – Diagramme)	72
5.4	Untersuchungsmethoden	78
5.4.1	Zugprüfung	78
5.4.2	Bestimmung der Durchvergütbarkeit mittels Jominy-Tests und Härtemessung	80
5.4.3	Untersuchungen der Kerbschlagarbeit und der Übergangstemperatur $T_{Ü27J}$	81
5.4.4	Untersuchungen und Auswertungen zur Wasserstoffversprödung	81
5.4.5	Lichtmikroskopische Untersuchungen	82
5.4.6	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	85
5.5	Wärmebehandlung	86
5.6	Numerische Simulation des Umwandlungsverhaltens karbidfreier Gefüge unter Belastung mit besonderer Berücksichtigung des Einsatzes als OCTG	87
5.6.1	Umwandlungskinetik	87

5.6.2	Volumendehnung	88
5.6.3	Umwandlungsplastizität – TRIP Dehnung	89
5.6.4	Restaustenitgehalte	90
5.6.5	Mechanische Kennwerte	90
5.6.6	Verwendete Geometrie	91
5.6.7	Ergebnisse aus der Berechnung und Diskussion	91
5.7	Mikrostrukturanalyse der Versuchsschmelzen	91
5.7.1	Gefügecharakterisierung der Versuchsschmelze 1	91
5.7.2	Gefügecharakterisierung der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 mittels Transmissionselektronenmikroskop (TEM)	92
5.7.3	Gefügecharakterisierung der kontinuierlichen Abkühlungen der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8	102
6	Diskussion	108
6.1	Vergleich der Schmelzen 2, 3 und 4	108
6.2	Vergleich der Schmelzen 5, 6, 7 und 8	111
6.3	Darstellung der Ergebnisse	114
7	Schlussfolgerungen	118
7.1	Ausblick	119
	Literaturverzeichnis	121
A	Werkstoffe	131
A.1	Chemische Zusammensetzung der untersuchten Versuchsschmelzen 1-8	131
A.2	Berechnungen zu den Versuchsschmelzen 1-8	132
A.2.1	Berechnungsmodelle zu Phasenumwandlungspunkten nach verschiedenen Ansätzen	132
A.2.2	Berechnete Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubilder mittels JMatPro®	132
B	Tabellen und Diagramme	136
B.1	Ergebnisse der physikalischen und chemischen Untersuchungen aus Zug-, Kerbschlagbiegeversuch, Härtemessung und Hydrogen Induced Cracking Test	137
B.1.1	Zugfestigkeit	137
B.1.2	Dehngrenze	138
B.1.3	Dehngrenzenverhältnis	139
B.1.4	Bruchdehnung	140
B.1.5	Einschnürung	141
B.1.6	Kerbschlagarbeit	142
B.1.7	Übergangstemperatur	143
B.1.8	Product of Strength and Elongation (PSE)	147
B.1.9	Crack Sensitivity Ratio (CSR)	148
B.1.10	Durchhärthbarkeit aus Jominy–Versuchen	149
B.2	Durchgeführte Wärmebehandlungen	152
B.3	Einzelergbnisse der physikalischen und chemischen Untersuchungen aus Zug-, Kerbschlagbiegeversuch, Härtemessung und Hydrogen Induced Cracking Test	154

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung rirt Premium–Verbindung für Ölfeldrohre	6
2.2	Übersicht über die gängigen Umformverfahren zur Herstellung von nahtlosen Stahlrohren	7
2.3	Schematisches Temperatur–Zeit Profil bei der Nahtlosrohrproduktion	8
2.4	Prinzipskizze des Rohrwalzens mit dem Schrägwalzverfahren	9
2.5	Ablauf des Stopfenwalzens	12
2.6	Schema eines Streckreduzierwalzwerkes für nahtlose Rohre	13
2.7	Darstellung der grundlegenden Temperaturführungen zur Einstellung eines bainitischen Gefüges	17
2.8	Darstellung einer möglichen Temperaturführungen durch Q&P zur Einstellung eines bainitischen Gefüges	18
2.9	Schematische Darstellung des Phasendiagrammes Mangan–Kohlenstoff mit eingezeichnetem Gleichgewichtsbereich und eingeschlossenem Paraequilibrium	19
2.10	Einteilung bainitischer Strukturen aus dem kontrolliertem Abkühlprozess	24
2.11	Einteilung der Umwandlungsmechanismen bei der Abkühlung von Stählen	25
2.12	Schematische Darstellung der möglichen Morphologien von Ferrit	26
2.13	Modell der displaziven Umwandlung nach Bain	27
2.14	Formen von Bainitaggregaten	30
2.15	Schematische Darstellung des T_0 –Konzepts mit Erweiterung auf T'_0	32
2.16	Darstellung der Silizium– und Kohlenstoffgradienten bei der Keimbildung von Zementit	33
2.17	Darstellung karbidfreier bainitischer Mikrostrukturen	34
2.18	Abhängigkeit der M_S –Temperatur von der Austenitkorngröße	35
2.19	Vergleich der Austenitkorngrößen bei variierender Austenitisierungstemperatur	39
3.1	Aufteilung der Anteile der Abnehmerbranchen für nahtlose Stahlrohre im Jahr 2013	41
3.2	Entwicklung der weltweiten Stahlrohrproduktion	42
3.3	Wachstum der stahlrohrrelevanten Abnehmerbranchen	43
3.4	Entwicklung des Ölpreises seit Jänner 2013	43
3.5	Verteilung an Anteilen von Unternehmen zur Patentanmeldung <i>Bainit</i>	47
3.6	Regionale Zuordnung führender Unternehmen bei den Anmeldungen von Patenten zum Thema <i>Bainit</i>	48
3.7	Anzahl der Anmeldungen pro Jahr zum Thema <i>Bainit und Stahl</i> weltweit	49
3.8	Entwicklung der Anmeldungen über die 10 häufigsten Anmelde–Länder <i>Bainit und Stahl</i> weltweit	49
3.9	Vergleich der erteilten und angemeldeten Patentfamilien weltweit zum Suchkriterium <i>Bainit und Stahl</i> in Titel, Kurzfassung und Ansprüchen	50
3.10	Regionale Zuordnung der erteilten Patente zum Suchkriterium <i>Bainit und nahtloses Rohr</i> in Titel, Kurzfassung und Ansprüchen	51
3.11	Chronologische Entwicklung der erteilten Patente zum Suchkriterium <i>Bainit und nahtloses Rohr</i> in Titel, Kurzfassung und Ansprüchen	51
4.1	Prozessablauf zur Herstellung eines nahtlosen Stahlrohres der voestalpine Tubulars GmbH & Co KG	56

4.2	Prozessablauf des Härtens und Anlassens in der Ölfeldrohradjustage der voestalpine Tubulars GmbH & Co KG	57
4.3	Schema des Prozessflusses im Blankglühofen der Handels- und Sonderrohradjustage der voestalpine Tubulars GmbH & Co KG	58
4.4	Einflussanalyse zur Ausbildung eines hochfesten Gefüges bei der Nahtlosrohrherstellung	59
4.5	Ursachen und Wirkung zur Ausbildung eines karbidfreien bainitischen Gefüges bei nahtlosen Stahlrohren.	60
4.6	Schematische Darstellung der untersuchten Wärmebehandlungsrouten	61
4.7	Bewertung der Wärmebehandlungsmöglichkeiten für bainitische Rohre	64
5.1	Schema des Vorgehens zu den Untersuchungen und Entwicklungen der Legierungskonzepte	67
5.2	Bestimmung von Umwandlungspunkten der Versuchsschmelze 2 mittels Dilatometerkurven	71
5.3	Bestimmung der Phasenumwandlung für die Erstellung eines kontinuierlichen ZTU Diagramms	72
5.4	Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubilder der Versuchsschmelze 1	74
5.5	Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubilder der Versuchsschmelze 2	74
5.6	Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubilder der Versuchsschmelze 3	75
5.7	Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubilder der Versuchsschmelze 4	76
5.8	Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubilder der Versuchsschmelze 5	76
5.9	Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubilder der Versuchsschmelze 6	77
5.10	Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubilder der Versuchsschmelze 7	77
5.11	Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubilder der Versuchsschmelze 8	78
5.12	Versuchsaufbau der Fast Thermal Treatment Unit (FTTU) des servohydraulischen Umformsimulators Servotest	79
5.13	Geometrie der angepassten Zugprobe für die durchgeführten Versuche	79
5.14	Aufnahme einer Zugprobe mit optischem Vermessungssystem GOM ARAMIS	80
5.15	Darstellung der Vermessung einer Kerbschlagprobe zur Bestimmung der Crack Sensitive Ratio CSR	82
5.16	Vermessung der Austenitkörner anhand lichtmikroskopischer Gefügebilder	83
5.17	Vergleich der Austenitkorngrößen der Versuchsschmelzen 2-8	84
5.18	Ermittlung der Umwandlungskinetik für die Modellierung.	88
5.19	Ermittlung der Volumendehnung aus der Dilatometerkurve	89
5.20	Übersicht über die Ermittlung des Greenwood-Johnson-Parameters der VS2	90
5.21	Gefügebilder der Versuchsschmelze 1 mit groben Karbiden	92
5.22	SE-Bilder der Versuchsschmelze 2 und 4 as-quenched	93
5.23	TEM-Bilder der Versuchsschmelze 2 as-quenched	93
5.24	TEM-Bilder der Versuchsschmelze 4 as-quenched	94
5.25	SE-Bilder der Versuchsschmelzen 2 und 4 $\lambda=2$	95
5.26	HAADF-Bilder der Versuchsschmelze 2 und 4 nach kontinuierlicher Abkühlung $\lambda=2$	96
5.27	Gefüge-Analyse der Versuchsschmelze 2 $\lambda=2$	96
5.28	TEM-Analyse der Versuchsschmelze 4 $\lambda=2$	97
5.29	SE und HAADF-Bilder der Versuchsschmelze 3 $\lambda=3$	98
5.30	SE und HAADF-Bilder der VS2 Q&P 440°C	99
5.31	TEM-Bilder der VS2 Q&P 440°C	99
5.32	HAADF und TEM-Bild der VS2 Q&P 400°C	100
5.33	Gefügebilder mit LePera-Ätzung der kontinuierlichen Abkühlung nach $\lambda=2$ der Versuchsschmelzen 2 und 3 im Vergleich	100

5.34	REM Aufnahmen des Gefüges einer mikrolegierten C–Mn–B Schmelze und Wärmebehandlung mittels Gleeble 3800 aus der Literatur	103
5.35	Gefügeanalyse der Versuchsschmelze 7 mit linearer Abkühlung mittels Gleeble 3800.	103
5.36	Gefügeanalyse der Versuchsschmelze 8 mit linearer Abkühlung mittels Gleeble 3800.	104
5.37	Gefügeanalyse der exponentiellen Abkühlungen der Versuchsschmelze 8	104
5.38	Gefügeanalyse der exponentiellen Abkühlungen der Versuchsschmelze 7	105
5.39	Gefügeanalyse der exponentiellen Abkühlungen der Versuchsschmelze 5	106
5.40	Gefügeanalyse der exponentiellen Abkühlungen der Versuchsschmelze 6	106
5.41	Gefügeanalyse der Versuchsschmelze 5 mit linearer Abkühlung mittels Gleeble 3800.	106
5.42	Gefügeanalyse der Versuchsschmelze 6 mit linearer Abkühlung mittels Gleeble 3800.	107
6.1	Vergleich der as–quenched, Q&T 700 °C, $\lambda=2$ und $\lambda=5$ Wärmebehandlungen der Versuchsschmelzen 2 und 4	115
6.2	Vergleich der as–quenched, Q&T 700 °C $\lambda=2$ und kontinuierlichen Abkühlung $\lambda=5$ bei (a) und $\lambda=3$ bei (b) Wärmebehandlungen der Versuchsschmelzen 2 und 3	116
6.3	Vergleich der Dilatation aus den ZTU–Aufnahmen der Versuchsschmelzen 2 und 3	116
6.4	Vergleich der as–quenched, Q&T 700 °C $\lambda=2$ und $\lambda=5$ Wärmebehandlungen der Versuchsschmelzen 5 und 6	117
6.5	Vergleich der as–quenched, Q&T 700 °C $\lambda=2$ und kontinuierlichen Abkühlung $\lambda=5$ bei (a) und $\lambda=3$ bei (b) Wärmebehandlungen der Versuchsschmelzen 7 und 8	117
A.1	ZTU-Schaubilder aus JMatPro®–Berechnungen der Versuchsschmelze 1	132
A.2	ZTU-Schaubilder aus JMatPro®–Berechnungen der Versuchsschmelze 2	133
A.3	ZTU-Schaubilder aus JMatPro®–Berechnungen der Versuchsschmelze 3	133
A.4	ZTU-Schaubilder aus JMatPro®–Berechnungen der Versuchsschmelze 4	133
A.5	ZTU-Schaubilder aus JMatPro®–Berechnungen der Versuchsschmelze 5	134
A.6	ZTU-Schaubilder aus JMatPro®–Berechnungen der Versuchsschmelze 6	134
A.7	ZTU-Schaubilder aus JMatPro®–Berechnungen der Versuchsschmelze 7	134
A.8	ZTU-Schaubilder aus JMatPro®–Berechnungen der Versuchsschmelze 8	135
B.1	Darstellung der Zugfestigkeit der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 über die untersuchten Wärmebehandlungen	137
B.2	Darstellung der Zugfestigkeit der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8 über die untersuchten Wärmebehandlungen	138
B.3	Darstellung der Dehngrenze der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 über die untersuchten Wärmebehandlungen	138
B.4	Darstellung der Dehngrenze der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8 über die untersuchten Wärmebehandlungen	139
B.5	Darstellung des Dehngrenzenverhältnisses der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 über die untersuchten Wärmebehandlungen	139
B.6	Darstellung des Dehngrenzenverhältnisses der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8 über die untersuchten Wärmebehandlungen	140
B.7	Darstellung der Bruchdehnung der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 über die untersuchten Wärmebehandlungen	140
B.8	Darstellung der Bruchdehnung der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8 über die untersuchten Wärmebehandlungen	141
B.9	Darstellung der Brucheinschnürung der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 über die untersuchten Wärmebehandlungen	141
B.10	Darstellung der Brucheinschnürung der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8 über die untersuchten Wärmebehandlungen	142
B.11	Darstellung der Kerbschlagarbeit der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 über die untersuchten Wärmebehandlungen	142

B.12 Darstellung der Kerbschlagarbeit der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8 über die untersuchten Wärmebehandlungen	143
B.13 Übergangstemperatur der as-quenched-Zustände der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4	143
B.14 Übergangstemperatur der as-quenched-Zustände der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8	144
B.15 Übergangstemperatur der $\lambda=2$ -Abkühlungen der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 .	144
B.16 Übergangstemperatur der $\lambda=2$ & T 700 °C-Zustände der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4	145
B.17 Übergangstemperatur der Q&T 700 °C-Zustände der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4	145
B.18 Übergangstemperatur der Q&T 700 °C-Zustände der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8	146
B.19 Übergangstemperatur der linearen Abkühlung mit -3 °C/s der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8	146
B.20 Übergangstemperatur der linearen Abkühlung mit -9 °C/s der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8	147
B.21 Darstellung des Produktes aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung (Product of Strength and Elongation PSE) der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 über die untersuchten Wärmebehandlungen	147
B.22 Darstellung des Produktes aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung (Product of Strength and Elongation PSE) der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8 über die untersuchten Wärmebehandlungen	148
B.23 Darstellung der Crack Sensitive Ratio (CSR) der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 über die untersuchten Wärmebehandlungen	148
B.24 Darstellung der Crack Sensitive Ratio (CSR) der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8 über die untersuchten Wärmebehandlungen	149
B.25 Durchhärtebarkeitskurven aus dem Jominy-Versuch der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 mit Austenitisierungstemperatur laut Legende	149
B.26 Durchhärtebarkeitskurven aus dem Jominy-Versuch der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 mit Austenitisierungstemperatur 1000 °C	150
B.27 Durchhärtebarkeitskurven aus dem Jominy-Versuch der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8 mit Austenitisierungstemperatur laut Legende	150
B.28 Durchhärtebarkeitskurven aus dem Jominy-Versuch der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8 mit Austenitisierungstemperatur 1000 °C	151

Tabellenverzeichnis

3.1	Liste der Suchkriterien für die Patentrecherche	45
3.2	Vergleich der Treffer <i>Bainit und Stahl</i> bzw. <i>Bainit und nahtlos und Stahl</i>	47
5.1	Statistische Auswertung der Austenitkorngröße der Versuchsschmelze 7.	84
5.2	Übersicht der untersuchten Gefüge mittels TEM.	101
A.1	Chemische Analyse der Versuchsschmelzen (VS) 1-8 in Gew.%.	131
A.2	Berechnungsergebnisse der entscheidenden Phasenumwandlungspunkte der Versuchsschmelzen 1-8 aus thermodynamischen Modellen nach Buchmayr, 2002 [Buc02].	132
B.1	Übersicht der verschiedenen Wärmebehandlungen von Versuchsschmelze 2, 3 und 4 mit den verfahrensrelevanten Temperaturen und Abkühlzeiten	152
B.2	Übersicht der verschiedenen Wärmebehandlungen von Versuchsschmelze 5, 6, 7 und 8 mit den verfahrensrelevanten Temperaturen und Abkühlzeiten	153
B.3	Ergebnisse aus Kerbschlagbiegeversuch, Härtemessung, Hydrogen – Induced – Cracking – Test und Zugversuch der Versuchsschmelze 2	154
B.4	Ergebnisse aus Kerbschlagbiegeversuch, Härtemessung, Hydrogen – Induced – Cracking – Test und Zugversuch der Versuchsschmelze 3	155
B.5	Ergebnisse aus Kerbschlagbiegeversuch, Härtemessung, Hydrogen – Induced – Cracking – Test und Zugversuch der Versuchsschmelze 4	156
B.6	Ergebnisse aus Kerbschlagbiegeversuch, Härtemessung, Hydrogen – Induced – Cracking – Test und Zugversuch der Versuchsschmelze 5	157
B.7	Ergebnisse aus Kerbschlagbiegeversuch, Härtemessung, Hydrogen – Induced – Cracking – Test und Zugversuch der Versuchsschmelze 6	158
B.8	Ergebnisse aus Kerbschlagbiegeversuch, Härtemessung, Hydrogen – Induced – Cracking – Test und Zugversuch der Versuchsschmelze 7	159
B.9	Ergebnisse aus Kerbschlagbiegeversuch, Härtemessung, Hydrogen – Induced – Cracking – Test und Zugversuch der Versuchsschmelze 8	160
B.10	Ergebnisse aus der Austenitkorngrößenauswertung nach individueller Austenitsierungstemperatur mittels planimetrischer Messmethode	161
B.11	Ergebnisse aus der Austenitkorngrößenauswertung nach einheitlicher Austenitsierungstemperatur bei 1000 °C mittels planimetrischer Messmethode	161

1 Einleitung und Problemstellung

Auf Grund ihrer vielfältigen Anwendungen wird trotz derzeitiger Stagnation durch den Ölpreisinbruch die Nachfrage für nahtlose Stahlrohre weltweit weiter ansteigen. Gerade Anwendungen im Automobilbau und in der Ölförderindustrie als sogenannte OCTG (Oil Country Tubular Goods) stehen im Absatzfokus der produzierenden Industrie. Durch intensive Forschungstätigkeit haben sich in den letzten zwei Jahrzehnten Stähle etabliert, die auf Grund ihres Legierungskonzeptes und gezielter Wärmebehandlung die scheinbar gegensätzlichen Anforderungen Festigkeit und Zähigkeit miteinander gut vereinigen können. Besonders die hochfesten Gefüge mit karbidfreien bainitischen Phasenanteilen zeigen starkes Potential an Festigkeits-Zähigkeits-Eigenschaften.

Seit der ersten wissenschaftlichen Beschreibung des Zwischenstufengefüges im Jahr 1930 wurde Bainit lange Zeit nicht speziell für die Anwendung an Produkten in Betracht gezogen [Bha10], [Aus78]. Einzig in der Kugel- bzw. Wälzlagerindustrie wurde die Kombination der Eigenschaften zur Herstellung hochwertiger Wälzkörper [CF75] angewendet. Lange Zeit wurde vor allem den klassischen Vergütungsgefügen gegenüber der Zwischenstufenmorphologie der Vorzug gegeben, da hier scheinbar höhere Festigkeiten erzielbar waren. Zum Thema Bainit, oder im deutschen auch oft als Zwischenstufe bezeichnet, wurde in den ersten Jahrzehnten seit seiner Entdeckung sehr viel Forschungsintensität betrieben, deren Ergebnisse später nicht weiter verfolgt wurden oder für industrielle Zwecke umgesetzt wurden. Oft ist tradiertes Wissen auch ein Hemmschuh für neue Technologien, was ein wichtiger Aspekt für Anwendung und Produktinnovation ist. Durch die Entwicklung hochfester Stähle (Advanced High Strength Steels oder kurz AHSS) rückte der Bainit in seinen unterschiedlichen Modifikationen verstärkt in den Mittelpunkt der Stahlproduktion und somit der metallkundlichen Betrachtungen. Durch das vertiefte Wissen werden gegenwärtig Anwendungen neu gestaltet und verbessert. Besonders sind hier die karbidfreien Bainitgefüge zu nennen [Ble14].

1.1 Forschungsidee

Das nahtlose Rohr als Konstruktionselement mit dem Vorteil hoher spezifischer Steifigkeit sowie als Träger flüssiger und gasförmiger Medien, in geschweißter oder nahtloser Ausführung und in unterschiedlichen Querschnittformen, entwickelte sich zu einem unverzichtbaren Bauteil für viele Anwendungsbereiche. Die technischen Anforderungen an solche Rohre umfassen eine hohe Festigkeit verbunden mit guter Zähigkeit. Speziell im Bereich der ölfördernden Industrie spielen neben den technischen Bedingungen, auch natürliche Einflüsse durch die Bohrung und Förderung eine große Rolle. Ein besonderes Augenmerk wird hierbei auf das Betriebsverhalten

unter äußerem Einfluss von Sauerstoff (H_2S) gelegt. Für den Einsatz von Ölfeldrohren werden vom Kunden gegenwärtig Güten gefordert, die neben Streckgrenzen über 900 MPa ausreichende Sauerstoffbeständigkeit aufweisen [KBR11]. Dazu kommen die wirtschaftlichen Aspekte, die ein Produkt wettbewerbsfähig machen. Bei massiv umgeformten Komponenten hängt ein Großteil der Kosten einerseits vom eingesetzten Werkstoff (ca. 50 %), andererseits vom Wärmebehandlungsprozess (ca. 10 %) ab [Buc15]. Bei der Herstellung von nahtlosen Rohren sind gegenwärtig die Vergütungsrouden Stand der Technik. Diese führt neben den relativ hohen Prozesskosten speziell bei dickeren Wandstärken zu heterogenen Gefügen [GM05][GPB09a].

Durch die verstärkte Entwicklung von Produkten mit bainitischen Mikrostrukturen ist es möglich, hochfeste Gefüge mit hervorragenden Zähigkeitseigenschaften direkt aus der Umformhitze heraus herzustellen und so Prozesskosten zu minimieren. Freier Wasserstoff setzt sich bevorzugt an inkohärenten Gitterplätzen wie Versetzungen oder Karbiden an und verursacht dort Rissbildung und Versprödung. Durch die bereits erwähnten karbidfreien bainitischen Mikrostrukturen könnte hier eine innovative Verbesserung hinsichtlich Gütezahl (Produkt aus Festigkeit und Bruchdehnung) und Verhalten gegenüber Wasserstoffversprödung erzielt werden.

1.2 Zielsetzung und Aufgabe der Untersuchungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gilt es, Vergleiche zwischen unterschiedlichen hochfesten, mehrphasigen Mikrostrukturen zu ziehen und die Eigenschaften dieser bezüglich mechanischem Verhalten heraus zu arbeiten. Ergänzend sind Untersuchungen zum Widerstand von bainitischen und weiteren hochfesten Gefügeständen gegenüber Wasserstoffversprödung anzustellen. Jüngste Entwicklungen im Bereich hochfester Stähle haben gezeigt, dass mit speziellen Temperaturführungen und Einstellung eines karbidfreien Bainits durch Anteile an Restaustenit, höhere Zähigkeiten erreichbar sind. Es wird angenommen, dass sich die verschiedenen Gefügeausbildungen hinsichtlich der unterschiedlichen Umwandlungsdehnungen auf das Eigenspannungsniveau und durch Karbidfreiheit auf das Angebot der Wasserstoff-Fallen und damit auf die Sauerstoffbeständigkeit auswirken können. Hieraus gilt es Legierungskonzepte zu gestalten, welche über die Wärmebehandlungsrouten

- Vergütung (Quenching and Tempering Q&T),
- isothermes Halten (klassisches Bainitisieren),
- kontinuierliches Abkühlen und
- Quenching and Partitioning (Q&P)

für bainitische Gefüge umsetzbar sind. Bei der Legierungskonzeptionierung soll der Schwerpunkt auf Einfluss von Kohlenstoff, Silizium, Chrom und Mangan untersucht werden. Hierfür wurden acht Versuchsschmelzen abgegossen und charakterisiert.

Basierend auf der Idee Restaustenit im Gefüge zu generieren, muss der werkstofftechnologische Effekt der spannungsinduzierten Umwandlung beachtet werden. Zur fundamentierten Untersuchung dieses Aspektes wird ein numerisches Modell entwickelt, über welches die Gefügeänderung

bei der Verschraubung von OCTGs (Oil Country Tubular Goods) aufgezeigt werden kann, welches aber nicht näher in der Dissertation ausgeführt wird.

Ein weiterer wesentlicher Teil der Arbeit ist die Darstellung der industriellen Umsetzbarkeit von bainitischen nahtlosen Rohren. Hierzu zählt einerseits die Analyse des Herstellprozesses mit wesentlichen Einflussfaktoren auf die technologischen Merkmale des Endproduktes, andererseits die Betrachtung der Wettbewerbs- und Patentrechtssituation.

An dieser Stelle sei auch der Hinweis gegeben, dass die Fachliteratur zu den sich überschneidenden Themen sehr stark mit der englischen Sprache behaftet ist und einige Begriffe bislang nicht übersetzt wurden bzw. in englischer Sprache in der deutschen Fachwelt Verwendung finden. In vorliegender Arbeit wird versucht, möglichst die deutschen Begriffe zu verwenden, oft muss allerdings auf Grund der leichteren Verständlichkeit und besseren Lesbarkeit hierauf verzichtet werden.

2 Stand der Technik

Aus wissenschaftlicher Sicht sind bislang verschiedene Legierungselemente und –konzepte zum Thema bainitische Mikrostrukturen sehr gut untersucht und beschrieben worden [GPB09a]. Den Gebrauchseigenschaften von Produkten mit bainitischen Mikrostrukturen ist hingegen relativ wenig Aufmerksamkeit zugekommen. Dies äußert sich beispielsweise dadurch, dass gleiche Schmiedestücke für unterschiedliche Produktanwendungen Verwendung finden, was bei tieferem Verständnis von Stahlgefügen zu Einsparungspotential und verbesserten Eigenschaften führen kann. Den bainitischen Mikrostrukturen kommt neben den vergüteten Martensit– Gefügen auf Grund ihrer herausragenden Kombination aus Festigkeit und Zähigkeit eine besondere Rolle als Konstruktionswerkstoff zu [Bha01].

2.1 Oil Country Tubular Goods

Der Begriff Oil Country Tubular Goods (OCTG) oder Ölfeldrohre ist der Überbegriff aller Rohre, welche in der Öl– und Gasindustrie Verwendung finden und den gültigen API–Normen (American Petroleum Institute) ihres jeweiligen Anwendungsgebietes unterliegen. Im speziellen handelt es sich um Bohrgestänge, Futterrohre mit einem Außendurchmesser $\geq 4,5''$ und Steigrohre mit einem Außendurchmesser $\leq 4,5''$, die unterschiedlichen Anforderungen ausgesetzt sind. Ihr Einsatz stellt im Allgemeinen einen großen Kostenfaktor dar [Aad06], was intensive Bemühungen zur Verbesserung ihrer Eigenschaften und gezielte Anwendung mit sich bringt. Leitungsrohre (Linepipes) gehören streng genommen nicht mehr zu den OCTG.

Ölfeldrohre haben an beiden Enden Verbindungen bzw. Gewinde, die zur Verschraubung mit dem nächsten Rohr dienen. Diese Verbindungen unterscheiden sich vor allem durch die maximal zulässigen Belastungen, die Geometrie, durch unterschiedliche Dichtungsformen und das Strömungsprofil. Als Hauptkriterien für den Einsatz gelten eine ausreichende Festigkeit und Dichtigkeit. Die Vielzahl der unterschiedlichen Gewinde und –geometrien sind durch das API genormt oder auch als Premium–Verbindung durch den Hersteller selbst festgelegt. Letztere gewinnen durch die maßgeschneiderte Einsatzfähigkeit an individuelle Bedingungen zunehmend an Bedeutung [Kla12].

Casing und Tubing müssen anhand der gültigen ISO 13679 Norm [ISO15] getestet werden. Es gilt einerseits einer mehrmaligen Verschraubung (Casing 3 mal, Tubing 10 mal) , andererseits einen Test von kombinierter Belastung je Connection Application Level (CAL–Klasse) standzuhalten.

Typischer Weise werden Ölfeldrohre über nahtlose Rohrherstellverfahren mit anschließendem Vergüten (siehe Kapitel 2.2) hergestellt.

2.1.1 Arten der OCTG

Die vorher bereits erwähnten relevanten Rohre die im Ölfeld Einsatz finden, sollen im Folgenden kurz näher beschrieben werden. Nähere Spezifikationen sind in den zugehörigen API-Normen zu finden [API90][API95][API05][API01][ISO21].

Futterrohre (Casing)

Dies sind Großrohre mit 8–12 m Länge, die nacheinander teleskopartig in das frische Bohrloch eingesetzt, mit dem nächsten Rohr verschraubt und im Anschluss meist zementiert werden. Die nach API genormten Durchmesser bewegen sich von 4,5 bis 20". Hauptaufgaben der Futterrohre sind Schutz und Stabilisierung der Bohrlochwand und die Verhinderung des Austauschs von Gasen und Flüssigkeiten (Frischwasser aus der Gesteinsformation bzw. Gasmigration aus seichten Gaslinsen) im Bohrloch. Das zusätzliche Einzementieren der Rohre im Bohrloch schützt beispielsweise vor Korrosion oder auch vor temperaturbedingter Ausdehnung der Rohre und verhindert Fluidmigration von tieferen in seichtere Gesteinsschichten (z.B. Gas oder Oel in Grundwasser) [Kla12].

Steig- oder Förderrohre (Tubing)

Mit Hilfe der Steig- bzw. Förderrohre kann ein Fluid aus der Lagerstätte gefördert oder auch injiziert werden. Sie sind die Verbindung zwischen Lagerstätte und Bohrlochkopf und sollen das Entweichen des zu fördernden Mediums mit dem Ringraum, dem verbleibenden Spalt zwischen Verrohrung und Gebirge, des Casing verhindern. Tubing werden hauptsächlich wegen ihrer leichten Austauschbarkeit im Vergleich zu einzementierten Casing in der Produktion angewandt. Sie sind sehr hohen Kräften und stetiger Korrosion durch das Fördermedium ausgesetzt.

Bohrgestänge (Drillpipes)

Diese sind Rohre aus Stahl oder Aluminium mit Wandstärken zwischen 4,8–10 mm zur Gestaltung und Aufschließung eines Bohrloches. Ihre hohle rohrförmige Ausführung dient zur Beförderung der Bohrflüssigkeit (Bohrspülung) in das Bohrloch und zum Austrag des Rohöls. Je nach Ausführung sind Bohrgestänge zwischen 27 und 32 Fuß (etwa 8–10 m) lang. Das Bohrgestänge trägt die gesamte Bohrlochgarnitur (Bottom Hole Assembly), überträgt die Drehbewegung auf den Bohrmeißel und nimmt das Moment bei Untertageantrieben auf [Aad09][Kla12].

2.1.2 Gewindeverbindungen

Generell bestehen OCTG-Verbindungen aus einem Gewinde und einer Dichtung. Das überlappende Rohrende, das den Abschluss der Verbindung nach außen darstellt und ein Innengewinde trägt wird als *Box* bezeichnet, der innen liegende Rohrauslauf mit Außengewinde als *Pin*. Die Normverbindungen bekommen ihre Dichtheit durch zusätzliche Teflonringe, während

die Premium-Verbindungen sich großteils durch einen metallischen Dichtsitz auszeichnen. Eine Sonderform stellt das Muffengewinde dar, wo zwei Pins über eine Muffe miteinander verbunden werden. In Abbildung 2.1 ist die schematische Skizze einer marküblichen Premium-Verbindung dargestellt.

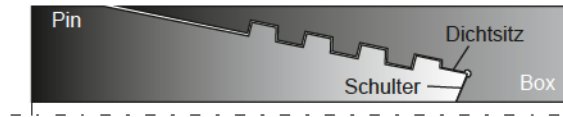


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Premium-Verbindung für Ölfeldrohre.

Der Großteil der API-Normgewinde trägt Rundgewinde, während die Premiumverbindungen mit metallischem Dichtsitz Trapezgewindeform führen. Die Gewinde sind meistens konisch ausgelegt. Hierfür wird als Maß die Neigung der Flankenlinie, angenommen, was standardmäßig bei einem Verhältnis von 1:16 liegt (Verhältnis von Innendurchmesser zu Außendurchmesser). Eine besondere Bedeutung der Rohrverbindungen bekommen der Dichtsitz und die Schulter. Die erzeugte Flächenpressung im Dichtsitz muss größer als der Druck des anstehenden Mediums sein. Gleichzeitig sollte die Spannung die Streckgrenze des Werkstoffes nicht übersteigen. Daraus ergibt sich eine definierte Verschraubendposition, bei der die gewünschte Flächenpressung kurz vor dem Ende der Verschraubung auftritt. Die Aufgabe des maximalen Anschlags der Verbindung übernimmt die Schulter. Gleichzeitig überträgt diese mit dem Gewinde die Axialkräfte und Torsionsmomente, wodurch ein Nachverschrauben im Betrieb verhindert wird. Auf die Ausprägung und Gestaltung der Schulter und des Dichtsitzes soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden, es sei der Hinweis auf die Fachliteratur angegeben [Kla12].

2.1.3 Anforderungen an Rohre durch technische und natürliche Umgebungsbedingungen

Die auftretenden Belastungen für Rohre im Einsatzgebiet eines Bohrloches sind sehr weit gestreut. Im Zuge der Weiterentwicklung von Bohrtechniken wie beispielsweise dem Horizontalbohren und der Erschließung neuer Lagerstätten die immer tiefer im Erdinneren zu finden sind, treten neben den sehr hohen mechanischen Belastungen, Temperaturschwankungen und Korrosionsangriffen durch die Umgebung und das zu fördernde Medium auf. Die Haupteinflüsse sind

- **Axialbelastungen** durch das Eigengewicht des Stranges, Abbrems- und Anfahrvorgänge, **Innen und Außendruck** durch Spülung beim Bohren, Gebirgsformation, Förderdruck und Lagerstättendruck,
- **Drehmoment** auf den Bohrgestängen und in Ausnahmefällen bei Steig- und Futterrohren,
- **Biegung** durch Ablenkung des Bohrpfad oder auch horizontale Gebirgsverschiebungen,
- **Temperaturanstieg** durch zunehmende Tiefe der Teufe (bergmännischer Begriff für die Tiefe) und Umgebungsbedingungen,
- **Korrosion** auf Grund des Fördermediums und des umgebenden geologischen Massivs [Kla12].

2.2 Verfahren zur Herstellung nahtloser Rohre

Nahtlose Stahlrohre sind geschlossene Hohlzylinder mit meist kreisförmigem Querschnitt die durch Walzen oder Pressen hergestellt werden. Übliche Außendurchmesser liegen zwischen 4 und 600 mm bei Rohrwanddicken von 0,5 bis 20 mm [Kla09]. Für das vorliegende Projekt stand das Warmwalzen nahtloser Stahlrohre im Mittelpunkt, worauf im Folgenden näher eingegangen werden soll. Da es sich bei Stahlrohren um rotationssymmetrische Bauteile handelt, können diese alternativ auch im Schleudergussverfahren, mittels Strangpressen oder durch Bohren hergestellt werden.

Als Vormaterial wird hauptsächlich Rundstrangguss mit etwa 5 m Länge eingesetzt, welcher vor der Umformung auf 1200 bis 1300 °C im Drehherd- oder Hubbalkenofen vorgewärmt wird. Das Warmwalzen nahtloser Rohre wird grundsätzlich in drei Schritte, das Lochen des Hohlblocks, das Strecken zum Mutterrohr (Elongieren) und das Fertigwalzen zum Rohrdurchmesser eingeteilt. In Abbildung 2.2 ist eine Übersicht über die gängigen Umformverfahren zur Herstellung nahtloser Stahlrohre und ihr Fertigungsweg gezeigt. Der Name des Hauptaggregates für den Streckvorgang ist bestimmend für die Bezeichnung des Herstellverfahrens.

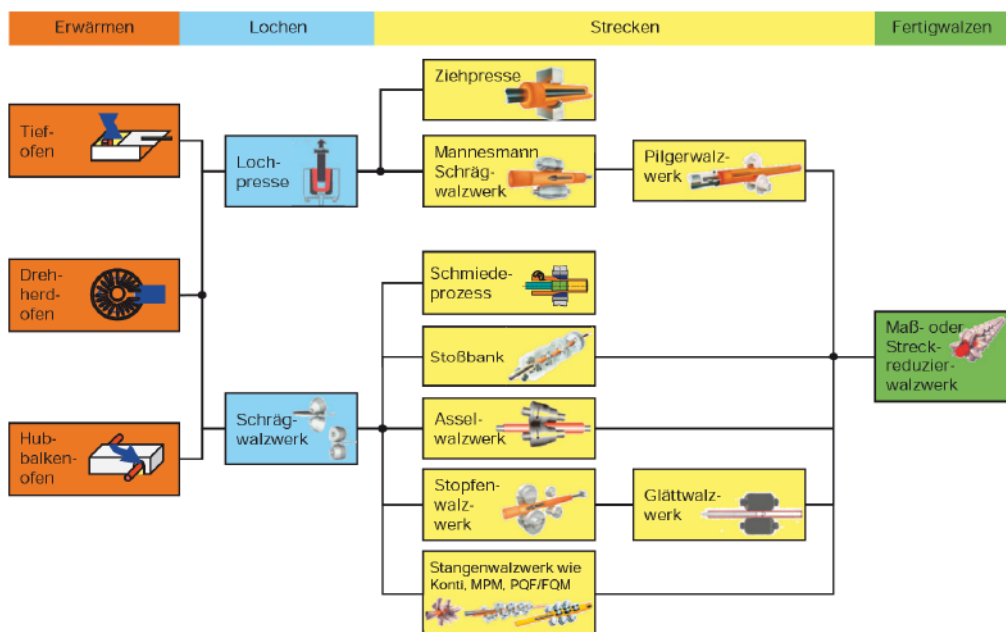


Abbildung 2.2: Übersicht über die gängigen Umformverfahren zur Herstellung von nahtlosen Stahlrohren [HNS11].

2.2.1 Blockerwärmung

Die Hauptkriterien bei der Erwärmung des Vormaterials sind eine gute Durchwärmung, eine gleichmäßige Ofenatmosphäre und die Temperaturgleichmäßigkeit. Zur Erwärmung der Blöcke bei der Nahtlosrohrherstellung wird heute hauptsächlich der Drehherdofen eingesetzt. Dieser bietet neben seiner kompakten Bauweise, den Vorteil der gleichmäßigen Erwärmung, eine flexible Wärmebedarfsanpassung und einen relativ niedrigen spezifischen Energiebedarf. Drehherdöfen sind drehbar gelagert und werden auf Schienen kreisförmig bewegt. Das kalte Einsatzgut

wird durch eine Beschickungsmaschine in den Herdraum eingebracht und durchläuft 7 Heiz- bzw. Ausgleichszonen die über ein komplexes Ofenführungssystem geregelt sind. Im Verlauf des Herstellprozesses verliert die Rohrluppe bis zu 1000 °C. Daher muss diese vor dem Streckreduzierwalzwerk zur Weiterverarbeitung auf etwa 1050 °C nachgewärmt werden (Nachwärmofen). Hier kommen hauptsächlich Hubbalkenöfen zum Einsatz, die den Vorteil bieten, dass durch das tragende Transportieren der Rohrluppen Kältestellen am Walzgut vermieden werden. Ein typisches Zeit-Temperatur Profil über den Verlauf des Herstellprozesses von nahtlosen Rohren ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

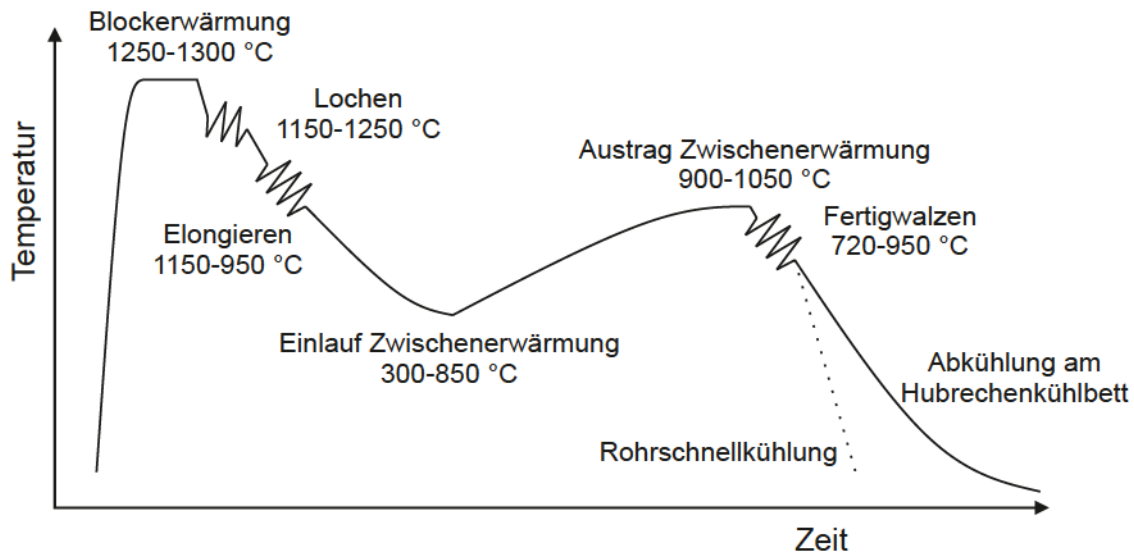


Abbildung 2.3: Schematisches Temperatur-Zeit Profil bei der Nahtlosrohrproduktion [Kla09].

Um hochfeste Rohre herstellen zu können ist eine exakte Zeit-Temperatursteuerung unerlässlich. Aus eingehenden wissenschaftlichen Arbeiten und Umsetzungen im industriellen Betrieb konnten verschiedene Einflussparameter ausfindig gemacht werden, die es ermöglichen höhere Festigkeiten bei gesteigerter Zähigkeit über den Prozess zu gewinnen. In der ersten Stufe gilt es bei der Temperaturführung eine Zwischenabkühlung unter die A_3 -Temperatur einzubauen. Die größte Festigkeit wird durch die Anwendung einer thermomechanischen Walzung mit Rohrschnellkühlung nach dem letzten Umformschritt erzielt [Kla09]. Die Stufe der Rohrschnellkühlung bewirkt zusätzlich eine Verbesserung der Oberflächenqualität der Rohre.

2.2.2 Lochen durch Schrägwalzen

In modernen Rohrwalzwerken, die Ansprüche hinsichtlich Qualität und Leistung erheben, kommen vornehmlich kontinuierlich betriebene Längswalzverfahren mit Schrägwalzwerk als Lochaggregat zum Einsatz [Kla09]. Die Entwicklung des Schrägwalzens geht auf die Gebrüder Mannesmann im Jahr 1885 zurück. Das Prinzip basiert darauf, dass zwei gleichsinnig rotierende, schräg zueinander angeordnete angetriebene Walzen, die den dazwischen befindlichen Block in

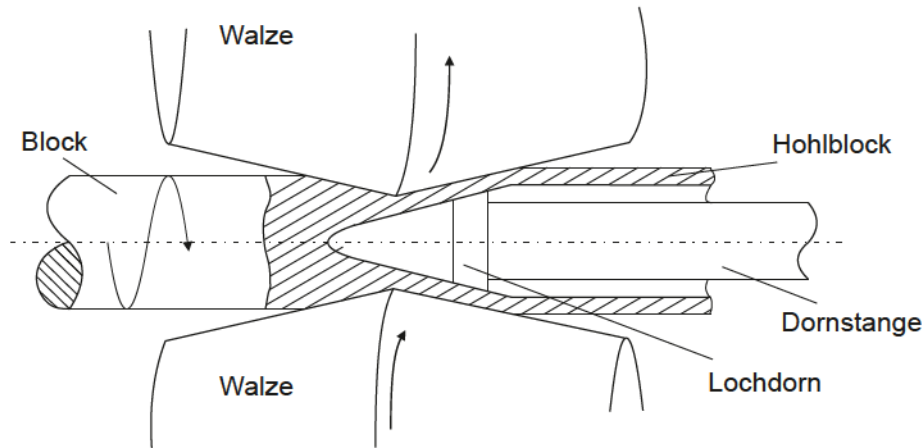


Abbildung 2.4: Prinzipskizze des Rohrwalzens mit dem Schrägwalzverfahren [HNS11].

eine schraubenlinienförmige Bewegung versetzen. Das Werkstück wird so über einen in der Walzenlinie befindlicher Lochdorn zum Hohlblock gelocht. Durch das Friemeln (Wechsel zwischen Druck- und Zugspannungen) wird der Kern aufgelockert und dann über einen Dorn gewalzt. Unbedingt sollte aber ein inneres Aufreißen des Blockes vor der Dornspitze vermieden werden, da das Walzgut ansonsten Innenfehler aufweisen kann. Es entsteht ein Hohlblock (auch Rohrluppe genannt), also ein dickwandiges Rohr. Abbildung 2.4 zeigt eine Prinzipskizze zum Schrägwalzverfahren. Da der Werkstofffluss in Richtung des Umfangs gerichtet ist, führt eine Wanddickenabnahme zu einer Umfangsvergrößerung. Daher wird über das Schrägwalzen keine gewünschte Enddicke eingestellt. Die Arbeitswalzen sind in einem Winkel von 8 bis 12° gegen die Walzgutachse geneigt. Um das Aufweiten des Block zu vermeiden werden unterschiedliche Bauformen mit feststehenden Ober- und Unterführungen (Stiefelschrägwalzwerk) oder auch feststehende Führungen durch umlaufende große Scheiben (Diescherscheiben) eingesetzt. Heutige Lochschrägwalzwerke haben nahezu immer eine vertikale Walzenanordnung sowie umlaufende Diescherscheiben zur Walzgutführung [HNS11].

Als entscheidende Qualitätskriterien beim Schrägwalzprozess gelten eine möglichst geringe Exzentrizität des gelochten Blocks und ausreichende Innenoberflächenqualität (Rissfreiheit). Anlagentechnisch spielt hier der Einlaufbereich, die Walzgutführung und die Auslaufseite des Schrägwalzwerkes eine bedeutende Rolle [Kla09].

2.2.3 Elongieren

Im nächsten Schritt der Nahtlosrohrherstellung wird die Rohrluppe in mehreren Schritten gestreckt bzw. elongiert. Dazu können zum Beispiel Schrägwalzwerke und Längswalzwerke verwendet werden. Alle Elongierverfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass ein bereits gelochter Einsatzblock nur in den Wanddicken verringert und dadurch im Durchmesser verändert wird.

Als Schrägwalzverfahren für das Elongieren wird das Diescherwalzverfahren, das Asselwalzverfahren oder auch die Kocks-Rotation-Mill (KRM) eingesetzt. Als Längswalzverfahren kommen

hauptsächlich das Pilgerschrittverfahren, die Rohrkontistraße, die Stopfenstraße und das Stoßbankverfahren zum Einsatz.

Pilgerverfahren

Das Pilgerverfahren war das erste Verfahren zur Massenherstellung nahtloser Rohre [HNS11]. Es wird vor allem für die Erzeugung von Rohren mit großen Außendurchmessern >300 mm und mittleren bis dicken Wandstärken beschränkt [HNS11][SHH79]. Durch Warmpilgern werden große nahtlose Rohre hergestellt, durch Kaltpilgern die warmgewalzten Rohlinge fertig gewalzt. Da der Prozess dem Schmieden sehr ähnlich ist, wird es oft für die Verarbeitung von Werkstoffen mit geringem Formänderungsvermögen eingesetzt. Beim Pilgerschrittverfahren wird die Rohrluppe mit einem innen sitzenden Dorn durch ein Walzenpaar geführt, das eine konische Kalibrierung aufweist und das auf der Rohrluppe eine hin- und hergehende Bewegung ausführt. Der Außendurchmesser des Dorns bestimmt dabei den Innendurchmesser der Rohrluppe. Anders als beim stetigen Walzen wird das Walzgut intermittierend (schrittweise) verformt [SHH79]. Die beiden Walzen drehen sich dabei in entgegengesetzter Richtung. Aufgrund der Kalibrierung erfolgt bei jedem Hub eine Freigabe der Luppe, so dass diese vorgeschoben und gedreht wird. Es können hohe Querschnitts- bzw. Wandstärke-Reduktionen bis über 80 % erreicht werden.

Rohrkontiwalzwerk

Das *Walzen über Dornstangen* oder auch *Rohrkontiverfahren* genannt, besteht aus 7 bis 9 hintereinander angeordneten Horizontal- und Vertikalgerüsten, deren Walzen gegeneinander um jeweils 90° versetzt sind und eine Neigung um 45° aufweisen. Als Innenwerkzeug dienen zylindrische Dornstangen, weswegen auch manchmal der Name Stangenwalzwerk üblich ist. Zu Beginn wird die Dornstange in den Hohlblock eingeschoben, dieser vom ersten Gerüst erfasst und bis zum letzten über der Dornstange ausgewalzt. Neben Walzlinie wird die Dornstange von der Luppe getrennt. Die Walzen sind entsprechend dem abnehmenden Rohraußendurchmesser entlang der Straße oval kalibriert. Dadurch wird ein Spiel zwischen Walzgut und Dornstange in der Kaliberflanke erzeugt, das im letzten Kaliber gleichmäßig auf den Umfang verteilt wird (Rundkaliber) und das Lösen der Dornstange von der Rohrluppe ermöglicht [Kla09]. Bis zum Jahr 2004 waren die Gerüste mit je zwei Walzen bestückt und um 90 Grad zueinander versetzt angeordnet. Danach haben sich drei Walzen pro Gerüst durchgesetzt [SHH79]. Jedes Gerüst ist selbst angetrieben um die Zug- und Druckspannungen welche durch die Streckung des Rohres entstehen, über die Walzenumfangsgeschwindigkeit ausgleichen zu können. Neben der Anzahl Walzen je Gerüst unterscheiden sich die Rohrkontistraßen auch durch den Einsatz der Dornstangen. Diese können frei mitlaufend, kontrolliert zurückgehalten, zurückgehalten und zurückgezogen verwendet werden [HNS11]. Das Verfahren gilt als das modernste zur Herstellung nahtloser Stahlrohre.

Stoßbankverfahren

Das Stoßbankverfahren verwendet als Ausgangsmaterial einen gelochten Knüppel mit Boden oder eine Rohrluppe mit einer angekümpelten (=hineingedrückten) Dornstange. Das Walzgut mit Dornstange wird dann durch mehrere hintereinander angeordnete Walzgerüste, sogenannte Rollenkörbe, mit drei nicht angetriebenen Walzen gestoßen. Die lichte Weite der Rollenkörbe wird dabei stetig kleiner [SHH79]. Die Umformkraft wirkt mittelbar über die Dornstange auf den Werkstoff ein [Kla09]. Das Einstellen der Wanddicke erfolgt über ein Anstellen der Walzen in den letzten Gerüsten bzw. über Gerüstwechsel, der Innendurchmesser wird von der Dornstange bestimmt [HNS11]. Die Dornstange wird durch ein kleines Schrägwalzwerk, Lösewalzwerk oder Reeler genannt, gelöst und kann anschließend gezogen und wieder in den Kreislauf eingebracht werden. An Stoßbänken sind Dornstangen mit meist zwei unterschiedlichen Durchmessern zwischen 70 und 160 mm im Einsatz. Typische Wanddicken der Rohrluppen betragen zwischen 3 und 20 mm, die Länge meist unter 20 m [Kla09].

Das Stoßbankverfahren ist besonders für das Walzen von dünn- bis mittelwandigen Rohren und Durchmessern von 1" bis 5,5" geeignet [HNS11]. Es ist sehr flexibel hinsichtlich Losgröße, Abmessungen und verarbeitbarer Stahlgüten (unlegiert bis hochlegiert) [Kla09].

Stopfenstraße

Lange Zeit galt die Stopfenstraße als das leistungsfähigste Verfahren zur Herstellung nahtloser Rohre [SHH79]. Abbildung 2.5 zeigt das Verfahrensschema in vier Schritten. Dabei wird die Rohrluppe auf einem fest verankerten Stopfen über ein Duowalzgerüst ausgewalzt (b) und so die Wanddicke vermindert. Nach dem Durchlauf wird der Stopfen von der Stange entfernt (c), die Walzenstellung geöffnet und ein Rückhohlwalzenpaar angestellt (d). Danach wird der nächste Walzstich mit einem dickeren Stopfen durchgeführt, bis das gewünschte Endmaß des Rohres erreicht ist.

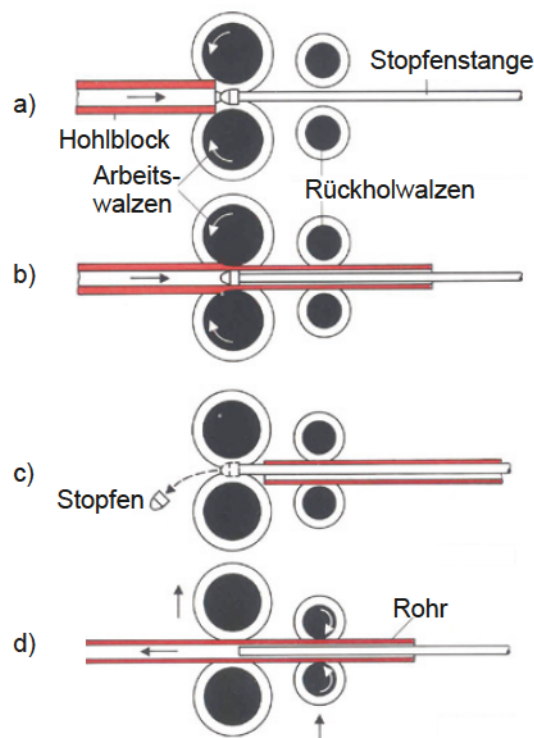


Abbildung 2.5: Ablauf des Stopfenwalzens. a) Walzbeginn, b) Auswalzend, c) Walzende, d) Rückholen [HNS11].

2.2.4 Fertigwalzen

Um das endgültige Fertigmaß des Rohres zu erreichen wird im dritten Fertigungsschritt das Rohr über ein Streckreduzierwalzwerk oder ein Maßwalzwerk fertig gewalzt.

Streckreduzieren

Im Streckreduzierwalzwerk ist eine definierte Anzahl von Gerüsten in einer Reihe dicht hintereinander angeordnet (siehe Abbildung 2.6). Das Rohr wird ohne Innenwerkzeug zu den Kalibern im walzwarmen Zustand zugeführt, vom ersten Gerüst ergriffen und kontinuierlich in allen Gerüsten gewalzt. Der Außendurchmesser wird dabei durch die Folge von Kalibern mit stetig abnehmenden Durchmessern auf das Fertigmaß reduziert. Die Rohrwanddicke wird durch die longitudinale Zugspannung bestimmt die während der Reduktion durch die Walzantriebsdrehzahlen der Gerüste entsteht. Wird das Rohr ohne Längszug reduziert, nimmt die Wanddicke durch Stauchung des Rohrumfangs zu [Kla09]. Da am Rohranfang der Längszug auf- und am Rohrende wieder abgebaut wird, ist die Wanddicke entlang der Rohrlänge nicht konstant. Die verdickten Enden müssen geschopft werden. Die longitudinal auftretende Zugspannung erreicht bis zu 80 % der Formänderungsfestigkeit [SHH79]. Die Drehzahleinstellung der Walzen werden entweder durch Gruppen- oder Einzelantrieb (Gleichstrommotor) realisiert. Beim Gruppenantrieb werden die einzelnen Gerüste durch Übersetzungsreihen angesteuert [Kla09].

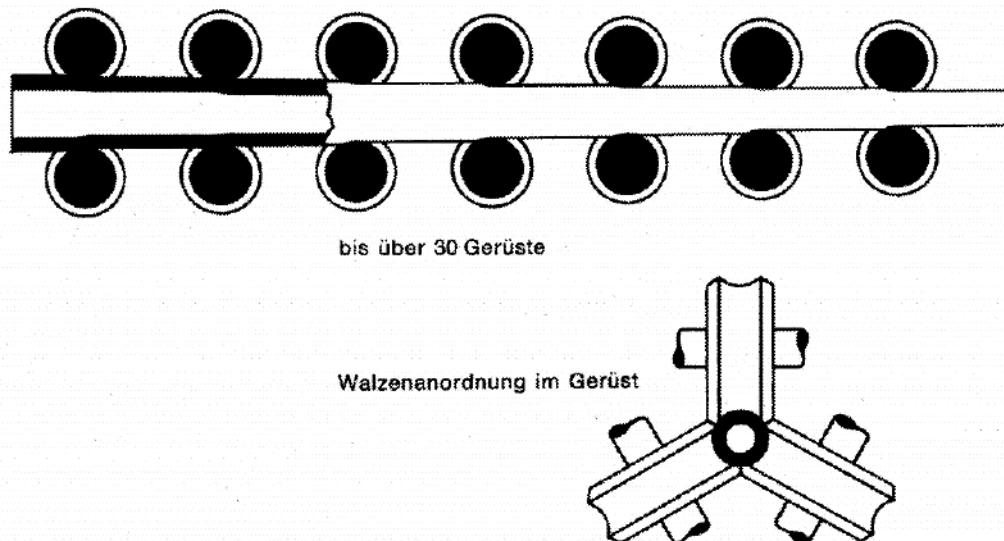


Abbildung 2.6: Schema eines Streckreduzierwalzwerkes für nahtlose Rohre. Oben die Anordnung der Gerüste, rechts unten die Dreiwälzenanordnung innerhalb eines Gerüsts Schema eines Streckreduzierwalzwerkes für nahtlose Rohre [SHH79].

Wie in Abbildung 2.6 rechts unten zu sehen ist, hat sich die Dreiwälzenanordnung auf Grund der guten Rohrendgeometrie und der hohen möglichen Durchmesserreduktion bewährt. Durch das Streckreduzierwalzwerk ist es möglich aus wenigen maßverschiedenen Mutterrohren eine Vielzahl an unterschiedlichen Fertimaßen zu produzieren [SHH79].

Maßwalzwerk

Maßwalzwerke entsprechen ihrer Anordnung nach dem Streckreduzierwalzwerk. Sie bestehen aus Walzenpaaren (in neueren Entwicklungen auch Dreiwälzenanordnung) die hyperbolisch kalibriert sind und zueinander geschränkt stehen. Beim Maßwalzen werden die Rohrdurchmesser nur geringfügig verkleinert und dabei mögliche Maßfehler verringert [SHH79].

2.2.5 Anlagenkombination

Die zuvor eingehende beschriebenen Verfahren der drei Fertigungsstufen Lochen, Elongieren und Fertigwalzen sind im Grunde beliebig miteinander kombinierbar. Eine heute übliche Herstellroute ist über das CPE-Verfahren (Cross-roll Piercing and Elongation), als Schrägwalzwerk, Stoßbank und Streckreduzierwalzwerk. Bei der neuen Methode des TPE wird anstelle des Zwei-Walzen-Schrägwalzverfahrens ein Drei-Walzen-Schrägwalzwerk eingesetzt [HNS11].

2.3 Bainitische Gefüge

Moderne hochfeste zähe Stähle zeichnen sich durch verschiedene Morphologien aus, innerhalb derer die sogenannte Zwischenstufe (Bainit) eine zentrale Rolle einnimmt.

Die DIN EN 10052 [DIN94] beschreibt Bainit als „metastabilen Gefügebestandteil, der bei der Umwandlung des Austenits in einem Temperaturintervall gebildet wird, das zwischen den Temperaturbereichen der Perlit- und Martensitbildung liegt. Er besteht aus an Kohlenstoff übersättigtem Ferrit, wobei der Kohlenstoff zum Teil in Form feiner Karbide ausgeschieden ist. Man unterscheidet: Oberer Bainit, der sich im oberen Bereich des oben angegebenen Temperaturintervalls bildet. Unterer Bainit, der sich im unteren Bereich des oben angegebenen Temperaturintervalls bildet.“

Die zum Thema Bainit seit seiner ersten wissenschaftlichen Beschreibung durch Davenport und Bain 1930 [DBK30][Bha10] über die Jahre veröffentlichte Literatur, brachte eine vielfältige Menge an verschiedenen Begriffen und Begrifflichkeiten hervor, die für Verwechslungen und Unklarheiten hinsichtlich Definition und Bildungsmechanismen geführt haben [Fie13]. Vor allem die unterschiedliche Benennung im deutschen und englischen Sprachgebrauch sorgen oftmals für Verwirrung. Die in den unterschiedlichen Literaturstellen benutzten Begriffe und Beschreibungen weisen zumindest einige kleine Gemeinsamkeiten auf, die das Gefüge Bainit von den anderen Morphologien abgrenzen lassen. So werden mit Bainit zweiphasige Gefüge bezeichnet, die bei Temperaturen unterhalb der Perlitstufe und oberhalb der Martensit-Start-Temperatur (M_S) aus dem Austenit gebildet werden [May10][Lün91]. In ursprünglichen Diskussionen wurde Bainit noch als nichtlamellares Ferrit-Karbid-Aggregat diskutiert [Ver84], dies ist jedoch nicht konsistent zur Bildung des karbidfreien Bainit, dem gegenwärtig für die Entwicklung höchstfester und zäher Stähle eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt wird [Ble14] und dem im Rahmen dieser Arbeit eine besondere Bedeutung zukommt. Es haben sich einige Beschreibungen der Gefüge herauskristallisiert, die den Anschein erwecken, dass es einen akzeptierten Bildungsmechanismus für Bainit gibt, was aber tatsächlich nicht der Fall ist. Tatsächlich herrscht in der Fachwelt Uneinigkeit darüber, ob der Mechanismus zur Bildung über einen displaziven Weg, also Schermechanismus, oder dem diffusiven Weg abläuft [Fie13].

2.3.1 Definition

Es haben sich drei Definitionen in der Fachwelt etabliert, die sich den beiden diskutierten Bildungsmechanismen diffusionsgesteuert bzw. displaziv verschrieben haben. So werden nach manchen Gesichtspunkten per Definitionen Gefüge als bainitisch angesehen, die bei einer anderen Definition nicht als bainitisch gelten.

Die mikrostrukturelle Definition

Bainit ist ein nichtlamellares Produkt des eutektoiden Zerfalls [DBK30][Rob29]. Ein Produkt aus diffusivem, nicht-kooperativem (d. h. zeitlich nacheinander folgendem) und kompetitivem (sich verdrängenden) lattenartigen Wachstum, das aus zwei ausgeschiedenen Phasen (Ferrit und Karbid) während des eutektoiden Zerfalls gebildet wird. Die Hauptphase tritt in nichtlamellarer Form auf [ARJSS90]. Die Karbide können sich entweder an der Lattengrenze oder innerhalb des zuerst gebildeten Ferrits ausscheiden [Aar86].

Die Definition des Oberflächenreliefs

Bainit ist ein plattenförmiges Produkt, welches nach dem Bain'schen Prinzip, entlang einer invarianten Ebene (Habitusebene) durch Scherung aus dem Austenitgitter heraus entsteht. Dadurch kommt es zur Ausbildung eines Oberflächenreliefs [SW68][KC52], das auf die Ähnlichkeit der Martensitbildung schließen lässt. Die Umwandlung ist koordiniert und der Atomtransfer nicht thermisch aktiviert über die sich bewegenden Phasengrenzflächen hinweg [ARJSS90]. Die Diffusion der interstitiellen Atome im Austenit kann unabhängig vom Zeitpunkt der displaziven Umwandlung davor oder danach geschehen und bestimmt die Kinetik der Umwandlung [MH61][Lün91].

Die kinetische Definition

Die Bildung des Bainits ist zum einen durch eine obere, maximale Temperatur direkt unter der eutektoiden Temperatur begrenzt, zum anderen tritt ein Bereich der unvollständigen Umwandlung auf [WJ32]. Daraus folgt ein von der Perlitbildung abgegrenzter Bereich im Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild, der durch Legierungselemente mehr oder weniger stark ausgeprägt sein kann [AL87].

Alle drei Definitionen müssen kritisch hinterfragt werden und können keine eindeutige Aussage liefern. Bei der mikrostrukturellen Definition wird die Bildung des nachgewiesenen karbidfreien Bainit ausgeschlossen. Daher darf bei diesem per Definition nicht mehr von Bainit gesprochen werden. Hingegen erlaubt diese auch bei diversen Nichteisenmetallen die Definition anzuwenden [AL87]. Die kinetische Definition engt auf Grund des umwandlungsträgen Bereichs die Charakterisierung zu stark ein. So kann tatsächlich auch bei vollständiger Umwandlung Bainit im Gefüge nachgewiesen werden.

Die Definition von Bainit über das Oberflächenrelief gilt gegenwärtig als die gebräuchlichste Version. Hier wird allerdings kritisiert, dass diese Definition zum Teil über einen bereits definierten Mechanismus geschieht und so Bainitstrukturen die sich über andere Mechanismen bilden könnten nicht mehr als Bainit identifiziert werden [Fie13]. Solange über die genaue Definition des Bainit keine Einigkeit herrscht ist es auch sehr unwahrscheinlich eine Klarheit und einen Konsens über den gültigen Bildungsmechanismus zu schaffen [Fie13].

2.3.2 Allgemeiner Vergleich zwischen bainitischen und martensitischen Gefügen

Hochfeste bainitische Stähle mit den karbidfreien Gefügen haben sich in der Praxis gegenüber den klassischen martensitischen Vergütungsstählen (Quenched & Tempered) durchsetzen können [Bha15]]. Dies liegt vor allem an der Vermeidung von groben Karbiden (vornehmlich Zementit) durch welche die Zähigkeit deutlich verschlechtert wird [CRH⁺12]. Die Eigenschaften bainitischer Mikrostrukturen hängen dabei ganz entscheidend von den unterschiedlichen Modifikationen ab, in denen Zwischenstufe auftreten kann. Ein ganz individuelles Thema betrifft bei den Vor- wie auch den Nachteilen gegenüber Martensitgefügen den Restaustenit, was in einem späteren

Kapitel näher diskutiert wird. Im Allgemeinen entspricht das mechanische Verhalten dem Eigenschaftsprofil martensitisch gehärteter und angelassener Gefüge, wobei eine Verbesserung der Zähigkeitseigenschaften sowohl bei hoher als auch bei niedriger Formänderungsgeschwindigkeit versprochen wird. Diese Zähigkeit ist auch auf komplizierte Formen und Geometrien übertragbar, da es zu weniger Verzug und einer besseren Formstabilität kommt [Lie14]. Neuere Arbeiten betonen den Vorteil bainitischer Gefüge bei der Heißzerspannung bezüglich Werkzeugverschleiß und Zerspankräften [Fe14][ME14]. Die Erhöhung der Werkstücktemperatur führt zu 25 % weniger Schnittkraft und zu einer 2,5 fachen Erhöhung des Schnittweges der Werkzeuge.

Im Vergleich zu Vergütungsgefügen sind die Nachteile hauptsächlich in der Anlagen- und Prozesstechnik zu finden. So ist eine längere Prozessdauer bei isotherm umgewandelten Bainitstrukturen notwendig. Um die erforderliche Abschreckgeschwindigkeit und Haltetemperatur mit geringster Streubreite zu erreichen gelten Salzschmelzen zum Abschrecken als unerlässlich [Lie14]. Ein nachträgliches Reduzieren der Härte ist nur durch Anlassen oberhalb der Umwandlungstemperatur möglich. Aus wirtschaftlicher Sicht muss aber auch betont werden, dass Kosteneinsparung bei der Wärmebehandlung durch verkürzte Verfahrensrouten den Produktpreis wesentlich bestimmen. Somit können durch etwas teurere Werkstoffe Einsparungen erzielt werden, wenn dadurch Prozesskosten minimiert sind, da beispielsweise die Vergütungsbehandlung entfällt [ME14].

2.3.3 Unterschiedliche Wärmebehandlungen zur Einstellung hochfester Gefüge

Das Erlangen bainitischer Gefügestände ist konventionell über zwei Wege möglich. Einerseits durch isothermes Halten (ursprünglich als *Bainitisieren* bezeichnet) bei der gewünschten Bainitbildungstemperatur, andererseits durch gezieltes Abkühlen im Bainitbereich (kontinuierliche Abkühlung). Zu Beginn des neuen Jahrtausends wurde ein Wärmebehandlungskonzept vorgeschlagen, mit dem es möglich ist, größere Mengen an Restaustenit zu generieren und so hochfeste Gefüge über einen neuen Herstellweg zu ermöglichen [SDMC15]. Abbildung 2.7 zeigt den typischen Zeit-Temperaturverlauf der drei möglichen Wärmebehandlungen auf. Zur besseren Verständlichkeit sind die Martensit-Start-Temperatur, der Bainit- und Perlitbereich hinterlegt. Es sei darauf hingewiesen, dass eine korrekte Darstellung von isotherm und kontinuierlich im gleichen ZTU-Diagramm auf Grund der unterschiedlichen Phasenausbildung eigentlich nicht möglich ist.

Isotherm

Beim isothermen Halten oder auch Zwischenstufenvergüten genannt, wird das Werkstück von der Austenitisierungshitze heraus möglichst rasch auf die gewünschte Haltetemperatur gebracht und anschließend auf Temperatur gehalten. Die Umwandlungsdauer ist entscheidend für das Dehngrenzenverhältnis und die Zähigkeit [CF75]. Nach Abschluss der Umwandlung, die je nach Legierungskonzept bis zu mehreren Stunden dauern kann, wird das Werkstück auf Raumtemperatur abgekühlt. Lange Zeit wurde den bainitischen Gefügen aus dem isothermen Halteprozess gegenüber den Morphologien aus der kontinuierlichen Abkühlung der Vorzug gegeben, da man

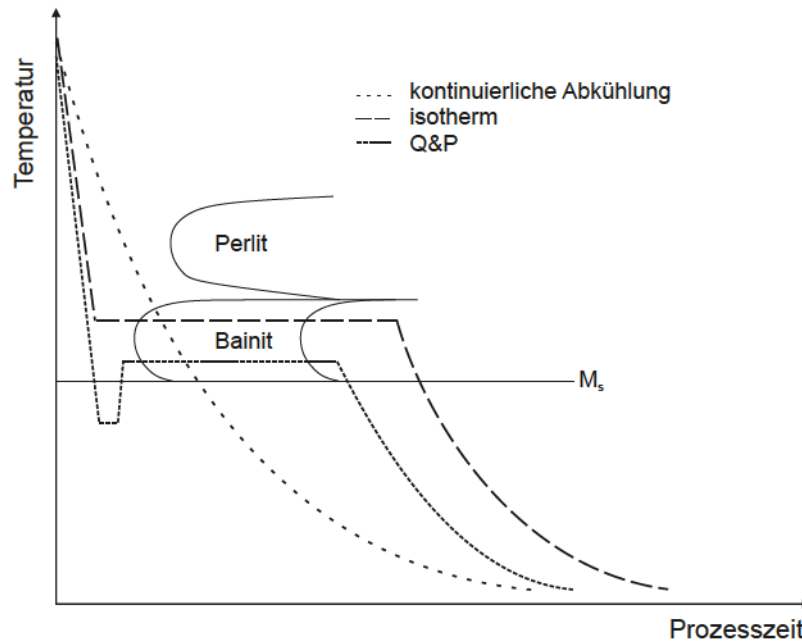


Abbildung 2.7: Darstellung der grundlegenden Temperaturführungen zur Einstellung eines bainitischen Gefüges.

bessere Festigkeitswerte, höhere Kerbschlagarbeiten und Übergangstemperaturen unter $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erzielen konnte. Hieraus resultiert auch die gängige Beschreibung und Klassifizierung in unterer und oberer Bainit. Heute muss diese Ansicht differenziert betrachtet werden, da es durch die Umsetzung und Anwendung der verschiedenen Zwischenstufengefüge auf ein breiteres Spektrum an Produkten neue Herausforderungen bewältigt und weitere Möglichkeiten geschaffen wurden [BS90].

Kontinuierliche Abkühlung

Eine weitere Möglichkeit Zwischenstufe zu generieren ist über gezielte Abkühlung aus der Austenitierungshitze bis zur Raumtemperatur. Je größer die Geometrie eines Produktes ist umso besser funktioniert die Gefügeeinstellung von Bainit mittels Luftabkühlung gegenüber isothermen Halteprozessen [SS13]. Bei größeren Wandstärken bzw. Bauteilen kommt es durch die Abkühlung vor und nach dem isothermen Halten zur Ausbildung eines Restaustenit – Gradienten über den Querschnitt. Dieser ergibt sich auf Grund der unterschiedlichen Abkühlzeiten über die Querschnittsfläche [SS13]. Durch sorgsame Prozesshandhabung und genaues Legierungskonzept zur Gestaltung der Umwandlungsbereiche ist es möglich unterschiedliche Bainitmorphologien zu erzielen. Beim Einstellen bainitischer Gefüge über die kontinuierliche Abkühlung treten Gefügemodifikationen des Bainits auf, die nicht nur in untere und obere Zwischenstufe eingeteilt werden dürfen. Näheres hierzu ist in Kapitel 2.3.4 beschrieben.

Quenching and Partitioning

Das neuartige Wärmebehandlungskonzept Q&P bietet die Möglichkeit hochfeste Stähle mit gesteigerter Verformbarkeit durch die Kombination der Gefüge Martensit und an Kohlenstoff angereichertem Restaustenit zu erzeugen. Das Prinzip basiert auf der Idee den Abschreckvorgang abubrechen und anschließend isothermes Glühen bei Zwischentemperaturen durchzuführen. Das Abschrecken mit Unterbrechung erfolgt um den Austenit nur teilweise in Martensit umzuwandeln. Durch das anschließende isotherme Glühen diffundiert der Kohlenstoff aus dem übersättigten Martensit in den Austenit und stabilisiert diesen. Je nach Glüh­temperatur kann es optional auch zu einer Bainitbildung kommen. In Abbildung 2.8 ist ein typischer Temperaturverlauf für den Q&P – Vorgang mit zugehöriger Gefügeentwicklung dargestellt. Das Konzept ist vergleichbar mit der Herstellung von karbidfreiem Bainit und auch auf die Einstellung eines solchen übertragbar [SMCS03]. Das Verständnis wurde durch Mikrostrukturuntersuchungen mittels klassischer Metallographie, XRD und Neutrondiffraktometrie von unterbrochenem Abschreck- bzw. Partitioningprozess die im Anschluss auf Raumtemperatur gekühlt wurden mit Dilatometermessungen hergestellt. Vergleichbare Anwendungen wurden basierend auf Martensit erforscht. Hier wurde das Legierungskonzept so gestaltet, dass Karbidausscheidungen unterdrückt wurden und in weiterer Folge ein zweistufiges Wärmebehandeln folgte. Die Vorteile von Q&P sind vor allem die hohe Festigkeit des Martensit durch die RA – Kohlenstoffslenke und verminderte Versprödung auf Grund der fehlenden Karbidausscheidungen [BE10].

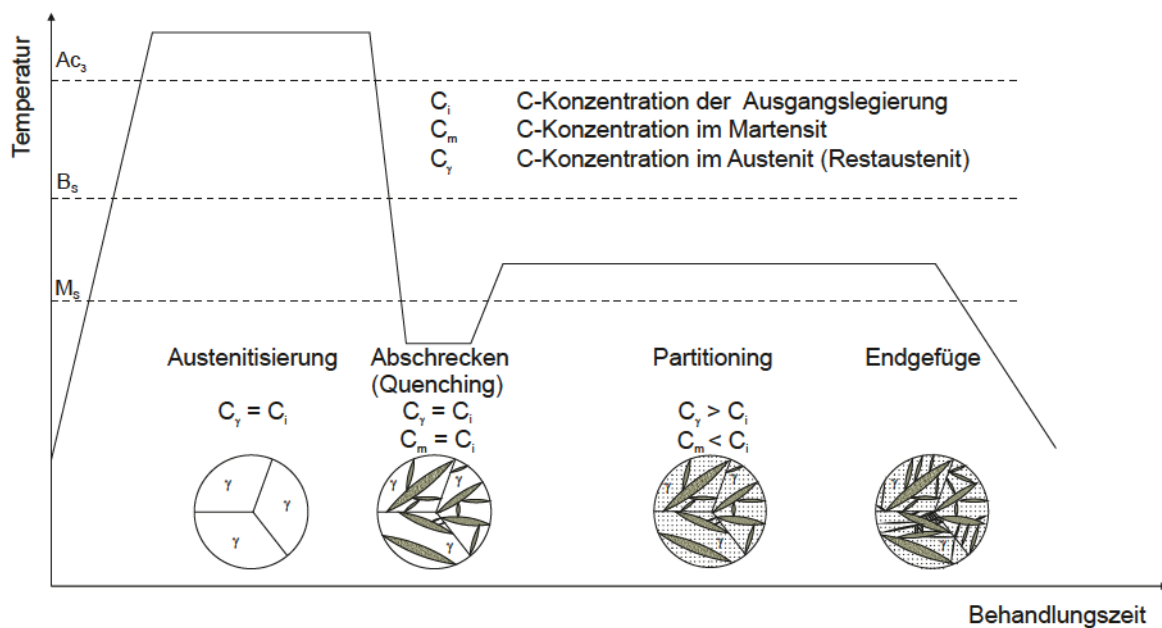


Abbildung 2.8: Darstellung einer möglichen Temperaturführung durch Q&P zur Einstellung eines bainitischen Gefüges. Zusätzlich ist die Veränderung des Gefüges und der Kohlenstoffkonzentration C der einzelnen Phasen über die Behandlungsdauer angeführt [SMCS03].

Paraequilibrium oder Constrained Carbon Equilibrium: Ein zentraler Grund der Wärmebehandlung über Q&P ist die Steuerung des Kohlenstoffes zwischen den Phasen. Für die optimale Ausnutzung des Prozesses ist daher eine genaue Kenntnis über das Ende der Kohlenstoffdiffusion bzw. dessen Verlauf entscheidend. Daher wurde ein thermodynamisches Modell entwickelt, das als Paraequilibrium (oder Constrained Carbon Equilibrium CCE) bekannt ist und ein *erzwungenes* Gleichgewicht für den Fall einer stationären Annahme der Grenzfläche Austenit zu Martensit annimmt [SDMC15]. Es tritt bei Temperaturen auf, wo keine gelösten Substitutionsatome mehr diffundieren können, die interstitiell gelösten Atome dennoch mobil bleiben. Praktisch bedeutet dies, dass beispielsweise Mangan zwischen Ferrit und Austenit nicht ausgeglichen wird, bis die Umverteilung des Kohlenstoffes das gleiche chemische Potential in beiden Phasen erreicht hat. In der Darstellung des Phasendiagramms (Abbildung 2.9) heißt das, solange die Konoden (Linie der im Gleichgewicht stehenden Zustandspunkte) virtuell parallel zur Kohlenstoffachse liegen kommt es zu keiner Ausscheidung von Mangan. Der Bereich des Paraequilibrium liegt immer innerhalb des Gleichgewichtsbereiches (Equilibrium), wie in 2.9 zu erkennen ist [BA].

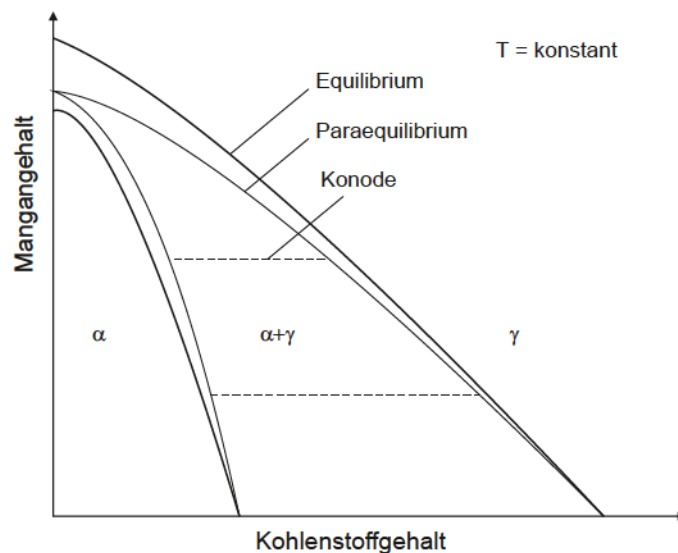


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Phasendiagrammes Mangan–Kohlenstoff mit eingezeichnetem Gleichgewichtsbereich und eingeschlossenem Paraequilibrium [BA].

Durch dieses Modell kann das Diffusionsverhalten der verschiedenen Legierungselemente erklärt werden und eine Vorhersage der konkurrierenden Phänomene *Unterdrückung der Karbidbildung* und *Karbidausscheidung* gemacht werden. Der Effekt ist bei der Umsetzung für den Q&P-Prozess am besten zu erzielen, wenn die Austenitisierung bei hohen Temperaturen stattfindet [BA]. Zusätzlich beeinflusst die Abschrecktemperatur die Menge an Restaustenit entscheidend und wird in der Literatur zwischen 30–50 °C unter M_S empfohlen.

2.3.4 Einteilungen der Bainitgefüge bei isothermer Umwandlung

Bainit ist die wissenschaftlich kolportiert komplizierteste Mikrostruktur im Stahl und sehr schwierig quantitativ zu interpretieren [Zaj05]. Dies liegt an der feinen Verteilung der Nadeln (typische Lattenbreite von 0,1–0,5 μm) und deren komplexen Zusammenhang. Dadurch sind

sie mit herkömmlichen lichtmikroskopischen und metallographischen Techniken sehr schwer zu charakterisieren [MVP11]. Durch die verschiedenen Beschreibungen der Zwischenstufengefüge haben sich über die Jahre drei Formen der Zwischenstufe etabliert, der *granulare*, der *columnare* und der *inverse Bainit*, die durch die einheitliche Benennung vermuten lassen, dass es sich um die selbe Mikrostruktur handelt. Tatsächlich jedoch entstehen diese Formen über unterschiedlichen Mechanismen [Bha01]. Der *granulare Bainit* beschreibt vor allem das Gefüge aus der kontinuierlichen Abkühlung. Grobe Ferritbereiche mit eingeschlossenen Martensit und Austenit – Inseln (M/A – Inseln), die durch die allmähliche Umwandlung in der Bainitphase entstehen, kennzeichnen die Morphologie. Lichtmikroskopisch erscheint das Gefüge nicht auf den ersten Blick wie die bekannten typischen Bainitformen *unterer* und *oberer Bainit*. Mit hochauflösenden elektronenmikroskopischen Apparaturen werden jedoch die gleichen Merkmale deutlich, die später näher beschrieben werden.

Beim *inversen Bainit* handelt es sich um das Zwischenstufengefüge bei übereutektoiden Stählen. Hier kommt es zuerst zur Bildung des Zementits (Fe_3C) und anschließend zur Bildung der bainitischen Ferritnadel (α_b) auf den Karbidplatten [Hil57]. Diese Theorie ist in der wissenschaftlichen Fachwelt äußerst umstritten, da gezeigt werden konnte, dass dieser kooperative Mechanismus nicht ausschließlich zutrifft [Bha01].

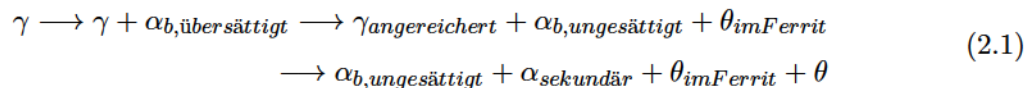
Der *columnare Bainit* erscheint als nichtlamellare Anordnung von Zementitkarbiden und Bainitnadeln in Gestalt leicht verlängerter Kolonien [Fie13]. Der *columnare* und der *inverse Bainit* unterscheiden sich in ihren Bildungsmechanismen deutlich von den sonstigen bainitischen Modifikationen, was in der Fachwelt zur Diskrepanz führt, ob diese zu den Bainitarten gezählt werden sollen oder nicht. Ihre Beschreibung passt jedoch deutlich zu der mikrostrukturelle Definition, siehe Kapitel 2.3.1 [DBK30][Rob29].

Beim isotherm eingestellten Bainit kann grundsätzlich in zwei Kategorien unterschieden werden, die auch für die weiteren Betrachtungen der Umwandlung durch kontinuierliche Abkühlung grundlegend sind, dem *unteren* und *oberen Bainit* [Fie13][BS90][Poi91]. Eine generelle Unterscheidung zwischen den beiden Modifikationen kann durch die Anordnung der Karbide und über die Bildungstemperatur getroffen werden.

Unterer Bainit

Der untere Bainit bildet sich im Temperaturbereich nahe der Martensit – Start – Temperatur und weist eine plattenförmige Struktur auf. Er hat eine typische Nadeldicke von $0,2 \mu\text{m}$ und eine Nadellänge im Bereich von $10 \mu\text{m}$. Formen die länger erscheinen sind Ketten von aneinander gereihten einzelnen Nadeln, welche die selbe Kristallorientierung aufweisen [Bha01]. Begünstigt durch die niedrige Umwandlungstemperatur kommt es zu lokaler Kohlenstoffanreicherung und in weiterer Folge zu Karbidbildung im übersättigtem bainitischen Ferrit. Der Kohlenstoff hat zu wenig Zeit um zu diffundieren, weshalb diese als kugel- oder ellipsoidförmige Zementitkarbide mit einer Orientierung unter 60° zur Ferritnadel ausscheiden und sehr fein homogen verteilt vorliegen [Bha79][May10]. Innerhalb einer Subeinheit des unteren Bainit können verschiedene Karbide festgestellt werden, wobei vornehmlich Zementit (Fe_3C) aber auch gelegentlich ϵ – Karbid ($Fe_{2,4}C$) auftritt. Ob sich ϵ – Karbide bilden ist von der Versetzungsdichte abhän-

gig. Für die Kohlenstoffatome ist es bei hohen Versetzungsdichten energetisch günstiger, wenn sie im Spannungsfeld der Versetzungen segregiert bleiben anstatt als ϵ -Karbid auszuscheiden. In diesem Fall erfolgt die Zementitausscheidung direkt und nicht indirekt über die ϵ -Karbide. Die Reaktionsvorgänge sind in Gleichung 2.1 nach [May10] angegeben. Bei Stählen mit 0,2 % Kohlenstoffgehalt wird die ϵ -Karbiddbildung bei einer Versetzungsdichte von $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ unterdrückt. Nach den allgemein gültigen und verwendeten Zeichen steht in Gleichung 2.1 γ für Austenit, α für Ferrit und θ für Zementit. Die Indizes spiegeln die Zustände der Phasen wider.

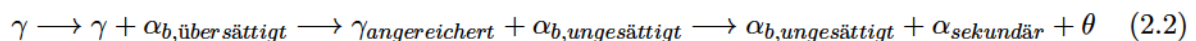


Stähle mit hohem Kohlenstoffgehalt neigen zur Bildung von unterem Bainit, da der Kohlenstoff nicht genügend abgeführt werden kann und so eine Ausscheidung unvermeidbar wird.

Oberer Bainit

Der obere Bainit besteht aus bainitischem Ferrit und Karbiden, die zwischen den Latten parallel vorliegen. Er entsteht im oberen Temperaturbereich der Bainitumwandlung und weist ebenfalls eine typische Nadeldicke von 0,2 μm und Nadellänge von 10 μm auf [Bha01]. Durch die hohe Umwandlungstemperatur diffundiert der Kohlenstoff sofort nach dem Umklappen an die Korngrenzen der an Kohlenstoff übersättigten Ferritlatten. Die Karbide scheiden sich aus dem an Kohlenstoff angereicherten verbleibenden Austenit aus und liegen entweder als kontinuierlicher Film oder als einzelne Teilchen vor [May10]. Die Ausscheidung der Karbide beim oberen Bainit ist ein sekundärer Prozess, welcher nicht grundsätzlich maßgeblich für die Bildung des bainitischen Ferrits ist. Er hat nur soweit Einfluss, dass die Bereiche im Restaustenit, aus denen sich Karbide ausscheiden, an Kohlenstoff verarmen und es zu einer weiteren bainitischen Ferritbildung kommt [HRUK11].

Die Bildungsreaktion im Bereich des oberen Bainit kann wie in Gleichung 2.2 zusammengefasst werden [May10]:



Karbidfreier Bainit

Neben den zuvor beschriebenen Kategorien *oberer* und *unterer Bainit* tritt in der Diskussion auch der Begriff des *karbidfreien Bainit* auf. Ursprünglich wurde dieser als *acicularer* (= *nadeliger*) Ferrit beschrieben und schließlich durch Ko und Kotrell [Ko53][KC52] als plattenförmiger Ferrit ohne Karbide identifiziert. Die Mikrostruktur von niedrig-kohlenstoffhaltigen hochfesten Stählen, die auf einer Bainitmatrix mit Martensit und Austenit Regionen (M/A-

Inseln) aufbauen, werden als *karbidfreier Bainit* bezeichnet [OOK74][Zaj05]. Moderne Ansätze zur Entwicklung von Stählen beschäftigen sich mit nadelförmigen karbidfreien Mikrostrukturen und signifikanten Anteilen an Restaustenit welcher durch den während der Ferritbildung frei werdenden Kohlenstoff, stabilisiert wird. Der Restaustenit hat eine potentiell erhöhte Duktilität und Formbarkeit. Er wirkt als Puffer gegen Rissausbreitung und somit verbesserte Zähigkeit zur Folge. TRIP-Stahl, mit einer Duplexstruktur von interkritischem Ferrit und karbidfreiem Bainit aus bainitischen Ferritlatten, umwoben von Restaustenit, fallen unter diese Kategorie. Ebenso der in der jüngeren Zeit entwickelte karbidfreie „Nanobainit“, der aus feinen bainitischen Ferritlatten mit 20–30 nm Dicke, verwoben mit dünnen Restaustenitfilmen bestehen, die zu einer Streckgrenze und Zugfestigkeit von bis zu 2,5 GPa führen [BE10][LKLZ14]. Diese Kategorie des karbidfreien Bainits wird zur 3. Generation der AHSS (Advanced High Strength Steels) gezählt. Weitere Vorteile des karbidfreien Mischgefüges sind vor allem in einer verbesserten Spaltbrucheigenschaft des hochfesten Gefüges und bessere Sprödbbruchempfindlichkeit des bainitischen Ferrits.

Die Vermeidung der Ausbildung von Karbiden kann durch verschiedene Ansätze erfolgen, die zumeist zusammenhängen und je nach Wärmebehandlung über die der Bainit eingestellt wird, wirken. Einerseits können durch Zugabe von Legierungselementen wie Silizium oder Aluminium die Karbidbildung verzögert bzw. unterdrückt werden, andererseits wirkt eine Zeitkomponente welche die Ausbildung der Karbide bestimmt. Der Mechanismus von Silizium zur Unterdrückung der Karbidbildung ist in Kapitel 2.3.10 näher erläutert. Beim isothermen Einstellen bainitischer Gefüge von Gusseisen wird der Weg *ausferritisieren* und das Produkt des karbidfreien Bainits *Austempered – Ductile – Iron* oder auch *Ausferrit* genannt [Vet11].

2.3.5 Einteilung der Bainitmorphologien bei kontinuierlicher Abkühlung

Für Bainit, der über die kontinuierliche Abkühlung hergestellt wird, führt die Einteilung in oberen und unteren Bainit oft zu Missverständnissen, auch wenn diese Erscheinungsformen entdeckt werden können [BS90]. Viele Analysen und Gefügebeschreibungen in der Literatur greifen dennoch auf diese Klassifikation zurück, da die Karbidformationen mit elektronenmikroskopischen Untersuchungsmethoden je nach Umwandlungstemperatur zwischen oder innerhalb der Latten auch bei kontinuierlichen Abkühlungen oft gut erkennbar ist [CRH⁺12]. Bramfitt und Speer, 1990 merken in der kritischen Zusammenfassung „A Perspective on the Morphology of Bainite“ an, dass es vom Standpunkt der industriellen Anwendung verwunderlich ist, dass das Hauptaugenmerk der metallurgischen Forschung sehr lange auf dem isothermen Umwandlungsprozess gelegen ist [BS90]. Dies bezieht sich auf zwei Aspekte, zum Einen der ökonomische Vorteil aus der Austenitisierungshitze heraus direkt durch gesteuertes Abkühlen ein gewünschtes Gefüge zu erzielen, andererseits auch auf die oftmals bei massiven Bauteilen auftretende Notwendigkeit durch Abkühlgradienten unterschiedliche Gefüge vorliegen zu haben. Im Folgenden sollen die drei häufigsten Klassifikationen erläutert werden, auf die bei der Beschreibung von bainitischen Gefügen zurück gegriffen wird. Eine zusammenfassende Darstellung ist in Abbildung 2.10 gezeigt.

Klassifizierung nach Ohmori et al.: Ein Vorschlag kam 1971 von Ohmori et al. [OOK74], für die kristallographische Definition von Bainit eine Klassifikation auf Grund der Ferrit-Morphologie und nicht nach der Karbidausscheidung durchzuführen. Zusätzlich werden hier die Stähle in niedrigen Kohlenstoffgehalt und legierte Kohlenstoffstähle eingeteilt. Daraus ergeben sich für Stähle mit niedrigem Kohlenstoffgehalt drei Typen des oberen Bainit:

- Typ BI: bainitischer Ferrit nadelörmig und karbidfrei mit Restaustenit zwischen den Latten.
- Typ BII: bainitischer Ferrit mit Karbiden zwischen den Latten.
- Typ BIII: kleine Plättchen parallel zu einer gewissen Ferrit Ebene.

Klassifizierung nach Bramfitt und Speer: Um eine Einteilung für Bainitstrukturen zu schaffen, die auf isothermen und auf kontinuierlich abgekühlten Weg hergestellt wurden, schlugen Bramfitt und Speer 1990 [BS90] eine weitere Klassifizierung vor:

- B₁: bainitische Ferritnadel mit Ausscheidungen innerhalb der Latte.
- B₂: bainitische Ferritnadel mit Partikel/Filmen zwischen den Latten.
- B₃: bainitische Ferritnadel mit diskret verteilten Bereichen von Restaustenit und oder sekundären Phasen wie beispielsweise Martensit, Perlit oder Bainit.

Zusätzlich werden zu den drei Klassen hochgestellte Indizes empfohlen, welche die jeweiligen entsprechenden Gefügebestandteile angeben.

- a ... Austenit
- c ... Zementit Fe₃C
- ε ... Fe_{2,4}C
- m ... Martensit
- p ... Perlit

Somit ergibt sich beispielsweise für den gebräuchlich verwendeten Begriff des unteren Bainit die Klasse B₁^c oder B₁^f, für granularen Bainit B₃^{m,a} oder für den klassischen oberen Bainit B₂^c.

Klassifizierung nach Zajac: In modernen, niedriglegierten Mehrphasenstählen sind weitere Ausprägungen von Bainit möglich. Um eine Möglichkeit zur Klassifizierung für niedrig und mittel kohlenstoffhaltige Stähle zu schaffen schlug Zajac 2005 [Zaj05] eine Einteilung wie folgt vor:

- Granularer Bainit – auch karbidfreier Bainit genannt – setzt sich aus irregulärem¹ Ferrit mit Martensit und (Rest)austenitinseln zusammen.
- Oberer Bainit mit Karbidausscheidungen (Zementit) an den Ferritlatten.

¹Das Wort irregulär steht hier für diskret verteilt.

- Degenerierter oberer Bainit mit Martensit/Restaustenitinseln an den Latten aber ohne Zementit.
- Unterer lattiger Bainit mit Zementit in und an den Ferritlatten – eher in niedrigkohligen Stählen auffindbar.
- Unterer plattiger Bainit mit Zementit in und an den Ferritplatten – eher in Stählen mit höheren Kohlenstoffgehalten.

In dieser Einteilung sind die Bainitmodifikationen in drei Hauptgruppen anzusehen, dem granularen Bainit mit irregulärem Ferrit, dem oberen Bainit mit lattenartigem Ferrit und einer zweiten Phase an der Lattengrenze und dem unteren Bainit latten- oder plattenartig mit Karbiden innerhalb. Der obere Bainit ohne Karbide aber mit Martensit – Austenit – Inseln (M/A) wird in dieser Einteilung als degenerierter oberer Bainit bezeichnet.

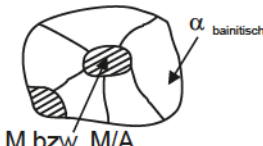
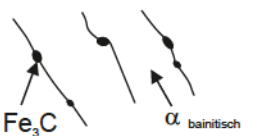
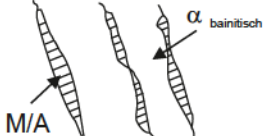
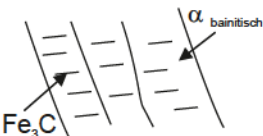
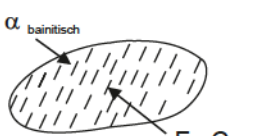

Bainit	Alternative Benennung	Gefügecharakteristik	Darstellung schematisch
Granularer Bainit (GB)	karbidfreier Bainit	irregulärer Ferrit mit M/A. Statt M/A ist auch Perlit oder Bainit möglich.	
Oberer Bainit (Upper Bainite)	1) BII - Bainit in Stählen mit niedrigem C-Gehalt 2) B ₂	lattenartiger Ferrit mit Karbiden an den Lattengrenzen	
Degenerierter oberer B. oder Zementitfreier lattenartiger oberer Bainit	1) BI - Bainit in Stählen mit niedrigem C-Gehalt 2) B ₃	lattenartiger Ferrit mit M/A an den Lattengrenzen. Statt M/A ist auch Perlit oder Bainit möglich	
Unterer lattenartiger Bainit (Lower Lath Bainite)	1) BIII - Bainit in Stählen mit niedrigem C-Gehalt 2) B ₁	lattenartiger Ferrit mit regelmäßigen Karbiden (Zementit) innerhalb der Latten	
Unterer Bainit (Plate-like)		plättchenartiger Ferrit mit regelmäßigem Zementit	
Martensitlatte		angelassene Martensitnadel	

Abbildung 2.10: Einteilung bainitischer Strukturen aus dem kontrolliertem Abkühlprozess nach Zajac et al. [Zaj05]. Die alternativen Benennungen folgen Vorschlägen von 1) Ohmori et al. [OOK74] und 2) Bramfitt und Speer [BS90]. M/A ... Martensit/Austenit, α ... Ferrit, Fe_3C ... Zementit.

2.3.6 Abgrenzung der verschiedenen Ferritphasen zur Zwischenstufe

Wie bereits festgehalten ist es schwierig die Zwischenstufe von anderen Phasen mit ferritischer Matrix zu unterscheiden. Dies äußert sich zum Einen durch die Diskussion über den Bildungsmechanismus displaziv oder diffusiv, andererseits über die Tatsache der optischen Gefügeanalyse. Für die Entwicklung hochfester Stähle ist es relevant gewisse ferritische Modifikationen zu bewerten und in ihrer Ausprägung zu vermeiden [Fie13]. Die rekonstruktiven oder diffusionsgesteuerten Umwandlungsmechanismen, zeichnen sich dadurch aus, dass keine atomare Korrespondenz zwischen der Ausgangsphase und der neugebildeten Gefügestruktur besteht. In der Übersicht in Abbildung 2.11 ist versucht, eine Einteilung der Ferritmodifikationen aufzuzeigen [BA].

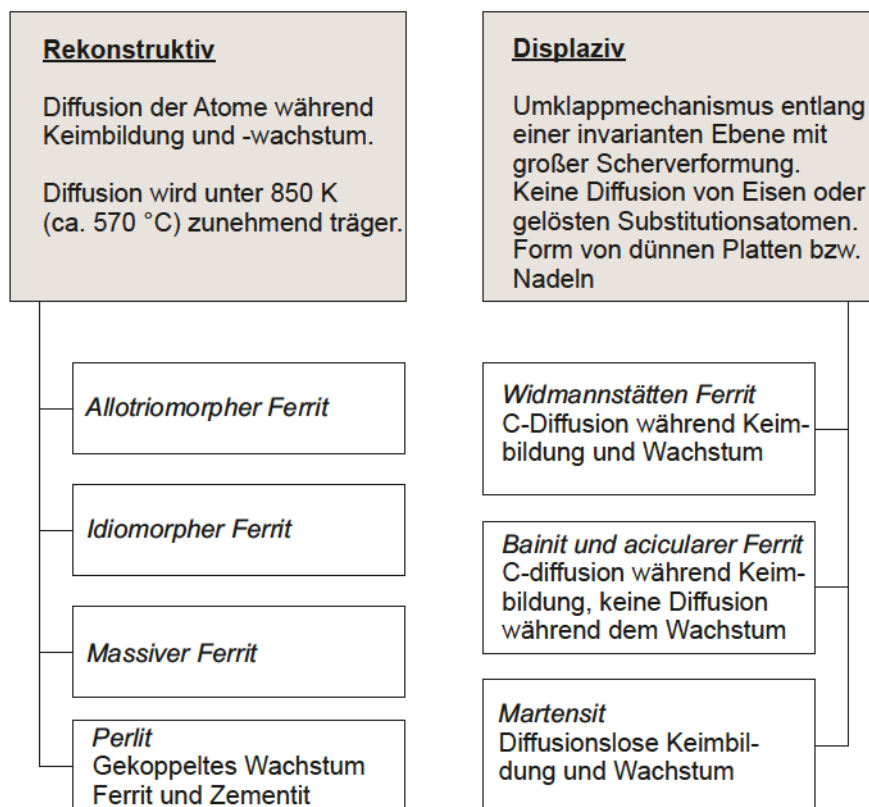


Abbildung 2.11: Einteilung der Umwandlungsmechanismen bei der Abkühlung von Stählen.

Allotriomorpher (polygonaler) Ferrit wird im deutschen Sprachraum vor allem mit der Nomenklatur des Korngrenzenferrit bedacht. Seine Gestalt spiegelt nicht die kristallographische Symmetrie wider, da er sich entlang der Korngrenze ausscheidet [BA][Sch10].

Der idiomorphe Ferrit ist kristallographisch dem umgebenden Austenitkorn symmetrisch. Er bildet sich im Unterschied zum Korngrenzenferrit nicht an einer Austenitkorngrenze sondern durch heterogene Keimbildung im Inneren des Kornes, vornehmlich an nichtmetallischen Einschlüssen [BA]. Abbildung 2.12 zeigt schematisch beide Ferritformen anhand eines Austenitkorns.

Widmannstätten-Ferrit hat typischer Weise eine sägezahnförmige, plattenartige Gestalt und entsteht durch rasches Abkühlen von hohen Austenitisierungstemperaturen. Seine Beschreibung

geht mit der Bildung des Widmannstättengefüges, welches ferritisch – perlitisch ist einher. Es bilden sich voreutektoide Ausscheidungen an den Korngrenzen der Austenitkörner. Begünstigt wird die Bildung des Widmannstätten – Ferrits durch ein grobes Austenitkorn, was die Diffusionswege für den Kohlenstoff sehr lange werden lässt. Die Form entsteht aus der zu geringen Diffusionszeit die aus der raschen Abkühlung von der hohen Austenitisierungstemperatur resultiert. So kommt es zur Ausscheidung voreutektoider Segregate wie Ferrit und Sekundärzementit in typisch spießiger Nadelform. Er ist kristallographisch zum umgebenden Korn symmetrisch [Sch10]. Typischer Weise tritt Widmannstätten – Ferrit nur bei Stählen mit einem Kohlenstoffgehalt $< 0,36\%$ auf. Besonders bei untereutektoiden Stählen ist das Widmannstätten – Gefüge dem Zwischenstufengefüge in Aussehen und Entstehungsmechanismus sehr ähnlich und kaum davon zu unterscheiden.

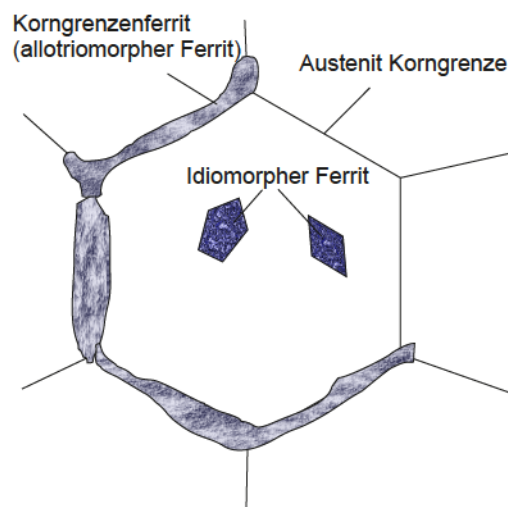


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der möglichen Morphologien von Ferrit.

2.3.7 Bildungsmechanismen bainitischer Gefüge

Es gilt als allgemein anerkannt, dass der Temperaturbereich in dem sich Bainit bildet zwischen Perlit und Martensit ist. Über den Bildungsmechanismus herrscht insoweit Uneinigkeit, dass nicht geklärt ist, ob die Bildung des Gefüges, wie bei der Martensitbildung nach einem Schermechanismus (displaziv) oder wie beispielsweise bei der Perlitbildung diffusionsgesteuert vor sich geht. Die Forschungsgruppen um Bhadeshia und Edmonds bevorzugen die Bildung nach Schermechanismus, Forschungsgruppen um Hillert et al. präferieren die Theorien um den diffusiven Mechanismus. Eine eingehende Zusammenfassung und Darstellung der Theorien hat Fieldings in einem Critical Assesment „The Bainite Controversary“ veröffentlicht [Fie13]. Tendenziell überwiegt die Meinung des displaziven Bildungsmechanismus, da hierzu mehr wissenschaftliche Belege und Veröffentlichungen existieren. Auch wird davon ausgegangen, dass bei der Gestaltung der gegenwärtig neuen Stähle der Schermechanismus viel für das Verständnis und der Entwicklung beigetragen hat [Fie13]. Auf Grund der vorherrschenden Annahme der displaziven Phasenumwandlung bei der Bildung von Bainit, wird im folgenden Kapitel dieser Bildungsmechanismus ausführlicher beschrieben.

Das Prinzip der Bain'schen Relation

Grundlegend für das Verständnis der displaziven Bildungstheorie ist das Prinzip der Bain'schen Relation, das im Jahr 1924 veröffentlicht wurde. Es beschreibt die Überführung des kubisch-flächenzentrierten Austenitgitters in ein raumzentriertes Gitter der Ferritnadel α_b entlang einer invarianten Ebene, der sogenannten Habitusebene. Dies ist eine Ebene, die während der Umwandlung unverzerrt und im Raum ungedreht bleibt [Ver84]. Die Umwandlung von kubisch-flächenzentriert in kubisch-raumzentriert braucht die meiste Energie, welche durch Scherung ausgeglichen wird [VERWEIS BIS]. Die Verzerrungsenergie kann über die Gleichung 2.3 wie folgt beschrieben werden:

$$E = \frac{c}{r} \cdot \mu (s^2 + \delta^2). \quad (2.3)$$

Die Variable r steht für die Nadellänge, c für die Nadeldicke, μ beschreibt den Schermodul, s die Abscheränderung und δ die Volumenänderung. Je dünner die Bainitplatte bzw. Nadel ist, umso geringer wird die Verzerrungsenergie [Bha01].

Bei diesem Modell werden zwei benachbarte kfz-Elementarzellen (Abbildung 2.13 a) so erklärt, dass in deren Mitte virtuell eine tetragonale Elementarzelle mit den Maßen c_M und a_M , siehe Abbildung 2.13 b enthalten ist, in die das Gitter überführt wird.

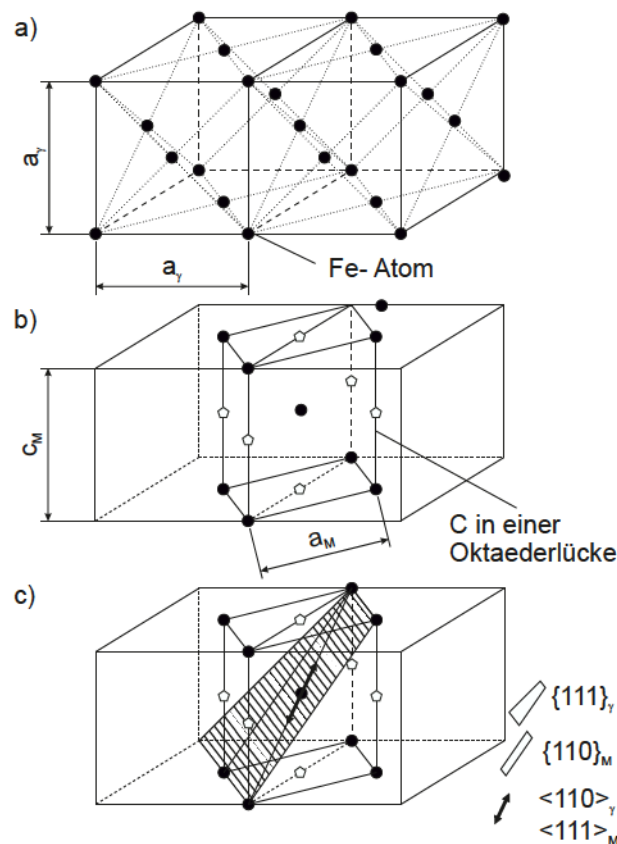


Abbildung 2.13: Modell der displaziven Umwandlung nach Bain.

Die theoretischen Beträge der Gitterparameter nach der Verformung in die tetragonale Elementarzelle sind nach Gleichung 2.4 und 2.5:

$$c_M = a_\gamma \quad (2.4)$$

$$a_M = \frac{a_\gamma}{\sqrt{2}} \quad (2.5)$$

Die Oktaederlücken des Austenits gehen in die Oktaederlücken des Martensit über, weshalb der Kohlenstoff nicht diffundieren muss. Mit steigender Kohlenstoffkonzentration steigt das Verhältnis von $\frac{c_M}{a_M}$ mit an, wobei a_M weitestgehend unabhängig von der Kohlenstoffkonzentration ist [Got01][Kur76]. In der γ -Phase nimmt a_γ mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu. Gemäß der Bain'schen Korrespondenz befinden sich nach der Umwandlung die Kohlenstoffatome grundsätzlich auf der c -Achse [Got01]. Die Kohlenstoffatome sind größer als die Oktaederlücken im Austenit und führen so zu einer Vergrößerung des Gitterparameters. Da sich im Austenit der Kohlenstoff mittig der Elementarzelle an den Oktaederlücken des kfz-Eisengitters befindet, die Oktaederlücke der raumzentrierten Zelle allerdings an der c -Achse, kommt es zu einer zwangsläufigen Vergrößerung der c -Achse mit ansteigendem Kohlenstoffgehalt und somit zu der Anordnung des tetragonalen Martensit. Gibt man dem Kohlenstoff Zeit und Temperatur zur Umordnung (zum Beispiel beim Anlassen) stellt sich ein kubisch-raumzentrierter Martensit oder Ferrit ein [Got01]. Die Martensitumwandlung nach dem Bain'schen-Prinzip zeigt, dass neben der Änderung der Kristallstruktur auch eine signifikante elastische Verzerrung verursacht wird. Die durch Stauchung und Streckung zur Anpassung auftretende Scherverformung äußert sich in der Ausbildung eines Oberflächenreliefs. Da diese Gestaltänderungsmechanismen enorme elastische Anpassungsverformungen in der Nachbarschaft der Martensitplatte hervorrufen würden, wird diese durch Gleitung und Zwillingsbildung entlang einer unverzerrten Habitusebene reduziert, wie sie in Abbildung 2.13 c schraffiert dargestellt ist. Um die korrekten Gitterkonstanten des Martensit zu erhalten müssen c_M um etwa 20 % gestaucht und a_M um etwa 12 % gedehnt werden [VM77]. Das ergibt eine Volumenzunahme von 3 bis 5 % [Got01][Bha01].

Durch die Stauchung in vertikaler und der gleichmäßigen Dehnung in horizontaler Richtung wird keine Ebene um mehr als 11° zueinander gedreht, was des Weiteren zu einem streng geordneten Atomaustausch über die Grenzfläche α_b/γ führt. Die korrespondierenden Ebenen liegen parallel vor. Diese Drehung führt in der Austenit-Bainit-Matrix zu der Orientierungsbeziehung wie in den Gleichungen 2.6 und 2.7 angegeben, der Ebenen und Richtungen, die Kurdjumov-Sachs-Beziehung genannt wird [KS30].

$$(\underline{1}11)_\gamma \parallel (011)_\alpha \quad (2.6)$$

$$[101]_\gamma \parallel [\underline{1}11]_\alpha \quad (2.7)$$

Ebenso kann ein Bezug zur Nishiyama–Wassermann–Orientierungsbeziehung, wie in den Gleichungen 2.8 und 2.9 angegeben, hergestellt werden [Ver84]:

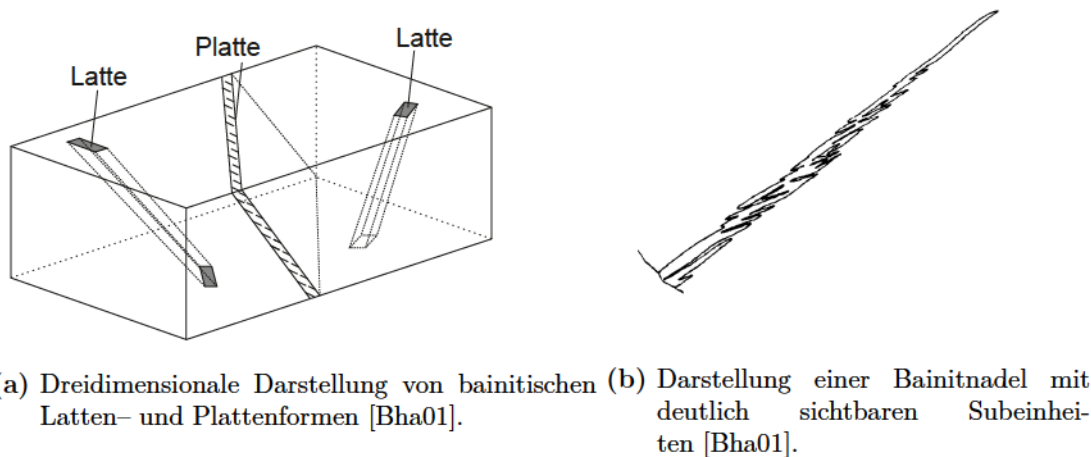
$$(\underline{111})_{\gamma} \parallel (011)_{\alpha} \quad (2.8)$$

$$[110]_{\gamma} \parallel [100]_{\alpha}. \quad (2.9)$$

Diese unterscheidet sich von Kurdjumov–Sachs um eine Rotation von $5,26^{\circ}$.

2.3.8 Keimbildung und –wachstum

Eine sorgfältige Beschreibung zur Gestalt von Bainit und zur Keimbildung ist im Buch „Bainite in Steels“ von Bhadeshia [Bha01] zu finden. Wie schon erwähnt, kann die Gestalt von oberen und unteren Bainit als Nadel (sogenannten *Sheaves*) beschrieben werden, die sich aus plattenartigem Ferrit (englisch *plate*), nicht umgewandelten Austenit (Restaustenit), Martensit und/oder Zementit zusammen setzen. Diese Platten können auch als Untereinheiten, sogenannte Subeinheiten, angesehen werden. Jede Subeinheit kann nur bis zu einer maximalen Größe wachsen, da in Folge der plastischen Deformation des Austenitkorns Versetzungen gebildet werden, die zu Verlust der Kohärenz zwischen der Subeinheit und dem Austenitkorn führen. Durch einen autokatalytischen Effekt an der Spitze der bereits existierenden Nadel, kommt es zur Bildung neuer weiterer Subeinheiten mit gleicher kristallographischer Orientierung, Habitusebene und Größe, die durch Kleinwinkelkorngrenzen voneinander getrennt sind. Grundsätzlich wachsen die Untereinheiten aufbauend auf anderen Subeinheiten oder ausgehend von Korngrenzen und Phasengrenzflächen, mit einem dickeren Nadelanfang dünner werdend bis zur Nadelspitze [Bha01]. Abbildung 2.14 a zeigt eine schematische Darstellung wie solche Subeinheiten als Platten oder Latten zusammen hängen können [Bha01]. In Abbildung 2.14 b ist die Form zusammenhängender Subeinheiten als Bainitnadel (Sheave) hervorgehoben. Die Größe der Untereinheiten ist unabhängig von der Austenitkorngröße und der Größe der Bainitnadel. Letztere wird von den Austenitkorngrenzen und schon vorhandenen Nadeln begrenzt. Je mehr Grenzflächen vorhanden sind, umso feiner wird das Gefüge. Ein untere Grenze ist insoweit gegeben, dass bei zu kleinen Partikeln (Keimen) kein Wachstum mehr möglich ist [Bha01]. Mit sinkender Umwandlungstemperatur steigt die Keimbildungsrate, wodurch es zu feineren Platten oder Latten kommt [Bha01][May10][CF75]. Die Lattenbreite selbst hängt invers mit der Bildungstemperatur des bainitischen Gefüges zusammen [CB96]. Ein Absenken von B_s führt zu Festigkeitssteigerung in Folge feinkörnigeren Gefüges [GPB09a].



(a) Dreidimensionale Darstellung von bainitischen Latten- und Plattenformen [Bha01]. (b) Darstellung einer Bainitnadel mit deutlich sichtbaren Subeinheiten [Bha01].

Abbildung 2.14: Formen von Bainitaggregaten.

Eisenatome können nur über den sogenannten Leerstellenmechanismus diffundieren, wohingegen Kohlenstoff auch über Zwischengitterplätze wandern kann. Wird beim Abschrecken von Stahl eine gewisse Unterkühlung bzw. eine Unterkühlungsgeschwindigkeit erreicht, kann nur mehr Kohlenstoff diffundieren ($D_C \approx D_{Fe} \cdot 1000$) und es entsteht ein Gefüge aus nichtlamellaren Ferrit-Karbid-Aggregaten. Auf Grund der veränderten Diffusionsverhältnisse kommt es durch die Eisenatome zu einem Schermechanismus (displaziv) entlang der halbkohärenten Phasengrenzfläche zwischen Ferrit und Austenit α/γ und durch die Kohlenstoffatome zu einem diffusionsgesteuerten Mechanismus im Gefüge. Dabei wächst der Ferrit in einer bestimmten Richtung in den Austenit hinein, während mehr oder weniger gleichzeitig die Karbide an der Phasengrenze α/γ in dieselbe Richtung ausscheiden. Für den displaziven Umwandlungsmechanismus ist von Bedeutung, dass in zwei benachbarten kubisch-flächenzentrierte (kfz) Elementarzellen eine tetragonal-raumzentrierte (trz) Elementarzelle enthalten ist. Dieser Vorgang der Bainschen Relation wurde bereits in Kapitel 2.3.7 näher erläutert. Durch eine geringe Stauchung wäre ein Übergang in die kubisch raumzentrierte (krz)-Struktur möglich. Somit finden Umklapp- und Diffusionsvorgänge nebeneinander statt und es entsteht aus dem Austenit an Korngrenzen oder anderen Gitterstörungen, ein an Kohlenstoff stark übersättigter Ferritkristall. Das Wachstum der Phase α_b und der Karbide setzt sich durch Diffusion in sehr kurzer Reichweite fort [Vet96].

Chronologisch gesehen geschieht das Bainitwachstum über einen Austenitzerfall und einige Teilreaktionen. Zuerst findet durch Diffusion eine Entmischung in kohlenstoffarme und kohlenstoffreiche Bereiche im Austenit statt. Die kohlenstoffarmen Regionen klappen zunächst in übersättigten bainitischen Ferrit α_b um und der Kohlenstoff wird nachträglich aus dem Ferrit ausgeschieden. Die kohlenstoffreichen Bereiche wandeln in Ferrit und Karbide um. Die daraus resultierende Umwandlungsvolumina zwischen Austenit und Ferrit führen zu Schubspannungen, diese zu Ausweitung des Bereiches entsprechend der nadeligen Struktur. Die zeitliche Reihenfolge und Art der Teilreaktionen des Austenitzerfalls ist abhängig von Temperatur, Kohlenstoffgehalt und Gehalt an Legierungselementen im Austenit [Vet96]. Es ist allerdings wichtig zu betonen, dass sich die Legierungselemente nur auf die Thermodynamik auswirken, nicht auf die Bainitbildung selber [Bha01].

Beim *unteren Bainit* kommt es zur Anordnung der Karbide mit einer Orientierung 60° entlang zur Plattenachse. Der Grund ist gegenwärtig nicht restlos geklärt. Untersuchungen haben gezeigt, dass durch die Verformung des Austenits bei der Nadelbildung Zwillinge entstehen, die bei der Umwandlung geschert werden und dann vom raumzentrierten in das flächenzentrierte Gitter überführt werden. An diesen Gitterstörungen kommt es zur Ausscheidung der Karbide [Bha01]. Andere Vorschläge erklären ein Modell, wo ausgehend von einem langem Ferritkeim durch sympathetische Keimbildung weitere Ferriteinheiten wachsen. Der dazwischen eingeschlossene Austenit reichert sich mit Kohlenstoff an bis Karbide ausscheiden. Im letzten Schritt schließen sich die Lücken um diese Karbide, da weitere Ferritbildung in den kohlenstoffarmen Bereichen des Austenit erfolgt. Durch wandern der Kleinwinkelkorngrenzen gleichen sich die Orientierungsunterscheide zwischen den Ferriteinheiten aus [SFA90].

Die Breite der Subeinheiten von *oberem Bainit* verkleinert sich mit der Abnahme der Umwandlungstemperatur und Zunahme des Kohlenstoffgehalts [Cha04]. Gleichzeitig kommt es zu einer Zunahme der Subeinheiten innerhalb einer Nadel mit der Abnahme der Umwandlungstemperatur. Durch beide Effekte wird die Verzerrungsenergie abgesenkt und minimiert.

2.3.9 Thermodynamik

Um die Umwandlung nach displazivem Mechanismus im Einklang mit dem thermodynamischen Gleichgewicht erklären zu können wurde das sogenannte T_0 -Konzept entwickelt [Bha01]. Dies erklärt die Bildung des Bainits mit der steigenden freien Enthalpie des Austenits bei sinkender Temperatur. Zur Veranschaulichung ist das Konzept in Abbildung 2.15 dargestellt.

Entscheidend für die diffusionslose Umwandlung ist demnach die Unterkühlung unter die Grenztemperatur T_0 und eine Kohlenstoffkonzentration des Austenits die links davon liegt, als unter der notwendigen Kohlenstoff-Konzentration bei T_0 . Die T_0 -Linie gibt alle Punkte in einem Temperatur-Kohlenstoff-Konzentrationsverhältnis an, wo Austenit und Ferrit derselben chemischen Zusammensetzung die gleiche freie Energie besitzen [May10]. Hat der Austenit mehr Kohlenstoff-Gehalt als der Punkt T_0 , so ist eine höhere freie Energie nötig um Ferrit zu bilden. Dies würde bedeuten, dass keine weitere diffusionslose Umwandlung bzw. kein weiteres Umwandeln möglich ist und die bainitische Ferritbildung stoppt. Links von T_0 sinkt die freie Gibbs-Energie weiter und das diffusionslose Umklappen bleibt weiter möglich.

Im T_0 -Konzept wird allerdings eine eventuelle Verzerrungsenergie durch die Bainitbildung nicht berücksichtigt, weshalb die Idee zum T'_0 -Konzept erweitert wurde. Die Verzerrung verschiebt die Kurve der freien Enthalpie für Ferrit weiter nach oben. Unmittelbar nach dem Umklappen diffundiert der Kohlenstoff in den umliegenden Austenit, reichert diesen an und erschwert ein weiteres Umwandeln, bis die Kohlenstoffkonzentration des nicht umgewandelten Austenits so hoch ist, dass die T'_0 -Temperatur gekreuzt wird. Hier kommt die Umwandlung zum Erliegen, da der Restaustenit soweit mit Kohlenstoff angereichert (A_{e3} -Temperatur), aber das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist. Dieses wird das *Phänomen der unvollständigen Umwandlung* genannt. Durch weitere Unterkühlung des Restaustenits oder Karbidbildung kommt es zu einer weiteren Umwandlung [Bha01]. Weitere Größen, die auf die Stabilität des Austenits wesentlichen Einfluss

haben, sind seine Korngröße und die ihn umgebende Mikrostruktur [Röt05]. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass wenn die Kohlenstoffkonzentration des Austenit die T_0 -Linie überschreitet ist kein Schermechanismus möglich und die Umwandlung kann nur über Diffusion stattfinden.

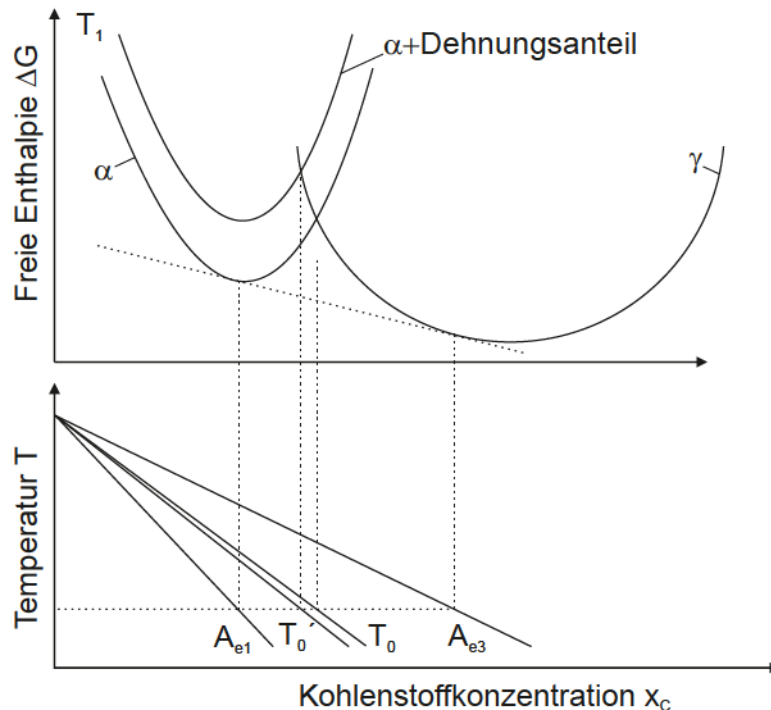
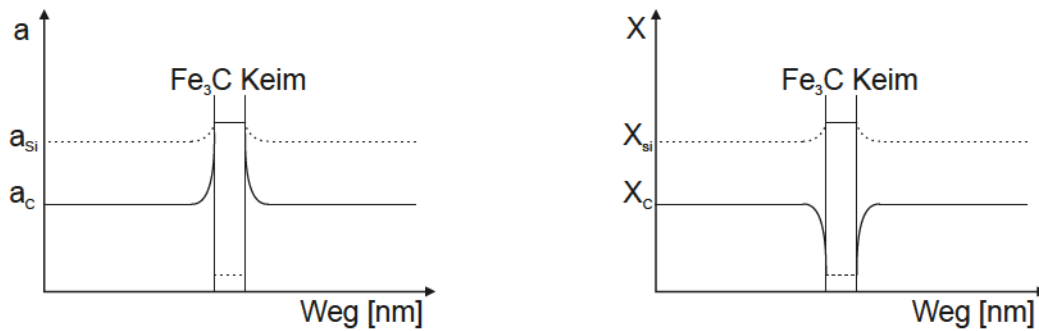


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung des T_0 -Konzepts mit Erweiterung auf T'_0 .

2.3.10 Unterdrückung der Karbidbildung durch Silizium

Um die Vorteile hochfester bainitischer Gefüge mit deutlich besseren Zähigkeitseigenschaften ausnutzen zu können ist es, wie bereits besprochen wurde, notwendig gezielt Restaustenit im Gefüge zu ermöglichen. Eine Möglichkeit ist, durch Zugabe von Silizium (oder auch Aluminium) die Karbidbildung während der bainitischen Umwandlung zu unterdrücken. Typische Siliziumgehalte zur Aktivierung solcher Mechanismen sind im Bereich von 1,5 % Silizium, abhängig von der gesamten Legierungszusammensetzung. Aus thermodynamischer und kinetischer Sicht wirkt Silizium auf die Karbidbildung wegen seines geringen Löslichkeitsvermögens im Zementit. Um diesen zu bilden müsste Silizium abdiffundieren können, was bedingt durch den Umwandlungsmechanismus im Paraequilibrium, vergleiche Kapitel 2.3.3, nicht möglich ist [May10]. Daher lagert es sich um den Zementitkeim an und baut einen Gradienten auf, der die Aktivität a_C des Kohlenstoffs stark erhöht (Abbildung 2.16 a). Abbildung 2.16 b zeigt die Auswirkung auf die Kohlenstoffdiffusion zum Keim. Auf Grund der Reduktion des Kohlenstoffanteils um den Keim herum wird dieser im Wachstum gehemmt.



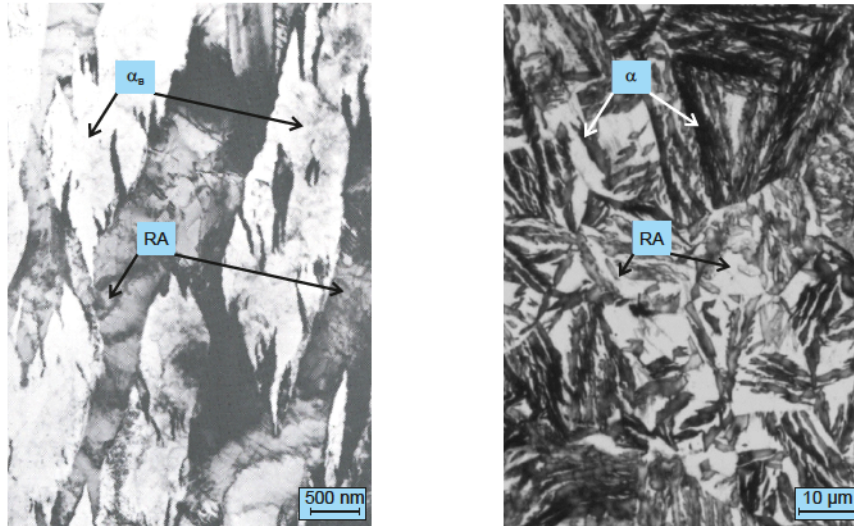
(a) Schematische Darstellung der Silizium- und Kohlenstoffaktivität a_i um den Zementitkeim Fe_3C . (b) Schematische Darstellung der Silizium- und Kohlenstoffkonzentration X_i um den Zementitkeim Fe_3C .

Abbildung 2.16: Darstellung der Silizium- und Kohlenstoffgradienten bei der Keimbildung von Zementit in einem siliziumhaltigen Stahl [Ehr90].

Der ungebundene Kohlenstoff kann in weiterer Folge in den umgebenden Austenit diffundieren, wo er dessen Umwandlungstemperatur für die Martensitbildung absenkt. Als Konsequenz bildet sich ein Mischgefüge aus bainitischen Ferritplatten bzw. -nadeln und davon getrennt vorliegenden kohlenstoffreichen Austenitregionen, wie in Abbildung 2.17 a gezeigt. Die geringe Dicke der Ferritnadeln unter $1 \mu m$ ist hauptverantwortlich für die hohe Festigkeit, da die freie Weglänge für die Versetzungsbewegung stark reduziert ist. Die Form des Restaustenits hat in weiterer Folge einen entscheidenden Einfluss auf die Zähigkeit und Rissempfindlichkeit des Materials. Die relativ groben blockartigen Restaustenitbereiche in Abbildung 2.17 b dargestellt, neigen unter Belastung zur Umwandlung in Martensit, welcher in späterer Folge nicht angelassen sehr spröde vorliegt. Als Film fein verteilt zwischen den Ferritnadeln oder Platten vorliegend wie in Bild 2.17 a, wirken als Risshindernis und zusätzlich noch mit Steigerung der Brucharbeit bei der Umwandlung in Martensit (TRIP-Effekt). Da Kohlenstoff im Ferrit zu einer Versprödung führt, ist durch die Verarmung an Kohlenstoff eine Erhöhung der Beständigkeit gegeben [Bha05a][Bha05b][Bha96].

2.3.11 Formen und Gestalt des Restaustenits

Der stabilisierte Restaustenit kann in drei unterschiedlichen Formen vorliegen, die das Verhalten in verschiedener Hinsicht weiter beeinflussen. Eine Möglichkeit ist, in Form von sehr feinen Inseln mit einer Größe von $1 - 2 \mu m$ intergranular der Ferritkörner, eine weitere in blockartiger Form an Tripelpunkten zwischen Ferritkörnern. Letzterer weist sehr viel Versetzungen und Stapelfehler auf, weshalb ein spannungsinduziertes Umwandeln in Martensit erleichtert wird. Als dritte Möglichkeit kann der Restaustenit als Film ($< 1 \mu m$) zwischen den bainitischen Ferritnadeln vorliegen. Dieser besitzt keine innere Struktur und ist stabiler gegen eine Umwandlung. Je kleiner das Korn des Restaustenits ist umso stabiler ist dieser gegen eine spannungsinduzierte Umwandlung. Dies liegt einerseits an der gleichmäßigeren Anreicherung mit Kohlenstoff, andererseits am reduzierten Keimstellenpotential für die Martensitbildung. Der filmartige Restaustenit ist wegen des



(a) TEM Aufnahme einer Fe–C–Si Legierung mit karbidfreien bainitischen Mikrostruktur [Vet96]. (b) Gefügebild (Nitalätzung) eines ADI-Gusseisen Fe–C–Si mit oberer Bainitstufe ohne Karbidausscheidungen.

Abbildung 2.17: Unterschiedliche Gefügebilder einer Fe–C–Si Legierung und deren karbidfreier bainitischen Mikrostruktur [Vet96]. RA = Restaustenit, α_B = bainitischer Ferrit

hohen hydrostatischen Drucks durch die Volumenexpansion bei der Bainitbildung und der hohen Kohlenstoffkonzentration sehr stabil gegen die verformungsinduzierte Umwandlung [Röt05].

2.3.12 Einfluss der Austenitkorngröße auf die Bainitbildung

Eine feine bzw. kleine Austenitkorngröße senkt die M_S sowie die B_S -Temperatur, wie in 2.18 gezeigt, ab [YB09]. Ein mathematischer Ansatz für den Einfluss der Austenitkorngröße ist in Gleichung (2.10) angeführt. M_S^0 steht für die größtmögliche Austenitkorngröße, aus der sich Martensit bilden kann. Die Variablen a und b sind empirische Konstanten, hier $a = 1,57 \cdot 10^{-21} \mu m^3$ und $b = 0,253$. V_γ steht für das durchschnittliche Volumen der Austenitkörner. Der messbare Anteil an Martensit im Gefüge ist über f in die Gleichung eingebracht.

$$M_S^0 - T = \frac{1}{b} \ln \left[\frac{1}{aV_\gamma} \left\{ \exp \left(-\frac{\ln(1-f)}{m} \right) + 1 \right\} \right] \quad (2.10)$$

Wie bereits erwähnt führt eine niedrigere B_S - bzw. M_S -Temperatur zu feinerem Gefüge. Demnach wirkt die Korngröße des ursprünglichen Austenitkorns auf die Platten- bzw. Lattengröße des Martensits und des Bainits [YB09]. Wenn die Austenitkörner ein paar Mikrometer groß sind, kommt es zu einer Änderung der bainitischen Morphologie. Der Bainit bildet dann nur sehr kleine Plättchen, die das Austenitkorn überkreuzen. Gleichzeitig hat auch die Austenitkorngröße Einfluss auf die Beschleunigung der Umwandlung. Bei kleineren Körnern startet die Umwandlung früher, läuft aber verlangsamt ab, da bei einer gleichen Größe von Austenitkorn

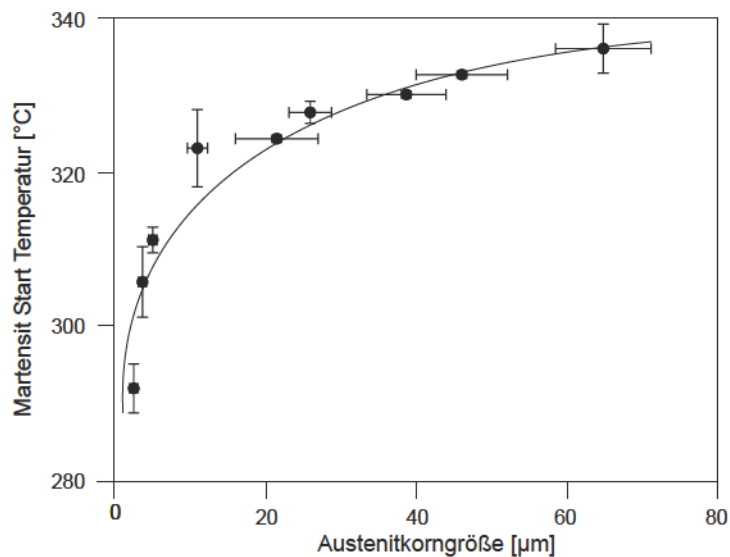


Abbildung 2.18: Abhängigkeit der M_S -Temperatur von der Austenitkorngröße [YB09].

und Bainitplatte oder Platte keine weitere Keimbildung und Wachstum mehr möglich ist [Jac04].

2.3.13 Wirkung unterschiedlicher Legierungselemente

Die chemische Zusammensetzung beeinflusst wesentlich die Fähigkeit der bainitischen Umwandlung und der weiteren möglichen Gefügemorphologien von Stählen. Gerade im Bereich der Einstellung des Zwischenstufengefüges können diese einerseits auf den Umwandlungsbereich, andererseits auf die Umwandlungszeit einen ausschlaggebenden Einfluss nehmen. Da in den Temperaturbereichen in denen bainitische Umwandlung stattfindet keine Diffusion von Substitutionsatomen auftritt beeinflussen diese auch nur indirekt. Das Zusammenwirken der verschiedenen Elemente ist sehr komplex, da sich diese nicht immer proportional ihrer Anteile als Legierungszusatz auswirken. Zusätzlich beeinflussen sich die Legierungsbestandteile gegenseitig.

Für unlegierte Stähle mit höherem C-Gehalt überlagert sich das Geschehen in der unteren Perlit- und der Bainitstufe, ohne dass das im Kurvenverlauf deutlich zum Ausdruck kommen würde. Hier tritt keine eigene *Bainitnase* (C-Form der Kurve im ZTU-Diagramm) auf, über die ein klarer Bereich für Zwischenstufengefüge erzielbar wäre. Bei legierten Vergütungsstählen mit Chrom und Mangan liegt zwar meist ein kontinuierlicher Übergang zwischen Perlit und Bainit vor, es tritt aber eine deutliche Ausprägung der Umwandlungskurve auf, weshalb die Umwandlung in die Bainitstufe direkt aus der Austenitstufe erfolgen kann. Bei höher legierten Stählen (Cr, Mo, V, W) wird ein zunehmender umwandlungsträger Bereich erkennbar, der sich bis zur völligen Unterdrückung des Bainitbereichs ausbilden kann [Vet11].

Kohlenstoff

Kohlenstoff ist das entscheidende Legierungselement für die Güte von Stählen allgemein und für die Bainitbildung im Speziellen. Bei einem Kohlenstoffgehalt unter 0,02 % kann keine ausreichende Festigkeit gewährleistet werden. Je höher der Kohlenstoffgehalt ist, umso feiner und schmaler werden die Bainitnadeln, da die Diffusion gehemmt ist und die Bainit-Start-Temperatur abgesenkt wird. Zusätzlich wird die Karbidbildung aus dem Ferrit beim unteren Bainit und aus dem Austenit beim oberen Bainit gefördert. Ab einem Kohlenstoffgehalt von 0,06 % wird im allgemeinen angenommen dass die Zähigkeit von Stahl abnimmt und der Widerstand gegen Wasserstoffversprödung (Hydrogen Induced Cracking) sinkt. Ein niedrigerer Kohlenstoffgehalt verkürzt wiederum die Inkubationszeit und erhöht die B_S und die Übergangstemperatur von oberen auf unteren Bainit [CF75].

Silizium

Silizium hat einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung von Restaustenit bei bainitschen Stählen. Wie bereits in Kapitel 2.3.10 eingehend beschrieben, ist es im Zementit unlöslich und unterbindet so die Karbidbildung, was in weitere Folge zu Abwanderung des Kohlenstoffs und damit zu einer Stabilisierung des Restaustenits führt. Auf die Kinetik der Perlit- bzw. Bainitbildung nimmt Silizium kaum Einfluss.

Hohe Siliziumgehalte wirken sich nachteilig auf die die Walzbarkeit bzw. Oberflächenqualität von Stählen aus, da sich beim Glühlen stark haftender Zunder ausbildet [Röt05][Jac04].

Mangan

Nach Kohlenstoff und Silizium ist Mangan das wichtigste Element in bainitischen Stählen. Mangan erhöht die Austenitstabilität in der Bainit und in der Perlitstufe, was die Umwandlungszeiten verlängert und die Durchhärbarkeit und Verschleißbeständigkeit verbessert. Es senkt die B_S und führt dadurch zu einem feineren Gefüge [Bucck], da bei niedrigeren Temperaturen die Diffusion schlechter vor sich geht. Mangan erhöht im nicht wärmebehandelten Zustand die Zugfestigkeit und Streckgrenze des Stahls. Es tendiert zu Seigerungen, was negative Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften haben kann. Ab einem Gehalt von 1,6 % wirkt es sich schlecht auf die Wasserstoffversprödung aus. Mangan ist im Zementit löslich und bildet mit Kohlenstoff Mn_3C mit einer zum Zementit isomorphen Struktur [Lün91].

Bor

Bor zeigt im gelösten Zustand die Eigenschaft den Beginn des Ferrit- aber auch des Perlitbereichs zu verschieben. Der Bainitbereich bleibt jedoch unbeeinflusst, was vor allem eine Möglichkeit bietet um auch aus der kontinuierlichen Abkühlung heraus rein bainitische Gefüge einzustellen. Es verhindert die Selbstdiffusion von Eisen und Diffusion von Kohlenstoff, wodurch es zu keiner Ferritkeimbildung kommen kann. Weiters wird die Korngrenzenenergie herab gesetzt, weil feine

kohärente Borkarbide an den Korngrenzen sitzen und die Gitterstruktur verspannen. Für Zähigkeit ist entscheidend, dass der Stickstoff durch Titan oder Aluminium abgebunden wird [Lün91].

Chrom

Ein Element, welchem bei bainitischen Stählen besondere Aufmerksamkeit zukommt ist Chrom. Es fördert einerseits die Karbidbildung, andererseits reduziert es signifikant die Diffusionsfähigkeit von Kohlenstoff, was zu dem *Solute Drag Like Effect* führt. Dabei senkt Chrom B_S und schnürt den Umwandlungsbereich von Perlit zu Bainit ein. Dies kann zu einem ausgeprägtem umwandlungsträgen Bereich zwischen 450 und 550 °C führen. Bei Stählen mit weniger Chrom-Gehalt ist der Bereich der Bainitbildung für kontinuierliche Abkühlung größer und homogener [KWB12]. Durch die erhöhten Chrom-Gehalte kann ein signifikanter Anstieg der Festigkeit erreicht werden. Hier werden die besten Werte durch isotherme bainitische Umwandlung eingestellt. Speziell das Dehngrenzenverhältnis ist im Bereich der isothermen Umwandlung 20 °C über der M_S am höchsten [KWB12]. Chrom führt auf Grund der Versmälnerung des Phasenumwandlungsbereiches zu einer homogeneren Struktur des Gefüges bei der kontinuierlichen Abkühlung [KWB12]. Gelöstes Chrom in der Matrix hat positive Auswirkungen auf das Verhalten hinsichtlich Wasserstoffversprödung, da es die Rissausbreitung hemmt [SBS13].

Molybdän

Molybdän erweitert das Zweiphasengebiet Ferrit – Austenit durch Anhebung der Ac_3 – Temperatur bei gleichbleibender Ac_1 – Temperatur. Gleichzeitig verschiebt es die Ferrit- und Perlitnase zu längeren Zeiten, was ein reines Umwandeln in der Bainitstufe erleichtert [MM78]. Es wirkt sich sehr gut auf die Durchhärbarkeit von Stählen aus.

Nickel

Nickel führt im Allgemeinen zu einer Herabsetzung der Bainit – Start – Temperatur. Es ist eines der effektivsten Elemente zur Steigerung von Zähigkeit und Festigkeit. Bei Gehalten von 4 % schnürt es den Bainitbereich bis zu 10 °C über der Martensit – Start – Temperatur ein [EML52].

Phosphor

Phosphor ist ein unvermeidbares Element in Stahlgefügen. Es erhöht lokal die Härte von Segregationen und beeinflusst dabei die Wasserstoffversprödung negativ. Es muss aber auch festgehalten werden, dass Phosphorgehalte bis 0,2 Gew.% zu keiner Abnahme der gleichmäßigen Verformbarkeit führen. Vor allem bei Stählen mit Streckgrenzen unter 600 MPa und Zugfestigkeiten zwischen 600 und 950 MPa zeigt sich der Effekt, wenngleich die Bruchdehnung dennoch abnimmt [BS15].

Titan und Stickstoff

Der Einfluss von Titan ist vor allem dahingehend entscheidend, dass es den Stickstoff abbindet in dem es Titan-Nitride bildet um so das Bor in der Matrix weiter gelöst vorliegen zu haben. Titan-Nitride verhindern das Kornwachstum beim Erwärmen der Bramme und in der Wärmeeinflusszone beim Schweißen, was in weiterer Folge positive Auswirkung auf die Zähigkeit hat. Für optimale Festigkeit wird ein Titan-Stickstoff-Verhältnis $> 3,4$ empfohlen, $< 4-5$ für optimale Zähigkeit [Sch91].

2.4 Wasserstoffversprödung

Unter Wasserstoffversprödung wird im Allgemeinen die Änderung der Sprödigkeit von Metallen durch Einlagerung von Wasserstoff im Kristallgitter verstanden. Das Phänomen der Wasserstoffversprödung betrifft die verschiedensten Metalle mit unterschiedlichen Kristallstrukturen. Besonders die hochfesten Güten scheinen anfällig darauf zu sein. Es gibt zwei bedeutende Arten von Wasserstoff im Stahl, jenen der frei beweglich ist und somit auch ausdiffundieren kann und jenen, der lokal fest sitzt. Im Stahlgefüge führen schon geringste Mengen an H^+ -Konzentrationen zu Versprödung und mechanischem Versagen. Im Allgemeinen wird die Versprödung auf die spannungs-induzierte Bildung der Hydridphase zurück geführt. Die Rissbildung geht dabei von der Phasengrenze zwischen dem Metallgitter und dem Wasserstoffeinschluss aus oder direkt vom spröden Metallhydrid. Wasserstoff besetzt, im Gegensatz zu Kohlenstoff und Stickstoff, im Ferrit bevorzugt die Tetraederlücken, hingegen im Austenit vornehmlich an Oktaederlücken. Bei diesen ist die Lösungsenergie geringer als im Ferrit. Dadurch besteht für Wasserstoff im Austenit mehr Lösungsvermögen als im Ferrit. Grundsätzlich gilt weiters, dass das Lösungsvermögen für Wasserstoff durch den Anstieg der Lösungsenergie bei vorhandenem Wasserstoff gesenkt wird [SBS13].

2.4.1 Modelle zur Beschreibung der Schädigung durch Wasserstoffeinwirkung

Erstmals beschrieben wurde die Wasserstoffversprödung durch W.H. Johnson im Jahr 1875. 1941 stellte C.A. Zapffe die *internal pressure theory* vor [Zap41]. Der diffundierende Wasserstoff sammelt sich an kritischen Punkten, wie beispielsweise Defekten, und rekombiniert dort zu H_2 -Molekülen. Dies führt im Weiteren zu internen Drücken, die Versprödung fördern.

Ein Mechanismus für die Wasserstoffversprödung in Eisenwerkstoffen wird durch das *Dekohäsionsmodell (HEDE – Hydrogen-Enhanced DEcohesion)* [MJT58] erklärt. Der Grund ist, dass H^+ die kohäsive Oberflächenenergie absenkt und somit die benötigte Energie zur Bildung einer neuen Oberfläche zu niedrig ist. Auf Grund der geringeren Fließspannung für plastische Verformung als für Spaltbruch im Austenit gegenüber Ferrit ist die Auswirkung im Austenit nicht so groß und somit ein besserer Widerstand gegen Wasserstoffversprödung gegeben.

Mit dem *Localised plasticity model* kann der metallkundliche Effekt so erklärt werden, dass H^+ die Versetzungsbewegung fördert, was in lokalen Regionen zu Scher-Instabilität führt. Dies stimuliert Fehler im Gitter und führt zu Spaltung [SBS13].

Eine Weiterentwicklung dieses Modells stellt das *HELP (Hydrogen Enhanced Local Plasticity) – Modell* dar [Bea72]. Hierin wird davon ausgegangen, dass durch den Wasserstoff die Wechselwirkung zwischen den Versetzungen reduziert ist und es so in Regionen mit hoher Wasserstoffkonzentration, zum Beispiel an Risspitzen, zu einer lokalen Plastizitätserhöhung kommt [BS94]. Die Verminderung der Wechselwirkung der Versetzungen wird dabei auf die Anlagerung des Wasserstoffs im Verzerrungsfeld von Stufenversetzungen zurück geführt. Die Verzerrung des Gitters wird durch das Verzerrungsfeld der interstitiellen Wasserstoffatome kompensiert. Zusätzlich wird das Spannungsfeld der Versetzungen durch die oben beschriebene Reduktion des Schermoduls auf Grund des Wasserstoffs geschwächt.

2.4.2 Wasserstoffversprödung hochfester Güten

Martensit gilt als das am meisten anfällige Gefüge bei Wasserstoffversprödung [Hir80]. Wie in Abbildung 2.19 gezeigt, führt die Martensitumwandlung zu einer Erhöhung der Wasserstoffdiffusivität [XJY89], der Wasserstoff kann im Austenit durch die Umwandlung zu Martensit schneller zur Risspitze diffundieren und begünstigt in weiterer Folge eine kontinuierliche Rissausbreitung. Grundsätzlich ist dies auf die bessere Diffusivität von Wasserstoff in Ferrit als in Austenit, und auf die höhere Löslichkeit von Wasserstoff in Austenit, zurückzuführen [FSH⁺14]. Bei 300 K (also etwa Raumtemperatur) liegt der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in Ferrit bei $D_\alpha = 1,26 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und in Austenit bei $D_\gamma = 2,65 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

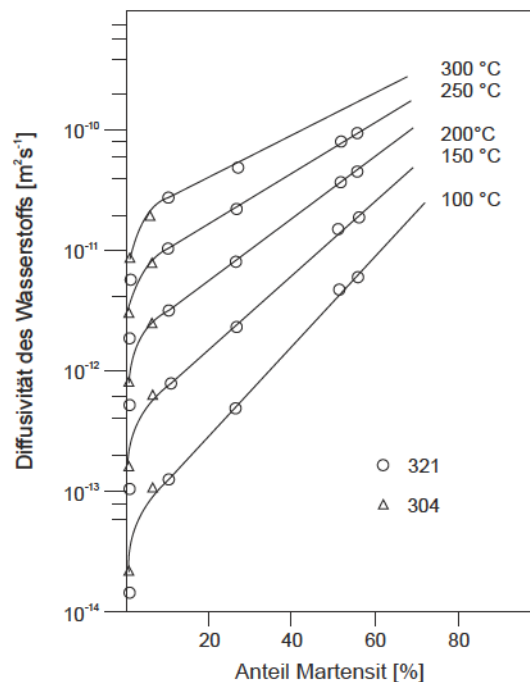


Abbildung 2.19: Einfluss des Martensitanteils auf die Diffusivität von Wasserstoff in kaltgewalzten korrosionsbeständigen Stählen.

Ryu konnte nachweisen, dass Austenit stärker als *reversibler Fangplatz (reversible trapping site) oder Falle* für Wasserstoff dient als beispielsweise Korngrenzen und Versetzungen in Ferrit, weil die thermische Energie für Wasserstoffdiffusion nicht ausreicht um das Austenitgitter zu überwinden [PMLO02]. Durch die plastische Verformung, die zu Martensitbildung aus dem metastabilen Austenit führt, verändern sich die Bedingungen für den *vererbten* Wasserstoff. Es konnte auch gezeigt werden, dass die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoffversprödung bei TRIP – Stählen mit höherem Anteil an metastabilem Austenit ausgeprägter ist. Dies ist auf die Verminderung der Bindungsenergie durch die Phasenumwandlung von metastabilem Austenit in Martensit zurück zu führen, wodurch die Mobilität des Wasserstoffs erhöht wird [PMLO02]. In diesem Kontext schlägt Fieldings [FSH⁺14] und Park [PMLO02] vor, Restaustenit als Hinderniss für die Wasserstoffdiffusion anzusehen. Ein entscheidendes Kriterium stellt die Stabilität des Restaustenits dar. Dieser ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung (Anteil an gelöstem Kohlenstoff), der Größe und Form der Bereiche [Ryu12].

3 Marktüberblick und Patentrecherche

Da ein wesentlicher Teil des Projektes die Möglichkeit der industriellen Umsetzung von karbidfreiem Bainit auf nahtlose Stahlrohre betrifft, war es notwendig allfällige Patentschutzrechte zu überprüfen und aufzudecken.

3.1 Konjunkturelle Betrachtungen des Rohrmarktes

Im Bereich der Langprodukte hat das nahtlose Stahlrohr einen bedeutenden Stellenwert eingenommen. Verwendung finden Stahlrohre in unterschiedlichen Branchen, wobei als dominierender Absatzmarkt der Energiesektor hervor sticht.

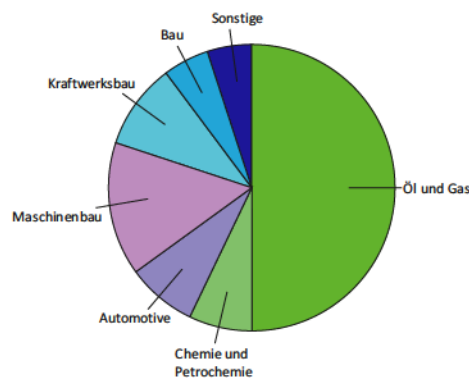


Abbildung 3.1: Aufteilung der Anteile der Abnehmerbranchen für nahtlose Stahlrohre im Jahr 2013 [Wir14].

Abbildung 3.1 zeigt, dass mehr als die Hälfte aller produzierten Rohre (nahtlos und geschweißt) für den Absatz als OCTG Verwendung finden. Die Entwicklung der Nachfrage für Stahlrohre bis 2014 ist in Abbildung 3.2 aufgezeigt.

Die wesentlichen Abnehmer der stahlproduzierenden und stahlverarbeitenden Industrien zeigten für 2014 eine positive Entwicklung, wobei die Wachstumsraten, wie in den Vergleichsbalken in Abbildung 3.3 zu sehen ist, in den USA deutlich über denen in Westeuropa lagen. Es zeigt sich hier, dass das Wachstum des Automotive-Sektors am stärksten ausgeprägt ist [Wir15]. Laut Prognosen hält dieser Trend allerdings nicht an. Für den Bereich Automotive wird ein Wachstum von etwa 2,5 % erwartet, wobei für den Maschinenbau ein Wachstum von 3,8 % und für die Bauindustrie sogar 6,3 % vorhergesagt wurden. Zurückhaltender prognostizierte 2014 die chemische Industrie für 2015, wo ein Wachstum der Sparte von 1,5 % erwartet wird [Wir15].

Mit 2,7 Millionen Tonnen produzierter Stahlrohre am deutschen Stahlrohrmarkt kam es im Jahr 2014 zwar zu einer Erholung gegenüber dem Jahr 2013 um 4 %, was jedoch maßgeblich auf die

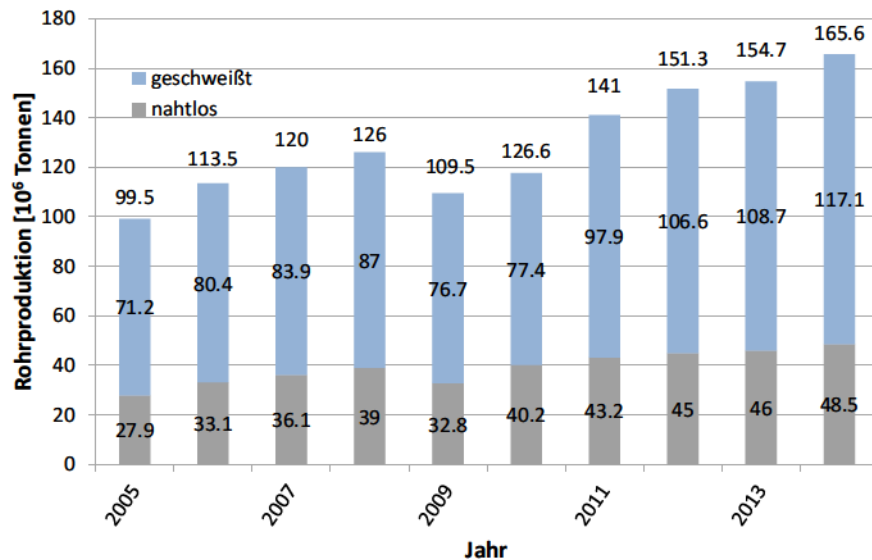


Abbildung 3.2: Entwicklung der weltweiten Stahlrohrproduktion [Sch15].

Herstellung geschweißter Rohre zurück zu führen ist. Dieser Trend deckt sich mit dem EU-weiten Schnitt, wo mit 12,5 Millionen Tonnen produzierter Stahlrohre ebenfalls eine Steigerung um 4 % erzielt werden konnte. Die stark gesunkenen Rohölpreise führten im Segment der Nahtlosrohre vor allem im zweiten Halbjahr 2014 zu einem signifikant schlechterem Ergebnis als im Jahr davor und zeigte über das Jahr 2014 europaweit gesehen eine Stagnation [10]. Dies spiegelt sich auch im Preisverfall der nahtlosen Rohre wider [Wir14].

Die Wirtschaftsvereinigung Stahlrohre e.V. geht zwar für 2015 auf Grund der aktuellen weltpolitischen Lage mit diversen Krisenherden in Osteuropa bzw. im Nahen Osten und dem schwächelndem Ölmarkt mit rasant gesunkenem Ölpreis, wie in Abbildung 3.4 gezeigt, von keiner Zunahme der weltweiten Nachfrage auf Öl und Gas aus [Wir14], besonders die Intensivierung der Förderung unkonventioneller Öl- und Gasvorkommen, also das Fracking von Schiefergas, versprochen zumindest 2014 weltweit dennoch langfristig einen Anstieg des Stahlrohrbedarfs [md/14]. Gegenwärtig ist die allgemeine globale Stahlprognose für das laufende Jahr 2015 sehr zurückhaltend. Im Jahr 2014 wurden 1,66 Millionen Tonnen Rohstahl weltweit produziert. Der ursprünglich positive Impuls der sinkenden Ölpreise auf die Industrieproduktion wurde zum Großteil durch die schwachen Konjunkturperspektiven von Russland und Ostasien kompensiert. Die dramatischen Entwicklungen an den Börsen über die Sommermonate 2015, hier vor allem die Abwertung der chinesischen Landeswährung Yuan, bringen Sorge und Unsicherheit über Massenexporte an Stahl aus China [Hol15b]. Dennoch wird in diesem Jahr von der EUROFER (The European Steel Association) erwartet, dass die Stahlnachfrage um 2,0 % steigt, 2016 um 2,5 % [Hol15a]. Der stark gesunkene Rohölpreis sorgt zusätzlich für eine negative Stimmung auf dem OCTG-Markt. Wie sehr sich das allerdings auf den Absatz auswirkt bleibt abzuwarten [Wir15].

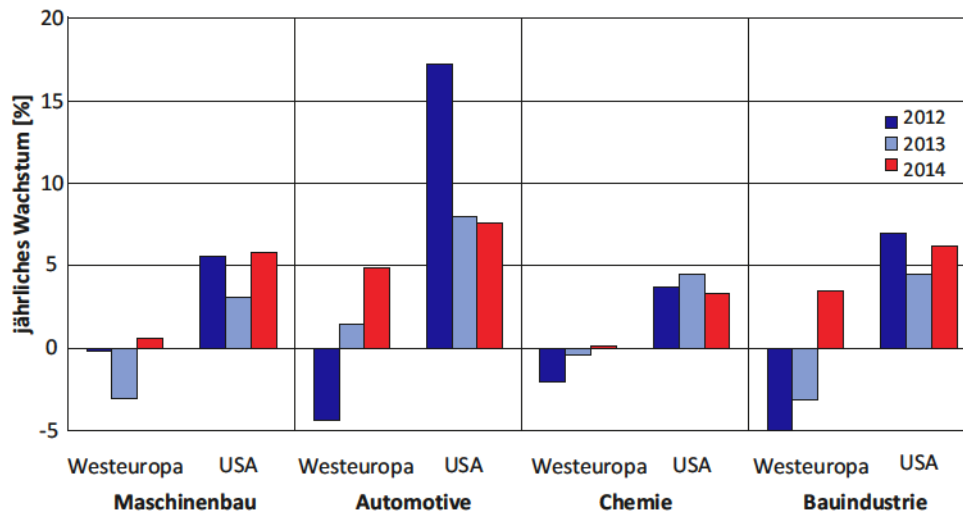


Abbildung 3.3: Wachstum der stahlrohrrelevanten Abnehmerbranchen [Wir15].

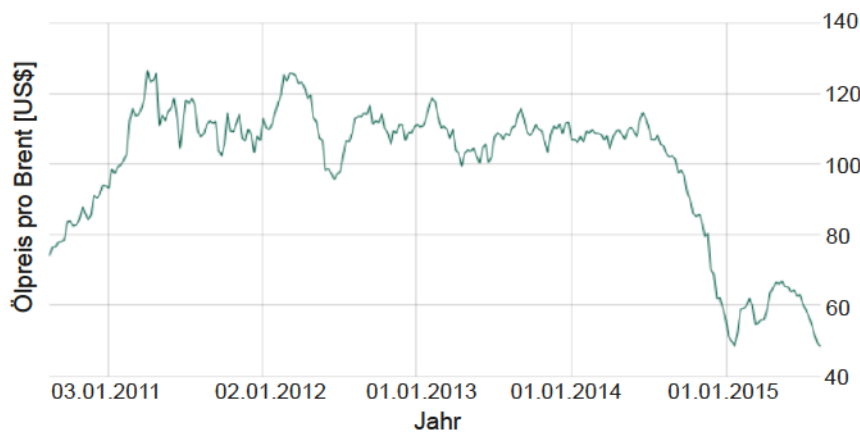


Abbildung 3.4: Entwicklung des Ölpreises seit Jänner 2011 [Kol15].

3.2 Patentrecherche

Die Verwendung von bainitischen Stählen ist für unterschiedliche Produkte und Anwendungen zu finden. In diesem Zusammenhang war es zweckmäßig eine umfangreiche Patentsuche aufbauend auf den drei Standbeinen *chemische Zusammensetzung*, *Herstellweg* und *Produkt/Anwendung* durchzuführen. Zu Beginn wurde die Suche ohne Einschränkung, also nach dem Prinzip *freedom to operate*, durchgeführt. Durch die hohe Trefferzahl wurden in weiterer Folge Kriterien festgelegt, die das Ergebnisfeld einschränken. Die Kriterien und Treffer sind in Tabelle 3.1 detailliert dargestellt. Die Durchführung der Patentrecherche fand im Zeitraum vom 30.03.2015 bis zum 25.06.2015 statt. Aus den erhobenen Daten wurde eine Statistik erstellt, die in Kapitel 3.2.3 wieder gegeben ist und versucht, die Aktivitäten und führenden Industriekonzerne aufzuzeigen die am Weltmarkt zum Thema Bainit agieren.

3.2.1 Allgemeines zu Patenten

Grundsätzlich werden Patente durch den Antragsteller eingereicht und nach 18 Monaten veröffentlicht. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass es hierbei den Zeitrahmen betreffend auch Ausnahmen geben kann. Ab dem Einreichen in einem Land hat der Antragsteller 12 Monate Zeit um optional eine internationale Anmeldung durchzuführen. Die Erteilung für ein Patent in einem Land kann ab der Anmeldung jederzeit durch einen Prüfer erfolgen. Es gilt der Grundsatz, dass der Erste der ein Patent einreicht, nach der Erteilung auch alle Rechte darauf besitzt. Für Patentverletzungen gelten nur Ansprüche auf erteilte Patente bzw. jene, die sich im Erteilungsverfahren befinden, da diese eine Chance auf Erteilung haben. Die Ansprüche der noch im Verfahren befindlichen Anmeldungen können während des Verfahrens noch geändert werden. Ist ein Patent erteilt, können für dieses Land keine Änderungen (ein Einspruch ausgenommen) gemacht werden. Für die Patentanmeldung muss nachgewiesen werden, dass die Anmeldung gerechtfertigt ist und nicht dem *Stand der Technik* entspricht. Der Stand der Technik umfasst im Rahmen des Patentrechts alle Kenntnisse, die vor dem für den Zeitraum der Anmeldung maßgeblichen Tag durch schriftliche oder mündliche Beschreibung, durch Benutzung oder in sonstiger Weise der Öffentlichkeit zugänglich gemacht worden sind. Ein Patent kann maximal 20 Jahre lang gültig sein, danach gilt es als freier Stand der Technik.

3.2.2 Suchkriterien

Mittels der professionellen Software *Invention Navigator Premium* wurde eine Suchabfrage nach verschiedenen Kriterien zu Patenten das *Bainitische Rohr* betreffend machen. Tabelle 3.1 auf Seite 45 zeigt die Suchkategorien und die ausgewiesenen Patentansprüche. Die Suchabfrage erfolgte am 30.03.2015 für englische und deutsche Begriffe. Die Suche nach den Begriffen (in weiterer Folge auch als *Suchkriterium* bezeichnet) in einem Patent kann sich auf die unterschiedlichen Teile innerhalb des Schriftstückes ausdehnen. So wurde nach Patenten gesucht welche die Begriffe im Titel (T), Kurzfassung (A), Anspruch (C) und der Beschreibung (D) führen. In der Spalte *Suchbegriff* steht der * als Platzhalter für die Ausdehnung des Begriffes bei der Suche (z. B. Bainite, bainitisch). Bei Suchbegriff Nummer 14 bezieht sich die Zahl 3 in der Spalte Suchbegriff darauf, dass der * für 3 weitere Suchzeichen den Platz frei hält.

Tabelle 3.1: Liste der Suchkriterien für die Patentrecherche.

Nr.	Suchbegriff	Priorität ab	Status	Einschränkung im Dokument	Anzahl Patentfamilien
1.	Bainit*			TACD	7820
2.	Bainit* and (*stahl* or steel)			TAC	4085
3.	Bainit* and (*stahl* or steel)			TACD	6384
4.	Bainit* and (*stahl* or steel)	01.01.1995		TAC	2984
5.	Bainit* and (*stahl* or steel)	01.01.1995		TACD	4496
6.	Bainit* and (*stahl* or steel)	01.01.1995	nur erteilte Patente	TAC	1632
7.	Bainit* and (*stahl* or steel)	01.01.1995	Österreich, Deutschland, Europa	TAC	248
8.	Bainit* and (*stahl* or steel) and (oil und *Öl*)	01.01.1995	nur erteilte Patente	TAC	58
9.	Bainit* and (*stahl* or steel) and OCTG	01.01.1995	nur erteilte Patente	TAC	1
10.	Bainit* and (*stahl* or steel) and OCTG	01.01.1995	nur erteilte Patente	Zitierte Patente (Verweis darauf und davon weg)	75
11.	Bainit* and (seamless or nahtlos*) and (*stahl* or steel)	01.01.1995	im Verfahren und erteilte Patente	TAC	37
12.	Bainit* and (seamless or nahtlos*) and (*stahl* or steel)	01.01.1995	im Verfahren und erteilte Patente	TACD	141
13.	Bainit* and (seamless or nahtlos*) and (*stahl* or steel)	01.01.1995	erteilte Patente	TAC	26
14.	(quench* and partition*, 3)	01.01.1995	im Verfahren befindliche und erteilte Patente	TACD	38

Aus der Trefferzahl (*Anzahl der Patentfamilien* in Tabelle 3.1) wird der große Umfang der Suchabfrage Nr. 1 sichtbar. Als Patentfamilie wird im Allgemeinen eine Gruppe von Patenten

bezeichnet, die alle miteinander in Beziehung stehen, in diesem Fall über die Priorität bzw. die Prioritäten eines bestimmten Patentdokuments. Beispielsweise versteht die Patentsuchplattform *Espacenet* der Europäischen Patentorganisation unter dem Begriff einer Patentfamilie die Gesamtheit aller Dokumente mit derselben Priorität oder Kombination von Prioritäten. Zusätzlich ist es notwendig regional kritische Patente bzw. Patentrechtsverletzungen sichtbar zu machen. Dies wurde schrittweise bis Suchabfrage Nr. 7 mit Einschränkung auf rein erteilte Patente durchgeführt. Es konnten 248 erteilte und gegenwärtig gültige Patente im Raum Österreich, Deutschland und Europa ausfindig gemacht werden.

Eine weitere Suche mit 58 Treffern wurde auf die Begriffe *Bainit*, *Stahl* und *Öl* konzentriert (Suchbegriff Nr. 8). Bei der Suche Nr. 9 konkretisiert auf *OCTG*, wurde weltweit nur 1 Treffer gefunden. Hier wurde für eine weitere Suche Nr. 10 nach allen Zitaten die mit dem Patent zu tun haben angestellt. Diese betrifft einerseits alle Patente die zitiert wurden, andererseits Patente welche dieses zitieren. Um den Einsatz nahtloser Rohre für Industrieanwendungen zu untersuchen, wurde Abfrage Nr. 11 durchgeführt und 141 Treffer erzielt. Das ursprüngliche Ziel des Projektes war die Untersuchung der neuartigen Wärmebehandlungsform des *Quenching and Partitioning*. Die Suchabfrage Nr. 14 hierzu ergab weltweit 38 Treffer.

3.2.3 Statistische Betrachtungen der Patentanmeldungen

Um die Volatilität der erhobenen Patenttreffer zu prüfen wurde eine weitere Suchabfrage am 25.06.2015 durchgeführt. Aus der hohen Zahl an Treffern wurde eine Statistik erstellt, durch welche die schnellen Entwicklungen im Bereich der Patenterteilungen sichtbar werden.

Vergleich der Patentanmeldungen nach Suchdatum

Ein Vergleich der absoluten Patentanmeldungen zu den Suchdatums 30.03.2015 und 25.06.2015 ist in der Tabelle 3.2 dargestellt. Es zeigt sich, dass nach 3 Monaten die Menge an Patenten die weltweit erteilt wurden in absoluten Zahlen signifikant wächst. So ist in Tabelle 3.2 zu sehen, dass 78 Stück (rund 2 %) seit April zum Thema *Bainit und Stahl* erteilt wurden. Bei der Suche nach der Erwähnung von *Bainit* und *Stahl* im gesamten Text (TACD) ist der Zuwachs bei 109 Stück (rund 2 %) zu sehen. Der Bereich der nahtlosen Rohre mit den Begriffen *Bainit*, *nahtlos* und *Stahl*, zeigt einen Anstieg von 10 (rund 27 %) bzw. 19 Patenten (rund 15 %).

Tabelle 3.2: Vergleich der Treffer *Bainit und Stahl* bzw. *Bainit und nahtlos und Stahl*.

Suchbegriff	Einschränkung im Dokument	Anzahl Patentfamilien	Datum
Bainit + Stahl	TAC	4085	30.03.2015
Bainit + Stahl	TAC	4163	25.06.2015
Bainit + Stahl	TACD	6384	30.03.2015
Bainit + Stahl	TACD	6493	25.06.2015
Bainit + nahtlos + Stahl	TAC	37	30.03.2015
Bainit + nahtlos + Stahl	TAC	47	25.06.2015
Bainit + nahtlos + Stahl	TACD	141	30.03.2015
Bainit + nahtlos + Stahl	TACD	162	25.06.2015

Regionale Betrachtung und Darstellung der führenden Unternehmen zum Thema Bainit

Eine Betrachtung des umfassenden Begriffs *Bainit* macht deutlich, wo regional die größten Anstrengungen zur Untersuchung unternommen werden. Abbildung 3.5 zeigt die 26 führenden Unternehmen, welche die häufigsten Anmeldungen zum Thema unternommen haben. Besonders stechen Nippon Steel Corp. mit einem Anteil von 22 % und JFE Steel KK mit 16 % hervor. Erst auf Platz 10 reiht sich Exxon Mobil Upstream Research Company als erstes nicht-asiatisches Unternehmen ein. Insgesamt decken diese Firmen eine Summe von 7386 angemeldeten Patenten ab. Ihr regionaler Ursprung ist in Abbildung 3.6 zu sehen, wo eine klare Dominanz des asiatischen Raums sichtbar wird.

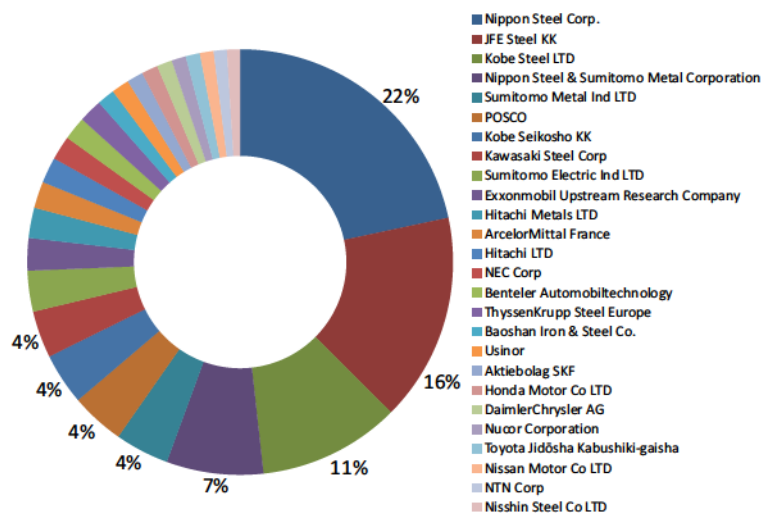


Abbildung 3.5: Verteilung an Anteilen von Unternehmen zur Patentanmeldung *Bainit*. Die Reihung der Unternehmen in der Legende entspricht der Reihung nach Anzahl an Patentanmeldungen.

Die Darstellung der regionalen Zuordnung ist allerdings aus zwei Gründen nur wenig aussagekräftig. Im mitteleuropäischen Raum werden beispielsweise Entwicklungsergebnisse und industrielle

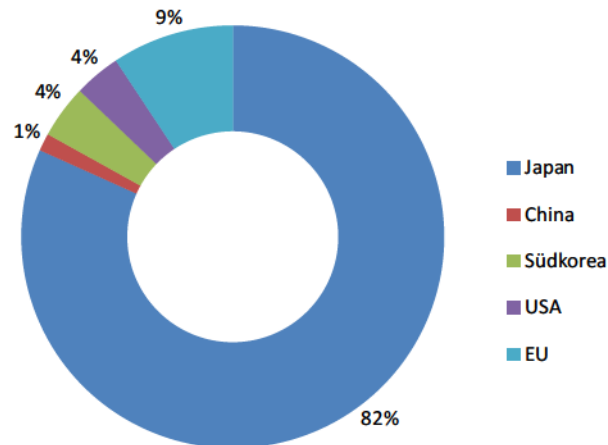


Abbildung 3.6: Regionale Zuordnung führender Unternehmen bei den Anmeldungen von Patenten zum Thema *Bainit*. Die Reihung der Länder in der Legende entspricht der Reihung nach Anzahl der Anmeldungen von Patenten innerhalb der betreffenden Regionen.

Umsetzung oftmals bewusst nicht patentiert, um so Details vor dem Mitbewerber geheim zu halten. Des Weiteren hat auch die Globalisierung dazu beigetragen, dass sehr viele Unternehmen, deren Ursprung im asiatischen Raum liegt, ihre Forschungsaktivitäten im europäischen Raum durchführen.

Chronologische Entwicklung der Patentanmeldungen zum Thema Bainit und Stahl

Die Suchabfrage zu *Bainit und Stahl* ergibt insgesamt 7937 Anmeldungen von Patenten in 66 verschiedenen Ländern. In Abbildung 3.7 auf Seite 49 ist der Verlauf der Anmeldungen über den Zeitraum von 1992 bis 2012 dargestellt. Es zeigt sich ein tendenzieller Zuwachs, wobei vor allem seit dem Jahr 2011 ein verstärkter Aufwärtstrend festzustellen ist. Abbildung 3.8 schlüsselt die Entwicklungskurve nach Hauptanmelderländern auf. Auch hier bestätigt sich die Dominanz des asiatischen Raums in denen Erstanmeldungen durchgeführt werden. Die meisten Erstanmeldungen waren hier über die letzten 20 Jahre im japanischen Raum zu finden, seit dem Jahr 2005 steigen insbesondere vor allem in China die Patentierungen. Die Abkürzung WIPO in der Legende steht für World Intellectual Property Organization. Dies gilt, wenn die Erstanmeldung (Prioritätsanmeldung) nicht in einem speziellen Land sondern über den globalen Markt durchgeführt wird. Aus diesen Entwicklungen ist allerdings nicht ersichtlich, ob Anmeldungen in Erteilungen übergehen oder ob diese noch in weiteren Ländern durchgeführt werden, wo diese unter anderer Nummer aufgelistet werden.

Die Kurven in Abbildung 3.9 zeigen den Verlauf von angemeldeten und erteilten Patentfamilien weltweit seit 1992. Gesamt wurden 2965 Patentfamilien mit *Bainit und Stahl* in Titel, Kurzfassung oder Ansprüchen angemeldet, wovon 2385 erteilt wurden. Auch hier wird der weltweite Trend an Forschungsaktivität und industrieller Umsetzung hinsichtlich bainitischer Gefüge der letzten Jahre sichtbar.

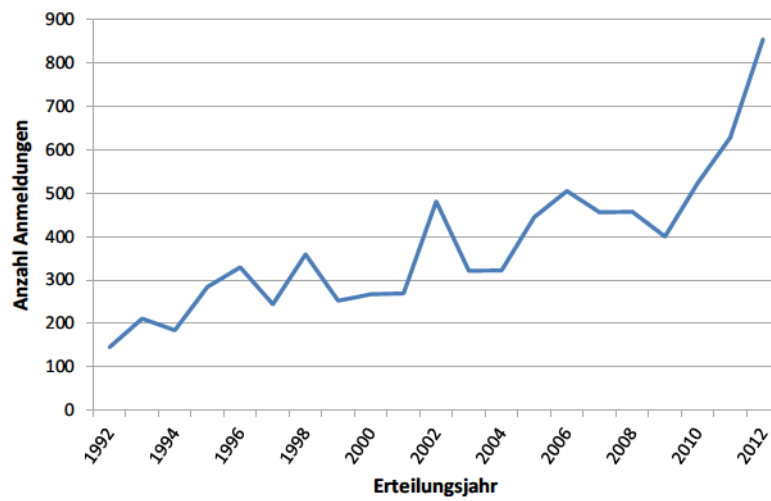


Abbildung 3.7: Anzahl der Anmeldungen pro Jahr zum Thema *Bainit und Stahl* weltweit.

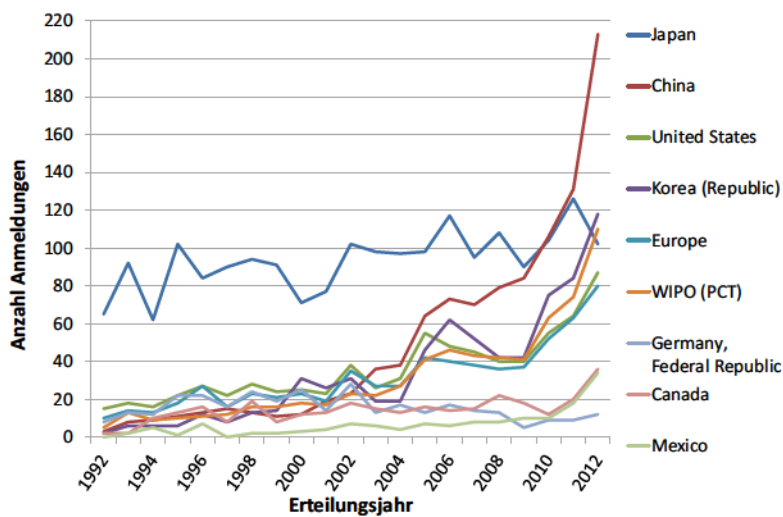


Abbildung 3.8: Entwicklung der Anmeldungen über die 10 häufigsten Anmelde-Länder *Bainit und Stahl* weltweit.

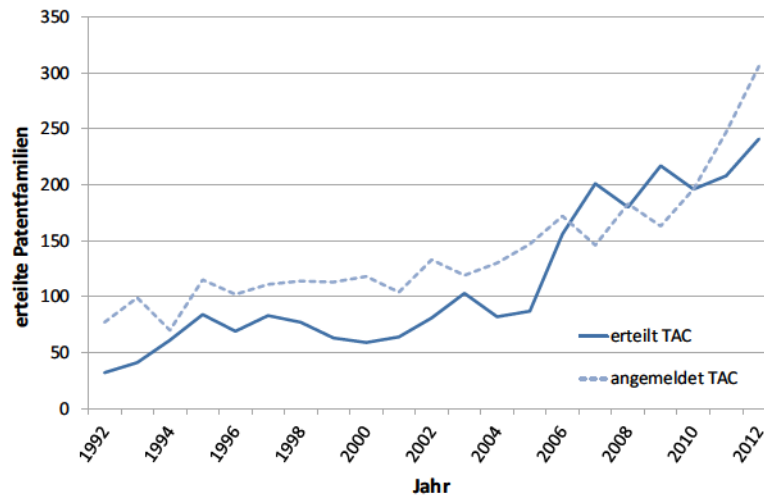


Abbildung 3.9: Vergleich der erteilten und angemeldeten Patentfamilien weltweit zum Suchkriterium *Bainit und Stahl* in Titel, Kurzfassung und Ansprüchen.

Regionale und chronologische Betrachtung fokussiert auf Bainit bei nahtlosen Rohren

Eine weiterer Fokus der Statistik liegt auf dem Thema *Bainit und nahtloses Rohr*, deren regionale und chronologische Entwicklung in den Abbildungen 3.10 und 3.11 dargestellt sind. In Summe wurden 134 Patente in 20 Staaten weltweit erteilt. Österreich, Deutschland und Südkorea haben hier jeweils 2 % Anteil. Japan führt den Markt mit 14 % an, gefolgt von China mit 11 % und USA, WIPO und Europa mit jeweils 10 %. Abbildung 3.11 zeigt, dass seit dem Jahr 2006 vermehrt Aktivitäten in diesem Marktsegment stattfinden.

Fazit zur statistischen Betrachtung der Patentrecherche

Generell kann man aus den Betrachtungen und der Recherche den Eindruck gewinnen, dass bis etwa zum Jahr 2005 eine andere Motivation zur Anmeldung und Erteilung eines Patentes vorgeherrscht hat. Dieses zeigt sich auch über die unterschiedlichen Kulturen und damit Regionen. Aus Sicht der Art, wie Patentansprüche abgesteckt wurden kann eher darauf geschlossen werden, dass früher eine Erfindung mit einem Patent geschützt werden sollte. Bei den jüngeren Patenten entsteht zunehmend den Eindruck, dass Patente möglichst breit abgesteckt werden, um vordergründig pekuniäre Ziele zu verfolgen. Des Weiteren muss bedacht werden, dass in jedem Anspruchsland ein Patentprüfer die vorgelegte Anmeldung erteilen muss. Werden einzelne Teile abgelehnt, kann es zu detaillierten Verschiebungen kommen, die ein Patent stark einschränken. Wie schon erwähnt wurde ist auch in der mitteleuropäischen Haltung eher die Vorsicht vor Bekanntmachung der eigenen Erfindung gegeben und somit das Bestreben, dem Wettbewerb das eigene Wissen nicht Preis zu geben.

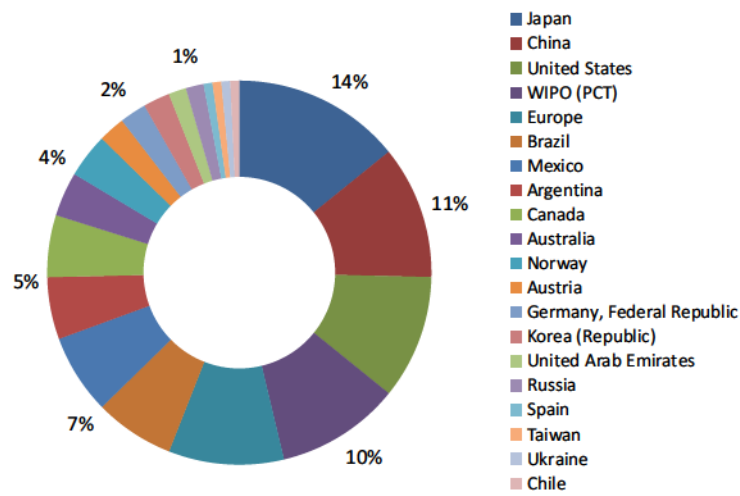


Abbildung 3.10: Regionale Zuordnung der erteilten Patente zum Suchkriterium *Bainit und nahtloses Rohr* in Titel, Kurzfassung und Ansprüchen.

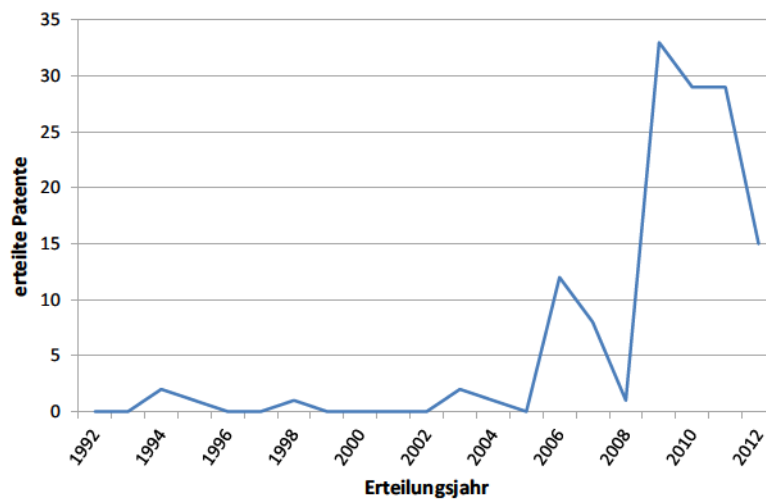


Abbildung 3.11: Chronologische Entwicklung der erteilten Patente zum Suchkriterium *Bainit und nahtloses Rohr* in Titel, Kurzfassung und Ansprüchen.

3.2.4 Vorgehen der Patentrecherche

Aus den Suchergebnissen zu den einzelnen Suchkriterien wurden alle Patente in einem Gesamtdokument zusammengeführt und alle gleichen aufgedeckt. Dies war bei Patenten mit gleicher Nummer relativ einfach, weit aufwändiger bei unterschiedlicher Nummerierung und Zugehörigkeit zu einer Patentfamilie. Hierbei wurde eine Ordnung über alle Kategorien hinweg erstellt und die Titel auf Gleichheit geprüft.

Im nächsten Schritt galt es eine erste Selektion durchzuführen. Die Titel selbst konnten nicht als Ausscheidungskriterium heran gezogen werden, da hierauf keine Ansprüche geltend gemacht werden können. Jedes Patent wurde als Dokument über das Internet geöffnet und gesichtet. Eine Ausscheidung erfolgte, wenn wenigstens zwei Sichtungskriterien (*Produkt, Chemie allgemein, Wärmebehandlung*) in den Ansprüchen nicht mit den Eckpunkten des Projektes zusammen gepasst haben. Als Beispiel sei hier ein Stahl mit Kohlenstoffgehalt $>0,5\%$ und Anwendung als Wälzlager genannt. Auf Grund dieser ersten Ausscheidung wurden 297 Patente verworfen und 185 Stück für eine nähere Betrachtung als Dokument gespeichert.

In der zweiten Selektionsstufe wurden die Patente hinsichtlich Anspruchsregion geprüft und ein individueller Vermerk gesetzt. Einige Patente, die nur im asiatischen Raum (vornehmlich China) gültig sind, wurden über die Suchmaschine aufgedeckt, da diese englische Titel und Kurzfassungen aufweisen. Texte und Ansprüche sind bei diesen Dokumenten in rein chinesischer Schrift bzw. anderen asiatischen Schriftzeichen verfasst, was eine Patentierung für den mitteleuropäischen Raum von vorne herein ausschließt. Daher wurde dies ebenfalls als Ausscheidungskriterium heran gezogen. Neben der regionalen Zuordnung erfolgte eine Kategorisierung in *chemischer Zusammensetzung, Ansprüche auf Wärmebehandlung* und *Anspruch als Produkt*. Diese Kategorisierungen ergaben sich daraus, dass Bainit mit seinen Merkmalen in verschiedenen Obergruppen Verwendung findet. Manche Erfindungen treffen Produkte, bei denen bainitische Stähle eingesetzt werden, manche verwenden eine genaue chemische Zusammensetzung um bainitisches Gefüge einzustellen oder manche beanspruchen eine spezielle Prozessroute und Wärmebehandlung um Zwischenstufengefüge auszubilden. Bei Ansprüchen die auf chemische Zusammensetzung kombiniert mit einer Wärmebehandlung gestellt sind, wurde die Selektion über die chemische Analyse durchgeführt.

Zur genaueren Betrachtung wurden in der zweiten Selektionsstufe alle chemischen Zusammensetzungen der Patente in eine Matrix eingetragen. Betrachtet wurden die tatsächlichen chemischen Analysen der acht im Projekt untersuchten Versuchsschmelzen. Es wurden zwar alle Elemente bewertet, allerdings kamen schon alle Ansprüche in eine nähere Betrachtung, wenn die Legierungselemente Kohlenstoff, Silizium, Chrom, Mangan, Molybdän und Vanadium mit den Versuchsschmelzen übereinstimmten. Grund ist die Wirkung dieser Elemente auf die Ausbildung von Bainit. Der Grund hinter der getrennten Betrachtung ist, dass manche Beanspruchungen nicht näher auf alle Elemente eingehen, diese aber allgemein mit z. B. *unvermeidbaren Verunreinigungen* abgrenzen. Wichtig ist noch zu betonen, dass nicht jeder Patentinhaber auf die gleichen Elemente fixe Kriterien setzt. Manchmal werden Elemente variabel in Anzahl und Kombination beansprucht. Hierfür wurden bei der Sichtung in der Spalte Zusatzkommentare Anmerkungen gemacht. Es wurde des Weiteren zu diesem Zeitpunkt der Sichtung keine Rücksicht auf regionale Erteilung oder Veröffentlichung genommen.

3.2.5 Ergebnis der Auswertung

Im Zuge der Recherche konnte anhand von einigen Patenten die eine oder andere Parallele zur Idee des Projektes *Bainitisches Rohr* entdeckt werden. Ein deckungsgleiches Patent zur Projektidee *Bainitisches Rohr* und den acht untersuchten Schmelzen konnte nicht ausgemacht werden. Sehr viele Ansprüche werden auf genau definierte Gefügeformen gestellt. Dies kann insoweit als problematisch angesehen werden, da Bainit eine vielfältige Ansichtswiese auf die Morphologie bietet. Beispielsweise kann karbidfreier Bainit in *granularen* oder *lattenartigen oberen Bainit* kategorisiert werden, siehe hierzu Kapitel 2.3.5. Des Weiteren decken die chemischen Zusammensetzung oft einen breiten Bereich ab, schließen aber durch die Fixierung eines Legierungselementes in einem engen Toleranzbereich in weiterer Folge die acht Versuchsschmelzen aus.

Drei Patente wurden als kritisch identifiziert, bei denen es durch individuelle Entwicklung im Falle einer Weiterführung des Projektes zu Überschneidungen kommen kann. Es sind dies die Patente

- WO 2010057235 A1 – Method and apparatus for producing steel pipes having particular properties,
- WO 2013018564 A1 – Controlled rolling method of seamless steel tube excellent in strength and low-temperature toughness,
- US 2005183799 A1 – High strength seamless steel pipe and its manufacturing method.

Grundsätzlich müssen bei der industriellen Umsetzung einer der Versuchsschmelzen alle kritischen Patente verglichen und die endgültige chemische Zusammensetzung über das bereitgestellte Excel-File überprüft werden. Eine schnelle Adaptierung der Datei ist hierbei möglich.

Fazit

Zu den untersuchten Themengebieten wurde bislang sehr viel patentiert. Das Bainitische Rohr für eine Anwendung im OCTG – Bereich wurde durch ein Patent ebenfalls abgesteckt. Sehr viele Ansprüche sind wieder fallen gelassen worden, da das Themenfeld sehr komplex ist und der Patentanspruch sehr leicht umgangen werden kann. Ein großer Erkenntnisgewinn kann hinsichtlich der Wärmebehandlungen für das weitere Vorgehen bei den Untersuchungen mitgenommen werden. Generell können drei Wege der Wärmebehandlung für bainitische Gefüge (auch speziell bei Rohren) aus den Patenten zusammengefasst werden:

- Quenching and Tempering (klassische Vergütungsroute),
- Abschrecken mit Kühlraten im Bereich von 1 °C/s, anschließend isothermes Halten >42 Minuten, abschließend Luftabkühlung auf Raumtemperatur,
- kontinuierliche Abkühlung, wobei oft im Bereich der Bainitumwandlung eine kontrollierte Abkühlgeschwindigkeit eingestellt wird bzw. während der Abkühlphase variierende Abkühlraten angewendet werden.

4 Analyse des Herstellungsprozesses für hochfeste Rohre

Ein wichtiger Aspekt für die industrielle Umsetzung eines bainitischen Rohres ist die Darstellung des notwendigen Prozessweges, um die im Labor erzielten Ergebnisse auf größere Dimensionen anwenden zu können. Gleichzeitig muss aber der Aufwand für die Neugestaltung des Prozesses bezüglich der bestehenden Route gerechtfertigt sein. In vorliegendem Kapitel wird versucht, den bestehenden Rohrwalzprozess darzustellen, Einflüsse auf die bainitische Gefügebildung aufzudecken und mögliche Prozessrouten zu beschreiben und zu bewerten. Die Betrachtungen wurden hinsichtlich karbidfreies Bainitgefüge ausgerichtet und basieren auf dem Kenntnisstand aus Literatur, einem mehrtägigem Seminar zum Thema Bainitisieren, einem im Rahmen des Projektes durchgeführten *Scientific Day* mit Prof. Bhadeshia, Untersuchungen der Versuchsschmelzen, Werksbesichtigungen bei voestalpine Tubulars GmbH & Co KG (vornehmlich September 2013) und Informationen der Betriebsassistenten, die durch Interviews und Brainstormingmethoden gemeinsam erarbeitet wurden.

4.1 Einleitung

Die voestalpine Tubulars GmbH & Co KG stellt nahtlose Stahlrohre in einem Rohrwalzwerk am Standort Kindberg her. Die Dimensionen umfassen Außendurchmesser zwischen 25 mm und ca. 180 mm und Wandstärken von 2,60 mm bis 20,00 mm. Die maximale Jahreskapazität beträgt 400.000 Tonnen verkaufsfertige Rohre. Einsatz finden unlegierte bis mittellegierte Stähle, die im naturharten oder wärmebehandelten Zustand bzw. vorwiegend mit einer Endenbearbeitung wie z.B. einer Schweißphase, einer Stauchung oder einem Gewinde ausgeliefert werden. Als einbaufertige Ölfeldrohre und Vorrohre zur Drill-Pipe-Fertigung in der Öl- und Gasindustrie (OCTG) finden 75 % der Rohre Verwendung, die restlichen 25 % der Rohre werden im Non-OCTG-Bereich als Druck- und Leitungsrohre, Vorrohre für Tunnel- und Hangbefestigungen, Rohre für Automobil- und Nutzfahrzeugindustrie, Maschinenbaurohre für spezielle Anwendungen und Vorrohre für Ziehereien eingesetzt [KT07].

4.2 Beschreibung der Schlüsselprozesse zur Fertigung nahtloser Rohre bei der voestalpine Tubulars GmbH & Co KG

4.2.1 Rohrwerk

Abbildung 4.1 stellt den bestehenden Prozessfluss im Rohrwerk der voestalpine Tubulars GmbH & Co KG dar. Die Spalte Anlage und Prozessschritt zeigt die Aggregate und den Werkstofffluss bis zum fertigen Rohr auf. Die Pfeile symbolisieren den Verlauf des Halbzeuges. Die vereinzelt auftretenden Punkte geben die Stellen im Prozessfluss an, an denen mittels eines Manipulators das Rohr gehoben bzw. aus der Bahn genommen wird. Diese werden als zusätzlich kritische Punkte für Temperaturverlust angesehen. Die rechteckigen Kästen spiegeln den Prozessschritt und das Aggregat wider (Ausnahme der Drehherdofen der rund dargestellt ist). Die Rauten stehen für Messstellen, an denen ein Qualitätskriterium während der Prozessroute festgehalten wird. Ausschüsse werden erst am Ende der Walzstraße sanktioniert, indem Rohre ausgeschieden werden.

Die nahtlosen Rohre werden bei der voestalpine Tubulars GmbH & Co KG mittels des CPE-Prozesses (cross rolling, piercing and elongating) – der Kombination aus Schrägwalzwerk und Stoßbank – hergestellt (siehe Kapitel 2.2.5 Seite 13). Im Folgenden soll kurz näher auf die zwei Kernprozesse des Schräglochwalzens und des Streckreduzierens eingegangen werden [KT07].

Schräglochwalzen

Aus Sicht der Verformungskunde ist das Schräglochwalzen von Blöcken zu Rohrluppen der erste Prozessschritt bei der Nahtlosrohrherstellung. Zuvor wird der Block im Drehherdofen auf 1280 °C aufgeheizt und anschließend zwischen zwei Walzen über einen Dorn gewalzt. Zwei mitlaufende Diescherscheiben schließen dabei den Walzspalt [PKS07]. Der dabei auftretende Friemel-Effekt stellt für das Material eine hohe Beanspruchung dar und kann das Walzgut aufreißen, was zu Innenrohrfehlern führen würde [BL73].

Streckreduzieren

Für das Fertigwalzen der Rohrluppen wird ein 28-gerüstiges Streckreduzierwalzwerk eingesetzt. Hierin ist eine definierte Anzahl von Walzgerüsten in einer Reihe dicht hintereinander angeordnet. Beim Durchlauf durch die Gerüste wird der Außendurchmesser des Rohres in dieser Reihe kontinuierlich durch die Folge von Kalibern mit abnehmenden Durchmessern auf das gewünschte Fertigmaß reduziert. Die Umformung erfolgt dabei ohne Innenwerkzeug. Die wirkenden Längsspannungen im Rohr während der Querschnittsverminderung sind verantwortlich für die Veränderung der Rohrwanddicke. Würde das Rohr ohne Längsspannungen reduziert werden, würde die Wandstärke auf Grund der Stauchung des Rohrumfanges zunehmen (Volumenkonstanz) [KT07]. Die Streckung des Rohres von Gerüst zu Gerüst ist gering, dem entspricht eine langsame Steigerung der Walzendrehzahlen entlang der Gerüstreihe [Möl80]. Wegen der hohen erreichbaren Qualität der Rohrgeometrie und der hohen möglichen Durchmesserreduktion

sind heute im allgemeinen Dreiwalzenanordnungen üblich. Durch eine konstruktive Lösung ist sichergestellt, dass das Walzkaliber auch bei Anstellung im Produktionsbetrieb immer genau zentrisch zur Walzlinie ist. Die Walzenlagerung ist stabil und minimiert die Auffederung. Beides sind Voraussetzungen für die Erzeugung engster Toleranzen am Fertrohr [KT06].

4.2.2 Ölfeldrohradjustage

Eine weitere Option der Gefügeeinstellung für nahtlose Rohre ist in der sogenannten *Ölfeldrohradjustage* der voestalpine Tubulars GmbH & Co KG gegeben. Hier steht ein Austenitisierungssofen, eine Rohrschnellkühlung (umgangssprachlich als Wasserquench bezeichnet), mit der Option gleichzeitig innen und außen das Rohr abzuschrecken, und ein Anlasssofen zur Verfügung. Abbildung 4.2 zeigt den Prozessfluss der Wärmebehandlungsmöglichkeit übersichtlich auf. Die für das Einstellen eines bainitischen Gefüges relevanten Aggregate sind dargestellt, aus Platzgründen wurden die Richtaggregate und folgende Anlagen aus dem Schema weggelassen.

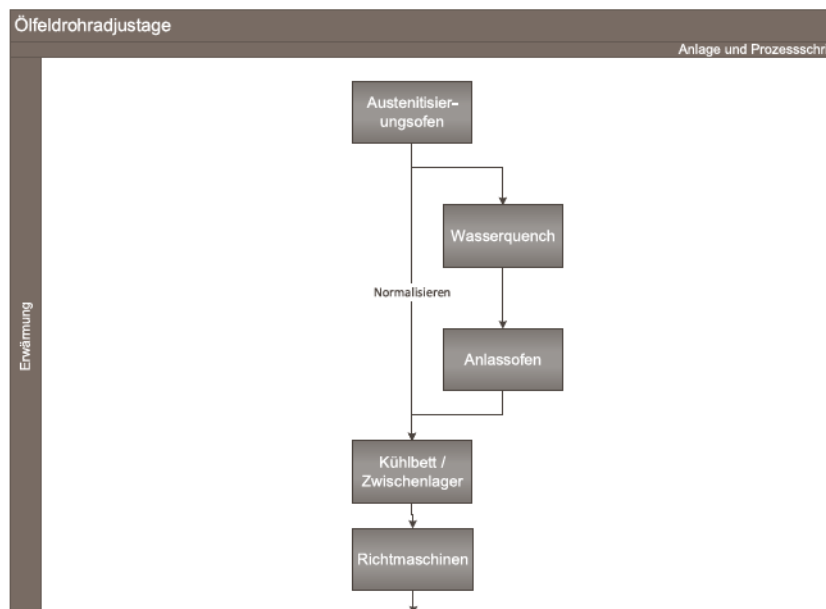


Abbildung 4.2: Prozessablauf des Härtens und Anlassens in der Ölfeldrohradjustage der voestalpine Tubulars GmbH & Co KG.

4.2.3 Handels- und Sonderrohradjustage

Als dritte Option steht in der Handels- und Sonderrohradjustage ein Blankglühofen zur Verfügung. Das Prozessflussschema ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Diese Information dient aber nur der Vollständigkeit halber. Zum einen sind die Anlagenparameter für die Einstellung eines hier untersuchten Gefüges nicht geeignet, zum anderen wird vom Betriebsleiter der Handels- und Sonderrohradjustage ein zukünftiger Einsatz des Aggregates aus verschiedenen Gründen, wie Wirtschaftlichkeit und Alter der Anlage, ausgeschlossen. Tatsächlich sind die Prozesszeiten zu lange um karbidfreies Gefüge bei der vorgegebenen Schmelzenkonzeption generieren zu können.

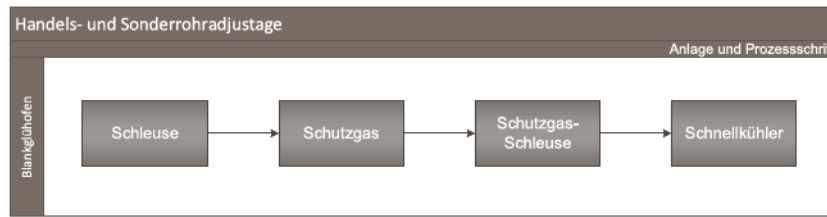


Abbildung 4.3: Schema des Prozessflusses im Blankglühofen der Handels- und Sonderrohradjustage der voestalpine Tubulars GmbH & Co KG.

4.3 Einflussfaktoren von Prozess und Werkstoff auf die Ausbildung eines hochfesten, zähen Gefüges bei nahtlosen Stahlrohren

In Abbildung 4.4 wird versucht, die Vorgänge am Rohr und die Einflüsse darauf für die Herstellung von hochfesten zähen Rohren in direkte Korrelation zum detaillierten Prozessfluss zu bringen. Die Untersuchungen basieren auf der Systemanalyse im Rahmen der Dissertation von Klarner 2009 [Kla09]. Hier ist besonders der Einfluss dreier Parameter im Prozess auf die Eigenschaftskombination Festigkeit und Zähigkeit betont:

- a) gezielte Temperaturführung vor dem Nachwärmofen,
- b) temperaturkontrolliertes Walzen am Streckreduzierwalzwerk,
- c) Schnellkühlung der Walzader nach dem letzten Umformschritt im Streckreduzierwalzwerk.

Die einfachste Möglichkeit zur Festigkeitssteigerung bietet das temperaturkontrollierte Walzen am Streckreduzierwalzwerk an. Hierbei kann allerdings die Festigkeit nur relativ wenig beeinflusst werden. Um zusätzlich auch diese zu verbessern ist es notwendig, eine feinkörnige Mikrostruktur einzustellen. Den Haupteinfluss hierauf hat der Gesamtumformgrad vom Block zum Rohr. Da es beim Walzen von großen Rohrdimensionen aus den Blöcken nur zu wenig Gesamtverformung kommt, kann kaum feines Gefüge erzeugt werden. Bei den kleinen Rohrdimensionen reicht der Umformgrad aus, um feinkörniges Gefüge zu ermöglichen. Neben dem Gesamtumformgrad kann durch gezielte Wärmebehandlung mittels kühlen der Rohrluppe unter der A_{r1} -Temperatur vor dem Nachwärmofen ein mikrostruktureller Vorgang zur Kornfeinung initiiert werden. Durch Zulegieren von Vanadium wird dieser Effekt noch weiter verstärkt. Durch die Rohrschnellkühlung nach dem letzten Umformschritt kommt es zur signifikantesten Steigerung der Festigkeit von nahtlosen Rohren [Kla09][KBR11].

4.4 Umsetzung für die Herstellung eines bainitischen Rohres

Für den Einsatz von Ölfeldrohren hauptsächlich eingestellte Gefüge basieren auf der Quenching & Tempering Route, also dem klassischen Vergüten [KBR11]. Durch die Umsetzung des Thermomechanischen Walzens auf den Prozess der nahtlosen Rohre ist es gelungen, hohe Festigkeit und verbesserte Zähigkeit im Produkt Nahtlosrohr zusammen zu führen [Kla09]. Die hier eingestellten Gefüge sind als Mischgefüge anzusehen, in denen auch Anteile an Bainit zu finden

4 Analyse des Herstellungsprozesses für hochfeste Rohre

Prozessanalyse		
	Einflussgrößen	Vorgänge im und am Halbzeug
Vorbereitung	Temperatur Haltezeit Blockdimension Legierungselemente	Homogenität des Ausgangszustandes
Erwärmung		Austenitkornwachstum Auflösung von Karbonitriden Ausgleich von Inhomogenitäten und Seigerungen Durchwärmung
Locken	Zug-Druck-Wechsel Kritische Dehnung Ti, Nb heben T_{max} Umformgrad Dehnrage Walzenkontakt (Kühlung) Umformwärme	Aufreißen der Dornspitze Dynamische Rekristallisation Statische Rekristallisation Kornwachstum Temperatur Rohr außen Temperatur Rohr innen
Strecken	Erhöhter Umformgrad Erhöhte Dehnrage Erhöhte Temperatur Zener Hollomon Parameter C, N, Nb, Ti Überstättigung Nb-Karbonitrid (NbCN) gelöste Legierungselemente Versetzungsdichte Korngröße akkumulierte Verformungsenergie Temperatur	Anpressen Dornstange auf Hohlblock 900 kN (post)dynamische Rekristallisation dadurch unterschiedliche Korngrößen Dehnungsinduzierte Ausscheidung Statische Rekristallisation Verzögerung der Rekristallisation durch Temperatursenkung
Wiedererwärmung und Prozessmodifikationen für Premiumqualitäten	Kühlung durch Kontakt mit Dornstange Abkühlung durch Luppenmanipulation Aufenthaltszeit Luppenumlaufkühlung Wiedererwärmung >Ac3	Ausscheidungen, Phasenumwandlungen (Perlit/Ferrit, Bainit) Ausscheidung von Mikrolegierungselementen teilweise Reaustenitisierung Erholung der verformten Körner statische Rekristallisation Zunderbildung innen und außen Zunderentfernung
Fertigwalzen und Gefügeeinzelung	Gesamtformänderung Walzgeschwindigkeit Dissipationsenergie Rekristallisationsstopp-Temperatur Anzahl an Gerüsten (Walzenkontakt) Abkühlrate ZTU Umformgrad Abkühlrate ZTU Umformgrad	Verformung der Körner Kornstreckung ohne Rekristallisation Temperaturanstieg im Rohr Phasenausbildung displaziv Phasenausbildung displaziv-diffusiv

Abbildung 4.4: Einflussanalyse zur Ausbildung eines hochfesten Gefüges bei der Nahtlosrohrherstellung.

sind [Kla09]. Es gilt nun im Folgenden die Einflüsse und Möglichkeiten zur Gestaltung eines karbidfreien bainitischen Gefüges am nahtlosen Rohr heraus zu arbeiten.

4.4.1 Analyse der Einflüsse zur Umsetzung eines karbidfreien bainitischen Gefüges für nahtlose Stahlrohre

Abbildung 4.5 zeigt in Form eines Ishikawa-Diagramms die Einflussfaktoren zur Ausbildung von karbidfreiem Bainit am Nahtlosrohr. Den Haupteinfluss, unabhängig vom späteren Produkt, stellt das Legierungskonzept und daraus resultierend die Umwandlungskinetik und Phasenausbildung dar. Auf die Wärmebehandlungsart wird im folgenden Kapitel 4.4.2 näher eingegangen. Aus dieser heraus ergibt sich in weiterer Folge die Frage der zeitlichen Zusammenhänge aus gegebenem Anlagenkonzept und der notwendigen metallkundlichen Abläufe. Die Austenitisierung spielt besonders in Hinblick auf Feinheit des Korns und damit auf die Geschwindigkeit der Bainitnadelbildung eine bedeutende Rolle. So konnte bei isothermen Umwandlungsversuchen nachgewiesen werden, dass der Einfluss des Austenitkorns auf die Beschleunigung der Umwandlung maßgeblich wirkt [GPB09b].

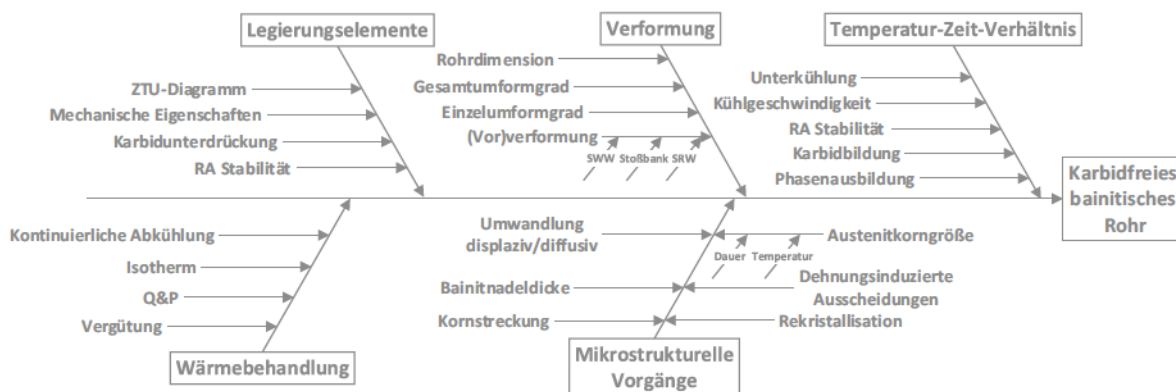


Abbildung 4.5: Ursachen und Wirkung zur Ausbildung eines karbidfreien bainitischen Gefüges bei nahtlosen Stahlrohren.

Auf Grund der Komplexität des bainitischen Gefüges müssen speziell für die Art der Integration in den Rohrherstellungsprozess die Unterdrückung und Ausbildung von Rekristallisation und Vorverformung sowie die mikrostrukturellen Vorgänge während der thermomechanischen Behandlung berücksichtigt werden. Hierbei spielen die einzelnen Aggregate mit ihren technischen Parametern eine begrenzende Rolle.

4.4.2 Darstellung möglicher Wärmebehandlungen

Im Folgenden werden die vier gängigen Wärmebehandlungskonzepte mit Fokus auf die Anwendbarkeit bei nahtlosen Stahlrohren beschrieben. Eine graphische Darstellung zur besseren Vergleichbarkeit zeigt Abbildung 4.6. Hierin sind hellgrau Phasenübergangsbereiche eingezeichnet.

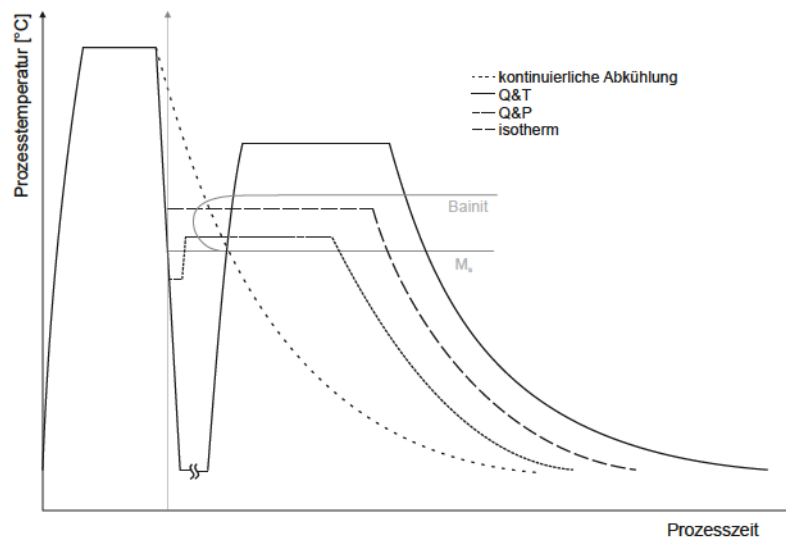


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der untersuchten Wärmebehandlungsrouuten. In hellgrau sind die Phasenumwandlungsbereiche für Martensit und Bainit zur Verdeutlichung der Temperaturführung hinterlegt.

As-quenched (Abgeschreckt)

Die Prozessroute as-quenched ist für eine Gefügeeinstellung mittels direktem Abschrecken nach dem Austenitisieren relevant. Es ist die Vorstufe für ein anschließendes Vergüten durch Anlassen. Die untersuchten Schmelzen wurden zwischen 910 und 985 °C austenitisiert. Der Temperaturbereich der Rohrschnellkühlung liegt bei 720–950 °C. Es muss darauf hingewiesen werden, dass bei der Rohrschnellkühlung im Rohrwerk ein Kühltemperaturstopp bei 300 °C festgelegt ist [Kla09], die aber variabel veränderbar ist. Bei den untersuchten Schmelzen liegt die Martensit-Start-Temperatur durchwegs im Bereich zwischen etwa 350–450 °C. Eine vollständige Martensitumwandlung ist bei 300 °C allerdings noch nicht gewährleistet. Diese Art der Wärmebehandlung wäre zusätzlich in der Ölfeldrohradjustage mittels Austenitisierungsöfen und Wasserquench durchführbar.

Quenching & Tempering (Q&T)

Die klassische Vergütungsroute wird bereits für die gängigen Qualitäten der voestalpine Tubulars, im Speziellen und Ölfeldrohre von Marktmitbewerbern herangezogen [Kla09][KBR11]. Der Prozess erfolgt außerhalb des Rohrwerkes in der Ölfeldrohradjustage über den Austenitisierungsöfen, der Wasserquench und das anschließende Vergüten im Anlassofen.

Quenching & Partitioning (Q&P)

Ein Ziel des Projektes ist es, die Möglichkeiten für die neuartige Wärmebehandlung Q&P [BE10] [DMLC⁺08] aus werkstoffkundlicher und industriell umsetzbarer Sicht zu beleuchten. Die Pro-

zessroute selbst findet in der wissenschaftlichen Diskussion und im Labormaßstab großen Anklang und bietet ein breites Untersuchungsfeld für Stahlgefüge [SDMC15]. Der Prozess ist maßgeblich durch gezieltes Abschrecken des gesamten Materialquerschnittes auf etwa 50 °C unter die Martensit – Start – Temperatur und, nach kurzem Halten (gängig sind beispielsweise 5 Sekunden), ein Aufheizen auf die Zieltemperatur zur isothermen Bainitisierung, charakterisiert [SAME05][PSZ⁺13]. Eine industrielle Umsetzung ist (zumindest bezogen auf Langprodukte) bislang nicht bekannt, zur Zeit findet das Verfahrensprinzip vornehmlich für Bleche in der Automobilindustrie Anwendung [SDMC15]. Im Allgemeinen wird auf die gegenwärtige Problematik der Umsetzung für großvolumige Stahlprodukte (Massivumformprodukte) hingewiesen. Als entscheidende Kriterien im Rahmen der Prozessanalyse sind einerseits die erheblichen Umbaumaßnahmen und andererseits die aufwendige Prozessführung zu nennen. Alle relevanten Literaturstellen weisen auf ein notwendiges exaktes Abschrecken und Anlassen hinsichtlich Zeit- und Temperaturkontrolle hin [SDMC15]. Um das gesamte Rohr homogen abzuschrecken, wird ein temperiertes Salz- oder Polymerbad empfohlen. Gleiches gilt grundsätzlich für die isotherme Gefügeeinstellung von Bainit. Hier wird auf Grund von Homogenität und Verzug auch eine Wärmebehandlung mit temperierten flüssigen Medien nahegelegt [SAME05][PSZ⁺13]. Die Umbaumaßnahmen für Salzbadern bedingen erhebliche ökonomische, ökologische und bautechnische Maßnahmen. Eine nicht näher untersuchte Möglichkeit wäre, Q&P über die bestehende Rohrschnellkühlung (Wasserquench) in der Ölfeldrohradjustage mit genauer Zeit – Weg Steuerung zwischen Austenitisierungs- und Anlassofen zu realisieren. Hierbei wären keine Umbaumaßnahmen sondern nur eine gezielte Adaptierung des Rohrtransportes, der Wasserkühlung und des Anlassofens notwendig.

Isothermisierung Ofen/Salzbad

Konventionell werden (karbidfreie) bainitische Gefüge über den isothermen Halteprozess eingestellt. Hierbei wird das Werkstück nach dem Austenitisieren möglichst rasch auf eine Zieltemperatur gebracht, bei welcher das gewünschte bainitische Gefüge entsteht. Entscheidend sind vor allem das Abschrecken nach dem Austenitisieren, damit keine unerwünschten Phasen ausgebildet werden können, und des Weiteren die Zeitsteuerung des Isothermisierungsprozesses, um beispielsweise die Ausbildung von Karbiden zu vermeiden. Aus der Praxis wird, wie bereits erwähnt, vor allem bei Langprodukten eine Behandlung mit einem Salz- bzw. Polymerbad empfohlen.

Kontinuierliche Abkühlung

Die Gefügeausbildung über Abkühlung an der Umgebungsluft direkt nach dem Streckreduzierwalzwerk stellt die kostengünstigste Variante der aufgezeigten Wärmebehandlungen dar. Hierbei soll nach der Umformung aus der Produktionshitze im Streckreduzierwalzwerk (Temperatur der Austenitisierung) durch eine Abkühlung an der Umgebungsluft die gewünschte Mikrostruktur eingestellt werden. Realisierbar ist dies über die Belegungsplanung am Hubrechenkühlbett unter Berücksichtigung von Wandstärke und zugehörigem ZTU – Diagramm. Eine Prozessanpas-

sung ist nur hinsichtlich der Temperaturführung im Herstellprozess notwendig. Diese Idee wurde auch schon durch Gomez et al. [GPB09a][GPB09b] untersucht und für die Herstellung nahtloser Stahlrohre angewandt bzw. patentiert [GPB10]. Optional kann diese Variante der Gefügeeinstellung auch in der Wärmebehandlung der Ölfeldrohradjustage erfolgen. Nach Gesprächen mit dem Rohrwerksassistenten kann eine Abkühlung am Hubrechenbett zwischen 30 und 75 Minuten umgesetzt werden. Dies deckt sich auch mit numerischen Simulationen aus der Literatur [GPB09a]. Optionale Maßnahmen neben dem Belegungsplan zur Steuerung der Abkühlbedingungen wären Hauben oder Gebläse über dem Kühlbett.

Gesamtüberlegung zu den Wärmebehandlungsrouten

Zur Weiterführung wäre auch eine Kombination der oben beschriebenen Routen denkbar. Besonders eine Kombination der Rohrschnellkühlung nach dem Streckreduzierwalzwerk mit der freien Luftabkühlung verspricht eine ausgezeichnete Möglichkeit, um eine karbidfreie bainitische Mikrostruktur zu erzielen. Aus der bereits erwähnten Patentrecherche konnte auch gezeigt werden, dass die Hintergründe und Technologien zur Herstellung der ToughTubes® [Kla09][KBR11] den Zielsetzungen vorliegender Arbeit sehr ähnlich ist.

4.4.3 Beurteilung

In vorliegendem Kapitel wird versucht, die in Kapitel 4.4.2 beschriebenen Wärmebehandlungen nach Merkmalen der Prozessfaktoren und Werkstoffeigenschaften zu reihen. Als Basis wurde hierfür die Methode des *Quality – Function – Deployment*, siehe Abbildung 4.7, verwendet und an die Gegebenheiten angepasst. In der Spalte Entwicklungsziele wird gezeigt, in welche Richtung das Merkmal durch die Wärmebehandlung beeinflusst werden soll. In der Horizontalen sind die verschiedenen Wärmebehandlungsarten aufgetragen. Da die Varianten Q&P und Isothermisierung über Salzbad oder Ofenglühung funktionieren können, beides aber zueinander erheblich unterschiedliche Ausprägungen und Vorbereitungsmaßnahmen bedingt, nehmen diese jeweils zweifach in der Vergleichsmatrix teil.

Die Bewertung der Merkmale erfolgte nach einem Punkteschema, wie in der Fußzeilenbemerkung Beziehungsbewertung festgehalten. Um die Merkmale in ihrer Wichtigkeit zu betonen, wurde eine Gewichtung mit den Faktoren 1–3 eingeführt, die dann jeweils mit dem Wert der Beziehungsbewertung für die Summe multipliziert werden. Alle Zellen die mit 0 bewertet wurden sind rot markiert und bedeuten, dass dieses Merkmal für die Wärmebehandlung nicht möglich ist. Alle Bewertungen mit 9 bedeuten die beste Möglichkeit für diese Route der Gefügeeinstellung. Die Summe der Produkte aus Merkmal und Gewichtung je Wärmebehandlung ergibt den Wert *Reihung absolut*. Der Wert *Reihung relativ* ist der prozentuale Anteil der Summen. Die Platzierung erfolgte nach der *Reihung relativ* und verdeutlicht die zu bevorzugenden Wärmebehandlungen um ein karbidfreies bainitisches Rohr umzusetzen.

		Wärmebehandlung								
			As-quenched ¹	Quenching & Tempering ²	Quenching & Partitioning Bad ³	Quenching & Partitioning Ofen ⁴	Kontinuierliche Abkühlung ⁵	isothermisierung Bad ⁶	isothermisierung Ofen	
Merkmale		Entwicklungsziel	Gewichtung	*	*	*	*	*	*	*
Prozess	im Rohrwerk ohne bauliche Adaptierung umsetzbar	=	3	3	0	0	0	9	0	0
	in der Ölfeldrohradjustage ohne bauliche Adaptierung umsetzbar	=	3	9	9	1	3	3	0	9
	Aufwand Anpassungsmaßnahmen (Platzbedarf, Prozessführung)	↓	3	9	9	1	9	9	1	3
	Energieaufwand des Prozesses	↓	1	3	1	1	3	9	1	3
	Zeitaufwand zur Gefügeeinstellung	↓	2	9	3	3	3	1	3	3
	Erfahrungen zur Prozessumsetzung - Eigenes & abrufbares Wissen	↑	1	9	9	0	0	9	0	3
Werkstoff	Festigkeitssteigerung	↑	2	9	3	9	9	3	3	3
	Zähigkeitssteigerung	↑	3	1	9	3	3	9	3	3
	Restaustenit	↑	2	3	1	9	9	3	1	1
	Gefügehomogenität bezogen auf Wandstärke	=	3	3	9	3	3	9	3	3
Reihung absolut				129	132	67	99	149	36	74
Reihung relativ				19	19	10	14	22	5	11
Platzierung				2	2	6	4	1	7	5

¹ Abschrecken	
² klassisches Vergüten; gilt für unterschiedliche Temperaturen und Haltezeiten	
³ als Voraussetzung gilt Salz- oder Polymerbadbehandlung	
⁴ Ofenbehandlung vorausgesetzt einer Einbindung in das bestehende System	
⁵ Zeitsteuerung über Belegung des Kühlbettes, Verlauf der Kurve exponentiell	
⁶ Ofenbehandlung vorausgesetzt einer Einbindung in das bestehende System	

Beziehungsbewertung:		Entwicklungsziele:	
nicht durchführ-/erreichbar	0	keine Veränderung	=
schlecht	1	Reduktion möglich	↓
mäßig	3	Erhöhung möglich	↑
sehr gut	9		

Abbildung 4.7: Bewertung der Wärmebehandlungsmöglichkeiten für bainitische Rohre.

Es kann gezeigt werden, dass die kontinuierliche Luftabkühlung die beste Variante zur Einstellung des Gefüges darstellt. Dies ist vor allem dadurch begründet, dass keine Umbaumaßnahmen notwendig sind und eine Integrierbarkeit in die erste Prozessstufe, also dem Rohrwerk, möglich ist. Der Energieaufwand ist durch die Abkühlung, ohne eines zusätzlichen thermischen Aggregates, erheblich minimiert. Nicht näher berücksichtigt sind Aufwände zur Adaptierung des Kühlbettes mit Ventilatoren, die eine zusätzliche Möglichkeit zur Steuerung der Abkühlrate bieten würden. Einen weiteren erheblichen Vorteil bietet bei dieser Form der Wärmebehandlung die Homogenität über den gesamten Produktquerschnitt. Die Bewertung des Merkmals Energieaufwand des Prozesses wird vor allem durch die Notwendigkeit von Abkühlung auf Raumtemperatur und Wiedererwärmung beeinflusst. Zusätzlich muss betont werden, dass es weit aufwändiger ist, ein Salz- oder Polymerbad als einen Ofen auf Temperatur zu halten. Grundsätzlich gilt im Vergleich zwischen angelassener Martensitmorphologie und isotherm eingestellten Gefüge seit seiner wissenschaftlichen Betrachtung letzterer als energieeffizienterer Prozess [CF75].

5 Entwicklung anwendungsorientierter Stahlgüten für bainitische nahtlose Stahlrohre

Gemäß den formulierten Zielsetzungen wurde zu Beginn des Projektes für die Untersuchung eine erste eigene Legierung abgegossen und untersucht. Hieraus galt es Erfahrungen zu sammeln und weitere Konzepte für Legierungszusammensetzungen zu gestalten, die den Ansprüchen an ein karbidfreies bainitisches nahtloses Stahlrohr gerecht werden können.

5.1 Rahmenbedingungen für die Legierungskonzeptionierung

Aus einer vorangegangenen Literaturrecherche wurden Rahmenbedingungen erhoben, festgehalten und zur Gestaltung der ersten Schmelze bedacht:

- Um allotriomorphen Ferrit, Widmannstätten – Ferrit und Perlit zu vermeiden, muss bei der Legierungszusammensetzung darauf geachtet werden, dass die Bainit – Start – Temperatur unter 500 °C liegt [GPB09a].
- Es muss ausreichend Silizium und/oder Aluminium zur Verfügung stehen, um Zementitbildung zu unterdrücken und dem Kohlenstoff ausreichend Zeit zur Verfügung zu stellen, um in den Restaustenit zu diffundieren.
- Im Endgefüge muss blockartiger Restaustenit vermieden werden, indem ein Maximum an gelösten Kohlenstoff im Austenit vor der Umwandlung vorliegt [GPB09a].
- Hoher Kohlenstoffgehalt im Austenit vermindert die Umwandlungstemperatur und unterstützt die Bildung von nanokristallinen Bainit. Dies führt zu sehr hohen Festigkeiten, kann aber auch sehr langen Umwandlungszeiten bedingen, was für eine effiziente industrielle Umsetzung problematisch ist.
- Das Gefüge muss möglichst feinkörnig sein. Dies führt zu einer erhöhten Festigkeit durch die niedrigere Umwandlungstemperatur des an Kohlenstoff angereicherten Austenits. Des Weiteren erhöht die Feinkörnigkeit die Zähigkeit des Stahls. Grobe Austenitbereiche führen zu blockartigen Martensitpaketen, die wiederum die Zähigkeit des Materials herabsetzen [CF75][Bha05b].

5.2 Vorgangsweise

Unter Berücksichtigung der Rahmenbedingungen aus Kapitel 5.1 wurde ein Legierungskonzept erstellt und mittels thermodynamischen Berechnungen, siehe Kapitel 5.3.2, validiert. Nach Abguss der Schmelzenvorgabe wurde diese, im weiteren als Versuchsschmelze 1 bezeichnete Legierung, untersucht. Im Zuge der Untersuchungen und den daraus gewonnenen Erkenntnissen wurden weitere Legierungen konzeptioniert und charakterisiert. Das schematische Vorgehen, die chemischen Zusammensetzungen mit Fokus auf die wichtigsten Legierungselemente und die verwendeten Untersuchungsmethoden sind in Abbildung 5.1 zur Übersicht dargestellt und werden in den folgenden Unterkapiteln näher erläutert.

5.3 Untersuchte Stahlgüten und Ermittlung deren grundlegender Eigenschaften

Unter Berücksichtigung der in Kapitel 5.1 beschriebenen Voraussetzungen wurden die im Folgenden erläuterten Schmelzen vergossen. Die chemischen Zusammensetzungen der Versuchsschmelzen sind im Anhang A.1 in Tabelle A.1 detailliert dargestellt.

Bei der Festlegung der ersten Schmelze (VS1) wurde der Kohlenstoffgehalt so gewählt, dass die Schweißbarkeit des Materials noch gewährleistet bleibt und gleichzeitig Festigkeiten höher als 1000 MPa erreicht werden können. Der Siliziumgehalt wurde zur Unterdrückung der Karbidbildung mit 1,5 % festgelegt. Zur besseren Durchvergütbarkeit und Verlängerung der Umwandlungszeit in der Bainitstufe wurde der Mangangehalt mit 2 % fixiert.

Auf Grund der Untersuchungen und Erkenntnisse, wie später in Kapitel 5.7.1 beschrieben, wurden für weitere Untersuchungen insbesondere der Mangan- und der Molybdängehalt abgesenkt. Wie bereits beschrieben stabilisiert Mangan den Austenit in der Bainitstufe, senkt B_S ab und erhöht die Durchvergütbarkeit. Aus der Literatur ist zu erkennen, dass ein Mangangehalt $>1,6$ % leicht zu Seigerungen und damit zu Duktilitätseinbußen führen kann [EJH⁺11]. Des Weiteren begünstigt ein hoher Mangangehalt die Bildung von Karbiden. Ein besonderes Augenmerk muss auch auf Bor gelegt werden, das mit 33 ppm recht stark dotiert ist. Bor verschiebt die Perlit- und Ferritnase zu längeren Zeiten und ermöglicht dadurch bei der kontinuierlichen Abkühlung den Bainitbereich zu erreichen.

Der Kohlenstoffgehalt ist für die Überlegungen des zweiten Untersuchungsblocks (VS2, 3 und 4) beibehalten worden. Durch die metallurgische Herstellung ist der Kohlenstoffgehalt der Schmelze 4 leicht herabgesetzt. Um den Einfluss von Silizium herausarbeiten zu können, wurde dieser bei Versuchsschmelze 3 auf 0,5 % gegenüber der beiden anderen Schmelzen mit 1 % reduziert. Der Chromgehalt wurde bei Versuchsschmelze 4 wie in der Versuchsschmelze 1 beibehalten. Die Versuchsschmelzen 2 und 3 weisen einen leicht gesenkten Chromgehalt von 1 % auf. Chrom hilft, ein homogenes Bainitgefüge zu erreichen und verbessert in gelöster Form die Wasserstoffbeständigkeit.

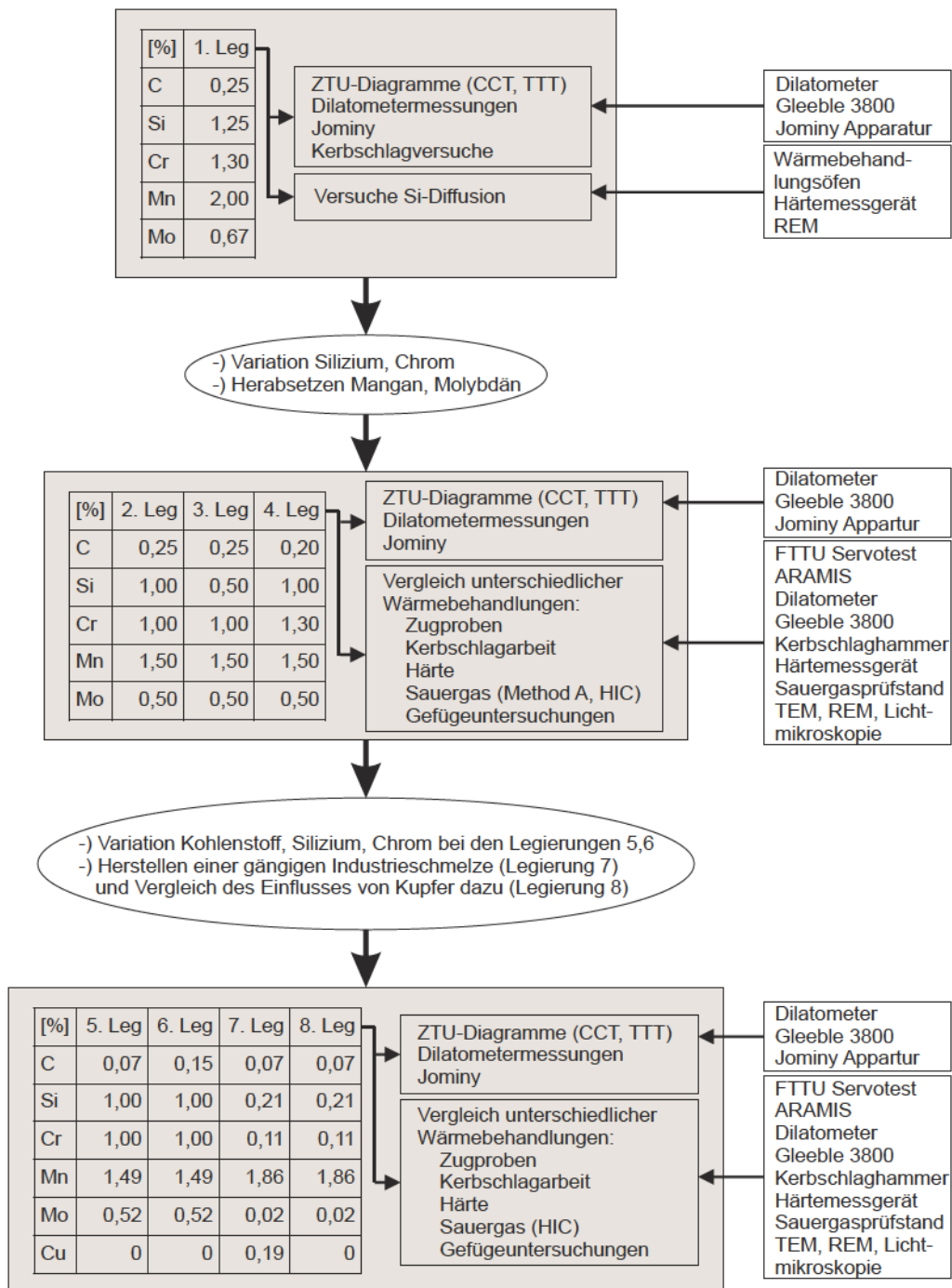


Abbildung 5.1: Schema des Vorgehens zu den Untersuchungen und Entwicklungen der Legierungskonzepte. In den weißen Blöcken rechts sind die verwendeten Aggregate und Apparaturen aufgelistet, die grauen Blöcke enthalten auf der linken Seite die Zusammensetzung Hauptlegierungselemente je Versuchsschmelze (hier als Leg bezeichnet) und rechts die Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung. Die Ovale zwischen den Blöcken weisen auf die variierenden Hauptmerkmale der Legierungen und ihrer zu Grunde liegenden Motivation hin.

Nach der vollständigen Charakterisierung wurden ergänzende Untersuchungen mit den Legierungen der Versuchsschmelzen 5–8 angestellt. Grundsätzlich wurde dabei der Kohlenstoffgehalt so festgelegt, dass die Bedingungen eines niedrig Kohlenstoffstahls erfüllt sind. Die Schmelzen 5 und 6 unterscheiden sich nur durch den Kohlenstoffanteil von Versuchsschmelze 2. Die Legierung 7 hat das Kohlenstoffniveau der Schmelze 5 und entspricht einem Legierungskonzept aus der Literatur. Dieses gilt als mikrolegierter C–Mn–B Stahl mit einem Festigkeitsniveau bei etwa 800 MPa Streckgrenze [CRH⁺12]. Schmelze 7 weist als einzige untersuchte Legierung einen signifikanten Kupfergehalt von 0,2 % auf. Schmelze 8 ergänzt die Untersuchungen zu Schmelze 7 um den Einfluss des Kupfers sichtbar zu machen. Silizium ist bei den Schmelzen 7 und 8 auf 0,21 %, Chrom auf 0,12 % und Molybdän auf 0,024 % beschränkt.

5.3.1 Berechnungen der ZTU – Diagramme mittels JMatPro® zur Validierung der Legierungskonzepte

Um die Überlegungen zur chemischen Zusammensetzung der Stahlgüten zu validieren, wurden im Vorfeld der Schmelzenherstellung Berechnungen mittels JMatPro® der Firma Sente Software Ltd. durchgeführt. Durch die Berechnungssoftware sind Darstellungen von temperaturabhängigen Werkstoffeigenschaften wie Phasengleichgewichte, –umwandlungen, Zeit – Temperatur – Umwandlungsdiagramme (ZTU– und ZTA – Diagramme), Ausscheidungs – ZTU – Diagramme (kontinuierlich und isotherm), physikalische und mechanisch – technologische Eigenschaften verschiedener Stahllegierungen möglich. Die Berechnung von kontinuierlichen und isothermen ZTU – Diagrammen basiert auf einer modifizierten Johnson – Mehl – Avrami – Funktion. Ausgehend von kontinuierlichen ZTU-Diagrammen können Jominy – Härteverläufe von hochfesten niedrig legierten Stählen berechnet werden [SGL⁺03]. Phasengleichgewichte können von Mehrstofflegierungen auf Basis der CalPhaD – Methode (Calculation of Phase Diagrams) ermittelt werden. Ausgehend von Phasenanteilen und Phasenzusammensetzungen sowie Mischungsregeln und Gefügemorphologie können so des Weiteren die oben genannten Werkstoffeigenschaften als Funktion der chemischen Zusammensetzung und der Temperatur berechnet werden. Mit JMatPro® ist es auf Grund der Implementierung von mikrostrukturellen Parametern möglich, den Bogen zwischen der Materialmodellierung und der Vorhersage von Gefügeeigenschaften zu spannen. Die Validierung der Software und seiner errechneten Ergebnisse basiert auf umfangreichen physikalischen Experimenten [SGL⁺03].

Mit Hilfe der Rechenalgorithmen aus JMatPro® wurden die kontinuierlichen und isothermen ZTU – Schaubilder der acht Versuchsschmelzen berechnet. Diese dienen als Grundlage für die Validierung der Schmelzen als Konzeptlegierungen für die Untersuchungen. Die Diagramme sind in Anhang A.2.2 dargestellt. Die Korngröße wurde durchgehend mit 9.0 ASTM festgelegt. Die Berechnungen erfolgten mit der Lizenz des Industriepartners voestalpine Tubulars GmbH & Co KG. Die zeitlichen Unterschiede zu den physikalischen Untersuchungen (Dilatometer) variieren sehr stark, weshalb die Ergebnisse aus den Berechnungen nicht besonders zufriedenstellend sind. Dennoch kann zu einer ersten Abschätzung, speziell zum Abgleich auftretender Phasen und Ausprägung verschiedener Umwandlungsgebiete, eine Aussage getroffen werden.

5.3.2 Berechnungen zur Unterstützung der Wärmebehandlungen und zugehöriger Untersuchungen

Zur besseren Abschätzbarkeit der Austenitisierungstemperatur, zur Festlegung der Untersuchungstemperaturen für unteren bzw. oberen Bainit und zur Vergleichbarkeit der Martensit-Start-Temperatur wurden thermodynamische Berechnungen durchgeführt. Als Grundlage hierfür diente eine Zusammenstellung verschiedener Berechnungsmodelle die durch Buchmayr, 2002 gesammelt wurden [Buc02]. Aus den Berechnungsergebnissen wurden die Austenitisierungstemperaturen mit 50 °C über der errechneten Ac_3 -Temperatur, siehe Gleichung 5.2, festgelegt. Zusätzlich wurden die Ac_1 -Temperatur, siehe Gleichung 5.1, die Martensit-Start-Temperatur, siehe Gleichung 5.3, 5.4 und 5.5, und die Grenztemperatur für den Beginn der Umwandlung des unteren Bainits, siehe Gleichung 5.6, ermittelt. Die gesammelten Ergebnisse aller acht Schmelzen sind in Tabelle A.2 im Anhang A.2.1 angeführt.

Ac_1 – Temperatur

- Berechnungsmodell (Gleichung 5.1) nach H. Brandis: TEW Bericht 1, 1075, 8-10:

$$Ac_1 = 739 - 22 \cdot C + 2 \cdot Si - 7 \cdot Mn - 14 \cdot Cr + 13 \cdot Mo - 13 \cdot Ni + 20 \cdot V \quad (5.1)$$

Die Ergebnisse nach diesem Modell stimmen mit den Messungen aus den Dilatometeruntersuchungen die in Kapitel 5.3.4 beschrieben sind, bei den Versuchsschmelzen 4 und 6 sehr gut überein. Bei den Schmelzen 2 und 3, mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,25 % liegt die Berechnung um etwa 50 °C unter den Messungen. Die Schmelzen mit 0,07 % Kohlenstoff weichen um 10 bis 25 °C ab.

Ac_3 – Temperatur

- Berechnungsmodell (Gleichung 5.2) nach H. Brandis: TEW Bericht 1, 1075, 8-10:

$$Ac_3 = 902 - 255 \cdot C + 60 \cdot Si - 11 \cdot Mn - 5 \cdot Cr + 13 \cdot Mo - 20 \cdot Ni + 55 \cdot V \quad (5.2)$$

Die Berechnungen der Ac_3 -Temperatur nach Brandis können bei allen Schmelzen durch die Messergebnisse sehr gut bestätigt werden. Die Abweichungen betragen bei den Schmelzen zwischen 3 und 14 °C. Schmelze 2 und 8 stimmen genau mit der Berechnung überein, einzig Schmelze 5 weicht um 44 °C von der Berechnung ab. Wie bereits erwähnt ist die Ac_3 -Temperatur notwendig, um die Austenitisierungstemperatur festzulegen.

Martensit – Start – Temperatur

- Berechnungsmodell (Gleichung 5.3) nach W. Steven, A.G. Haynes: J. Iron Steel Inst. 183, 1956, S. 349:

$$M_S = 561 - 474 \cdot C - 33 \cdot Mn - 17 \cdot Cr - 21 \cdot Mo - 17 \cdot Ni \quad (5.3)$$

Die Schmelzen 5, 7 und 8 mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,07 % weichen um 30 bis 40 °C von der ermittelten Messung ab. Für die höheren Kohlenstoffgehalte stimmen die Rechnungen sehr gut überein.

- Berechnungsmodell (Gleichung 5.4) nach L.D. Jaffee, J.H. Hollomon: Trans.AIME 167, 1946, 617–626:

$$M_S = 550 - 350 \cdot C - 40 \cdot Mn - 35 \cdot V - 20 \cdot Cr - 10 \cdot Mo - 17 \cdot Ni - 10 \cdot Ci - 8 \cdot W + 5 \cdot Co + 30 \cdot Al \quad (5.4)$$

Die Ergebnisse dieses Modells gelten für die Versuchsschmelzen ähnlich wie nach Stevens (Gleichung 5.3). Die Schmelzen 2 und 3 weichen um etwa 10 °C ab, 7 und 8 um etwa 20 °C. Die Schmelzen 4, 5 und 6 stimmen mit Abweichungen von etwa 3 °C mit den Messungen sehr gut überein.

- Berechnungsmodell (Gleichung 5.5) nach K.W. Andrews: J. Iron Steel Inst. 203, 1965, July, 721-727:

$$M_S = 512 - 453 \cdot C - 16.9 \cdot Ni + 15 \cdot Cr - 9.5 \cdot Mo + 217 \cdot C \cdot C - 71.5 \cdot Mn - 67,6 \cdot C \cdot Cr \quad (5.5)$$

Das Modell nach Andrews zeigt bei den Stahlgüten mit 0,07 % Kohlenstoff eine Temperaturabweichung von 40 °C. Die restlichen Quantitäten mit höheren Kohlenstoffgehalten weichen um etwa 15 °C ab.

Start – Temperatur für unteren Bainit

- Berechnungsmodell (Gleichung 5.6) nach Chang, Bainite Transformation Temperatures in High – Silicon Steels:

$$uB_S = 500 - (155 \pm 40)C - (38 \pm 14)Si - (17 \pm 13)Mn - (4 \pm 11)Ni - (10 \pm 13)Cr - (5 \pm 20)Al - (4 \pm 56)Co \quad (5.6)$$

Die Gleichung 5.6 wurde herangezogen, um die theoretisch maximale und minimale Temperatur für die Umwandlung von unterem Bainit (uB_S) zu ermitteln und damit die Temperaturen für die isothermen Wärmebehandlungen und für Quenching & Partitioning zu wählen.

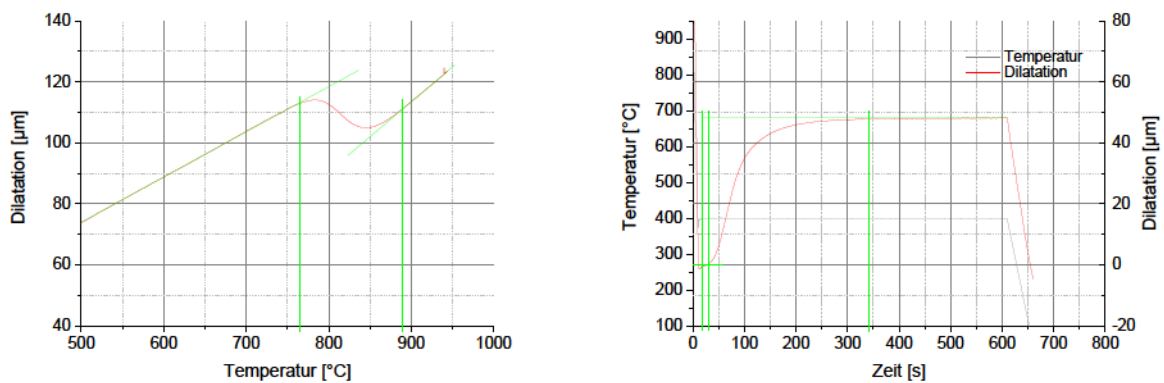
5.3.3 Dilatometeruntersuchungen und Umwandlungsverhalten der untersuchten Stahlgüten

Die Kinetik der Phasenumwandlungen und die Ermittlung der ZTU – Diagramme (Zeit – Temperatur – Umwandlungsschaubilder) erfolgte über ein Dilatometer der Firma Bähr DIL805 A am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben. Mit diesem Dilatometer

wird die Probe induktiv über eine wassergekühlte doppelwandige Spule erhitzt und mittels Gas (Stickstoff bzw. Helium) kontrolliert abgekühlt. Dabei wird die Längenänderung (Dilatation) als Funktion der Zeit bzw. Temperatur aufgezeichnet. Die Temperaturfeststellung erfolgte mittels Thermoelement Typ S (Pt/Pt10Rh). Die Aufheizrate wurde durchgehend mit 10 K/s festgelegt. Als Probengeometrie dienten zylindrischen Rundproben mit 6 mm Durchmesser und einer Länge von $10 \pm 0,1$ mm, wobei zur Realisierung der schnellen Abkühlraten $\lambda=0,03$ und $\lambda=0,1$ die Proben ein Durchgangsloch mit Durchmesser 4 mm hatten um eine Wandstärke von 1 mm zu bekommen. Die Bestimmung und Erklärung von $\lambda=$ erfolgt durch Gleichung 5.7.

Einerseits wurden bei den Aufheiz- und Abschreckvorgängen die Temperaturen festgestellt und mit den Werten aus den JMatPRo®-Untersuchungen und thermodynamischen Berechnungen verglichen, andererseits wurden bei den isothermen Haltevorgängen aus den Dilatometerkurven die Umwandlungszeiten für die untersuchten Wärmebehandlungen ermittelt.

Exemplarisch ist das Vorgehen anhand der Kurvenverläufe in Abbildung 5.2 gezeigt. Zur Bestimmung der ausreichenden Austenitisierungstemperatur und der Ac_1 bzw. Ac_3 -Temperaturen in Bild a, wurde die Dilatation über der Temperatur aufgetragen. Die erste Abweichung von der Aufheizkurve ist die Ac_1 -Temperatur, und markiert somit den Bereich des Zweiphasengebietes Ferrit – Austenit. Bei der zweiten Abweichung ist das Zweiphasengebiet vollständig durchlaufen und die Ac_3 -Temperatur erreicht. Durch legen einer Tangente entlang der Aufheizkurve vor Ac_1 und nach Ac_3 , kann der genaue Zeitpunkt der Umwandlung festgestellt werden. Da die Aufheizkurve einen merklichen Teil entlang der Tangente verläuft, kann die Austenitisierungstemperatur mit Ac_3+50 °C als ausreichend angenommen werden.



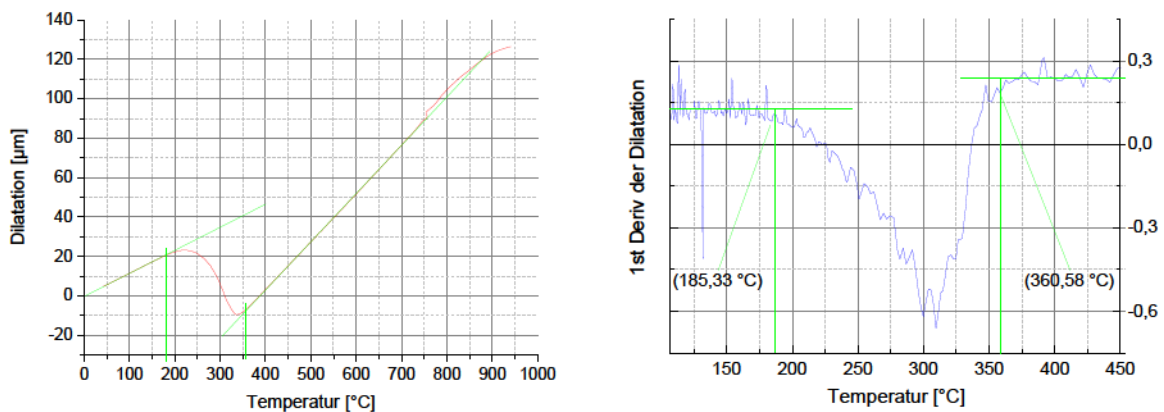
- (a) Dilatometerkurve beim Aufheizen einer Probe. Rot eingezeichnet der Kurvenverlauf der Erwärmung, grün die Tangenten und Hilfslinien zur Bestimmung von Ac_1 und Ac_3 . (b) Dilatometerkurve einer bei 400 °C isotherm gehaltenen Probe. Rot der Kurvenverlauf, grün die Hilfslinien zur Bestimmung des Umwandlungsbeginns und -ende, grau der Temperaturverlauf.

Abbildung 5.2: Bestimmung von Umwandlungspunkten der Versuchsschmelze 2 mittels Dilatometerkurven.

Zur Bestimmung der notwendigen Haltedauer für eine vollständige Bainitisierung bei der isothermen Gefügeeinstellung wurde in Bild 5.2 b die Dilatation über der Zeit aufgetragen. Durch anlegen einer horizontalen Geraden (entspricht einer Differenz der Dilatation von 0), wird der Punkt sichtbar, an dem das Gefüge vollständig umgewandelt ist. Zur korrekten Ermittlung der

Zeit muss der Startpunkt der isothermen Haltezeit ermittelt und dann von der Umwandlungszeit abgezogen werden. Dies variiert bei den unterschiedlichen Isothermisierungstemperaturen um einige Sekunden. Die vertikale Hilfslinie ganz links markiert den zeitlichen Beginn des isothermen Haltens, die zweite den Beginn der Umwandlung und die Hilfslinie ganz rechts das Ende der Umwandlung. Aus den Untersuchungen ergeben sich die Umwandlungspunkte die für die Erstellung der isothermen ZTU-Schaubilder notwendig sind und in Kapitel 5.3.4 für die Versuchsschmelzen dargestellt und diskutiert werden.

Zur Erstellung der kontinuierlichen ZTU-Schaubilder wird die Dilatation über der Temperatur nach der Austenitisierung bei unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten aufgetragen. Abbildung 5.3 a stellt den typischen Verlauf beim Abschrecken dar. Um die Abweichung der Kurven von der Tangente genau bestimmen zu können, empfiehlt sich die erste Ableitung der Kurve auszuwerten und die Abweichung von der Horizontalen festzuhalten. Ein Beispiel ist in 5.3 b gezeigt. Die Temperaturen der Umwandlungspunkte werden festgehalten und gemeinsam für die verschiedenen Abkühlzeiten in einem Diagramm je Schmelze dargestellt (kontinuierliches ZTU). Die Verbindung der einzelnen Phasenpunkte ergibt die Phasenbereiche im ZTU-Diagramm.



- (a) Dilatometerkurve einer abgeschreckten ($\lambda 0, 03$) Probe. Rot eingezeichnet der Kurvenverlauf, grün die Tangenten und Hilfslinien zur Bestimmung der Umwandlungspunkte (hier Martensit-Start).
- (b) Erste Ableitung der Kurve im Temperaturbereich zwischen 100 und 450 °C aus (a) zur Bestimmung der genauen Umwandlungstemperaturen. Blau der Kurvenverlauf der ersten Ableitung. Die Umwandlungstemperaturen M_S und M_F sind gesondert ausgewiesen.

Abbildung 5.3: Bestimmung der Phasenumwandlung für die Erstellung eines kontinuierlichen ZTU-Diagramms. Exemplarisch ist die schnellste Abkühlung der Versuchsschmelze 2 dargestellt.

5.3.4 Ermittelte Zeit – Temperatur – Umwandlungsschaubilder (ZTU – Diagramme)

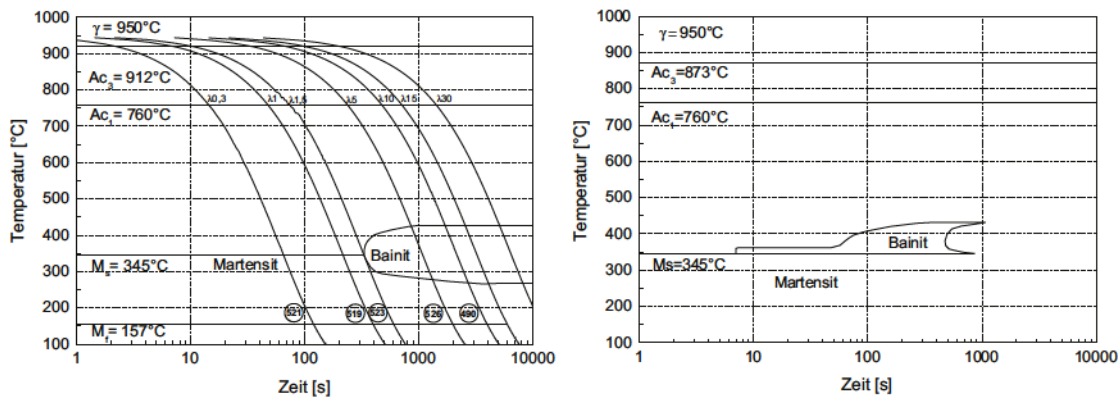
Die Festlegung der Austenitisierungsbedingungen erfolgte über Berechnungen der A_{C3} -Temperatur nach Buchmayr, 2002 [Buc02], wie bereits in Kapitel 5.3.2 näher beschrieben wurde. Aus Erstversuchen mit jeder Schmelze wurde eine allgemeine Austenitisierungszeit von 5 Minuten bei einer Aufheizrate von 10 °C/s festgelegt. Die einzelnen Umwandlungsdiagramme (ZTU-Schaubilder)

sind in den Abbildungen 5.4–5.11 dargestellt. Bei den kontinuierlichen Umwandlungsschaubildern (im Englischen mit CCT – *Continuous Cooling Transformation* bezeichnet), die jeweils auf der linken Seite mit a gekennzeichnet sind, wurden repräsentativ sieben Abkühlkurven eingezeichnet (bezeichnet mit λ). Die Datenaufnahme erfolgte auf Grund 12 variierender Abkühlgeschwindigkeiten. Als schnellste Abschreckbedingung konnte $\lambda=0,03$ realisiert werden. Die Zeiten für λ errechnen sich nach Gleichung 5.7 aus der Abkühlzeit zwischen 800 und 500 °C und dem damit verbundenen exponentiellen Verlauf der Abkühlkurve.

$$\lambda = \frac{t_{500\text{ °C}} - t_{800\text{ °C}}}{100} \quad (5.7)$$

Die Bilder rechts mit b gekennzeichnet zeigen die isothermen Umwandlungsschaubilder (im englischen als TTT – *Time Temperature Transformation* bezeichnet). Hier wurden unterschiedliche Haltetemperaturen und Haltezeiten zur Aufnahme der Phasenumwandlungspunkte durchgeführt. Im allgemeinen wurden zwei Temperaturen 50 und 10 °C unter der M_S gehalten. Im Bereich über M_S wurde jeweils in 10 °C-Schritten gehalten, bis die maximale Starttemperatur für Bainitbildung erreicht wurde. Die weiteren Temperatursteigerungen für die Untersuchungen betragen +50 °C bis zur ermittelten Ac_3 -Temperatur.

Die Untersuchung der Versuchsschmelze 1 weist einen engen bainitischen Umwandlungsbereich in beiden ZTU-Schaubildern auf, siehe Abbildung 5.4 a und b. Es wird der Unterschied im Vergleich zu den JMatPro® berechneten ZTU-Schaubildern deutlich, bei denen ein ausgeprägter Perlitbereich auftritt. Mittels Dilatometeruntersuchungen konnten keine Perlitanteile festgestellt werden. Bei der isothermen Umwandlung in Abbildung 5.4 b setzt im Bereich der M_S -Temperatur nach etwa 8 Sekunden die Bainitumwandlung ein. Das bainitische Umwandlungsgebiet verzögert sich bei steigender Umwandlungstemperatur auf etwa 80 Sekunden und endet schließlich in einem umwandlungsträgen Bereich. Auch wenn die Darstellung auf Grund der Achsen etwas anderes vermuten lässt, so ist der Temperaturbereich ausreichend, um gezielt durch isothermes Halten Bainitgefüge zu generieren. Bei der kontinuierlichen Abkühlung tritt die Bainitnase im Bereich der M_S -Temperatur bei etwa 400 Sekunden auf. Auch hier stellt sich ein ausgeprägter Bereich für die Umwandlung zu Bainit dar.

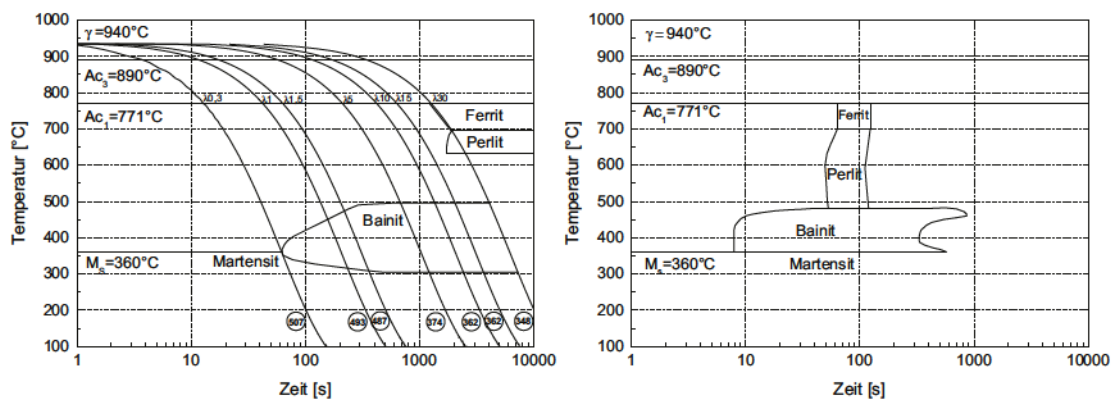


(a) kontinuierliches ZTU – Diagramm

(b) isothermes ZTU – Diagramm

Abbildung 5.4: Zeit – Temperatur – Umwandlungsschaubilder der Versuchsschmelze 1.

Die beiden Abbildungen 5.5 a und b zeigen die Phasenbereiche der Versuchsschmelze 2. Im kontinuierlichen Schaubild ist scheinbar die Ausbildung eines umwandlungsfreien Bereiches zwischen etwa 500 °C und etwa 650 °C zu erkennen. Hier muss auf die Abflachung der Kurve hingewiesen werden, was in Kombination mit der Temperatur– und Zeitfestlegung zur Aufnahme der Daten zu diesem Ergebnis führt. Dieser umwandlungsfreie Bereich zeigt sich auch in den Berechnungen mittels JMatPro® in Abbildung A.2.



(a) kontinuierliches ZTU – Diagramm

(b) isothermes ZTU – Diagramm

Abbildung 5.5: Zeit – Temperatur – Umwandlungsschaubilder der Versuchsschmelze 2.

Diese umwandlungsträgen bzw. –freien Bereiche wurden bei allen Versuchsschmelzen außer 7 und 8 im kontinuierlichen ZTU – Diagramm aufgedeckt.

Bei den isothermen ZTU – Diagrammen der Versuchsschmelzen 4, 5, 6 und 7 in den Abbildungen 5.7–5.10 b tritt der umwandlungsträge Bereich scheinbar besonders ausgeprägt auf. Es muss hierbei auf die Auswertung der Daten hingewiesen werden. Es wurde bei der graphischen Ermittlung der Datenpunkte darauf verzichtet die Umwandlungskurven zu antizipieren wenn keine eindeutige Trennung der Phasen vorlag. Somit wurde ein Verbindungsschluss zwischen

Perlit und Bainit nicht durchgeführt, wenn nicht restlos geklärt werden konnte ob in einem Temperaturbereich von 50 °C zwischen zwei Phasen weitere Umwandlung stattfindet. Beide Fälle sind im isothermen ZTU – Schaubild 5.7 b vorzufinden, wo zwischen Bainit und Perlit eine umwandlungsträger Bereich zu erkennen ist. Der Übergang zwischen Ferrit und Perlit konnte nicht näher identifiziert werden, was zu einem offenen unteren Ende des Ferritbereichs in der Darstellung führt.

Zurückzuführen ist dieser Umstand auf die Wirkung und dem Zusammenspiel von verschiedenen Legierungselementen und wird mit dem Begriff des *Solute Drag Like Effect* beschrieben. Manche gelösten Atome (Solute Atoms) segregieren an den Korngrenzen. Dies führt zur Absenkung der Grenzflächenenergie. Daraus resultierend sind die Korngrenzen lokal stärker gebunden und in ihrer Beweglichkeit mehr eingeschränkt. Der Solute Drag Effect führt beispielsweise zu einer Absenkung der Rekristallisationstemperatur. Ein Element, welchem bei bainitischen Stählen besondere Aufmerksamkeit zukommt ist Chrom. Es fördert einerseits die Karbidbildung, andererseits reduziert es signifikant die Diffusionsfähigkeit von Kohlenstoff, was zu dem Solute Drag Like Effect führt [KWB12]. Kinsman und Aaronson zeigten das ein solcher Effekt in Zusammenhang mit der Wachstumskinetik von Ferrit im Stahl in Abhängigkeit verschiedener Legierungselemente wie Nickel, Chrom und Molybdän auftritt [KA67][WVdWVdZ00]. Die substitutionellen Legierungselemente sammeln sich an den Ferrit – Austenit Korngrenzen und reduzieren die Kohlenstoffaktivität. Somit kommt es zum *Phänomen der unvollständigen Umwandlung*, was sich typischer Weise in einer Unterbrechung des Umwandlungsbereiches zwischen der Perlit – Bainit Phase auswirkt und so zu einer Abflachung der C – Kurve im ZTU – Schaubild führt.

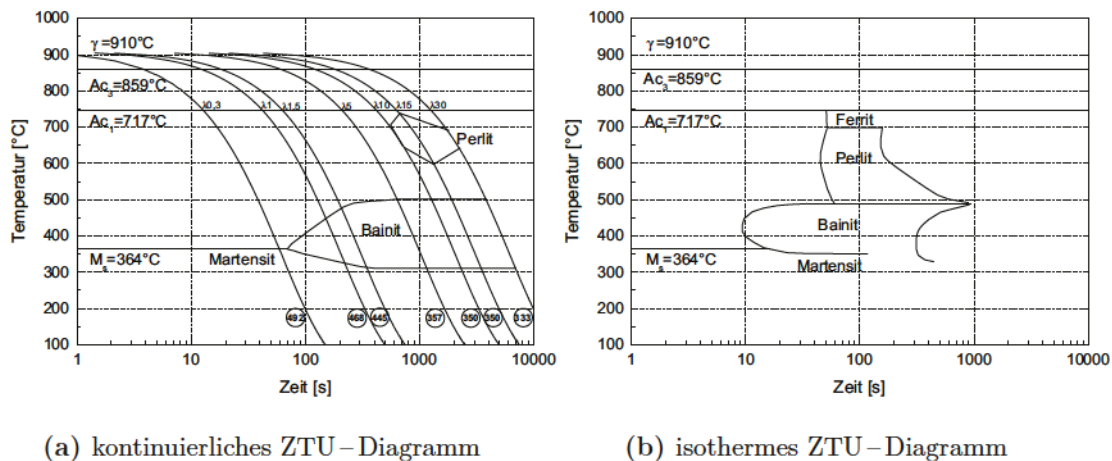
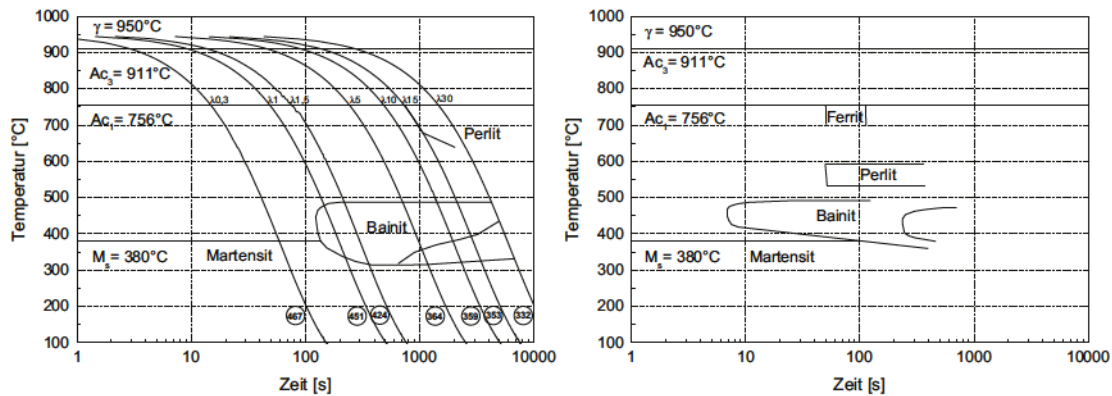


Abbildung 5.6: Zeit – Temperatur – Umwandlungsschaubilder der Versuchsschmelze 3.

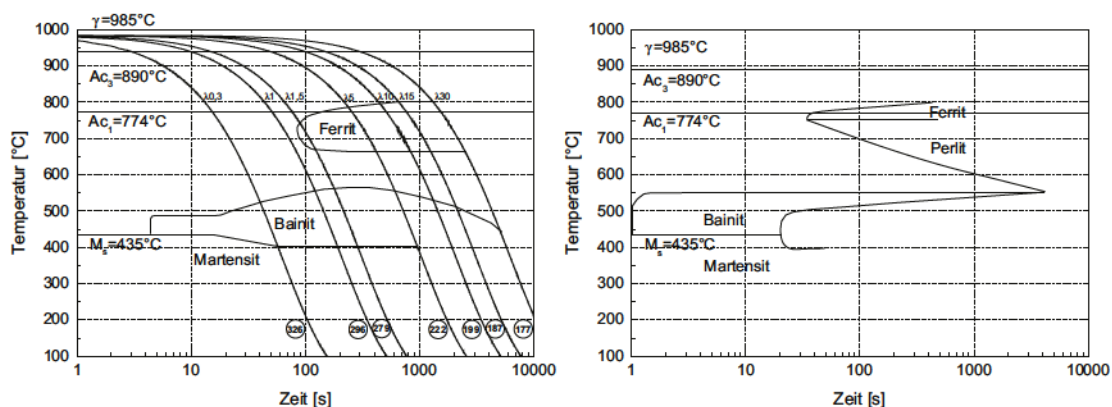


(a) kontinuierliches ZTU – Diagramm

(b) isothermes ZTU – Diagramm

Abbildung 5.7: Zeit – Temperatur – Umwandlungsschaubilder der Versuchsschmelze 4.

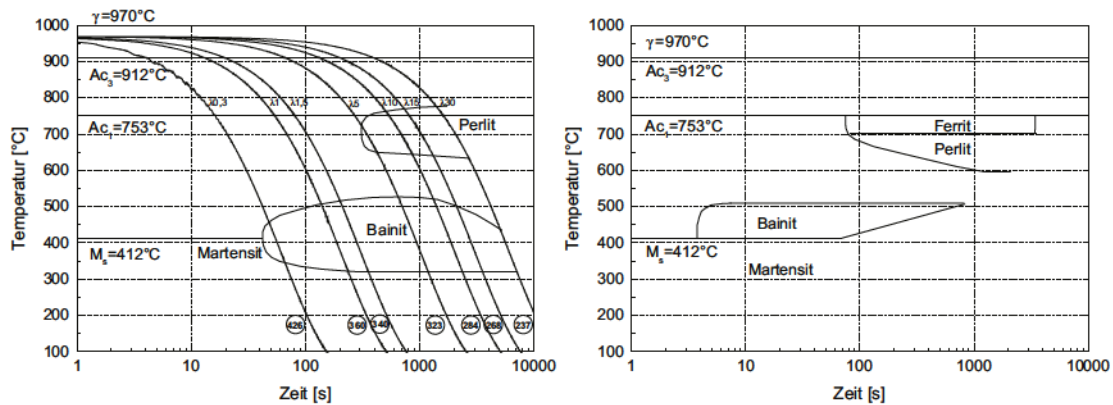
Bei Versuchsschmelze 5 muss auf die Schwierigkeit der Ermittlung der M_S der beiden ZTU – Diagramme hingewiesen werden. Dieser Umstand ergibt sich aus einem Kompromiss bei der Aufnahme der Daten und der Erstellung des Diagramms. Aus den Dilatometerkurven ist hier nicht ersichtlich, dass es sich um eine Mischphase aus Bainit und Martensit beim Abschrecken der Probe handelt. Es konnte keine signifikante Ausprägung der Kurve hinsichtlich unterschiedlich auftretender Phasen identifiziert werden. Daher wurde im Vergleich mit den ZTU – Diagrammen aus der JMatPro® beim Abschrecken der reine martensitische Zustand angenommen, obwohl die Temperatur über der Berechnung liegt. Im isothermen ZTU – Diagramm zeigt sich, dass es nach dem Abschrecken sofort zur Bainitbildung beim Haltevorgang kommt. Daher kann angenommen werden, dass die M_S in Verlängerung zu nicht realisierten Abkühlgeschwindigkeiten bei etwa 435 °C liegt obwohl aus der Messung nur Mischphasen festgestellt werden konnten. Selbes Problem tritt bei den Versuchsschmelzen 7 und 8 auf.



(a) kontinuierliches ZTU – Diagramm

(b) isothermes ZTU – Diagramm

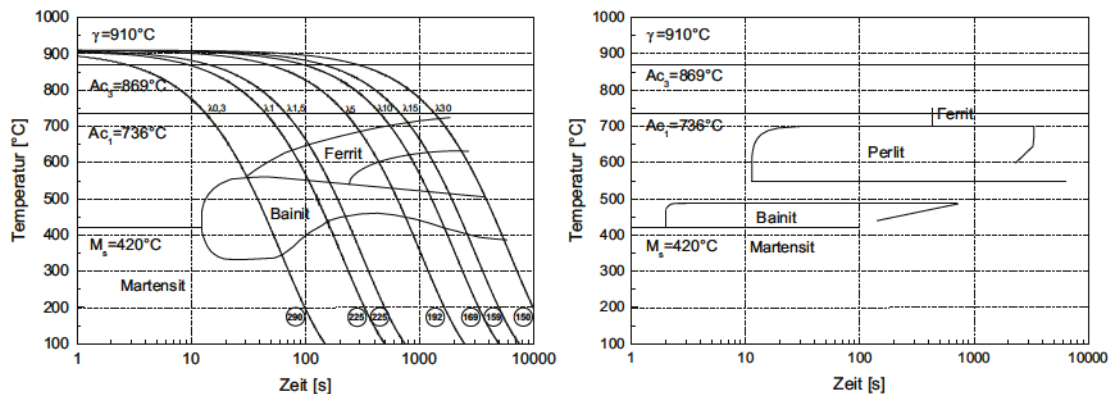
Abbildung 5.8: Zeit – Temperatur – Umwandlungsschaubilder der Versuchsschmelze 5.



(a) kontinuierliches ZTU – Diagramm

(b) isothermes ZTU – Diagramm

Abbildung 5.9: Zeit – Temperatur – Umwandlungsschaubilder der Versuchsschmelze 6.

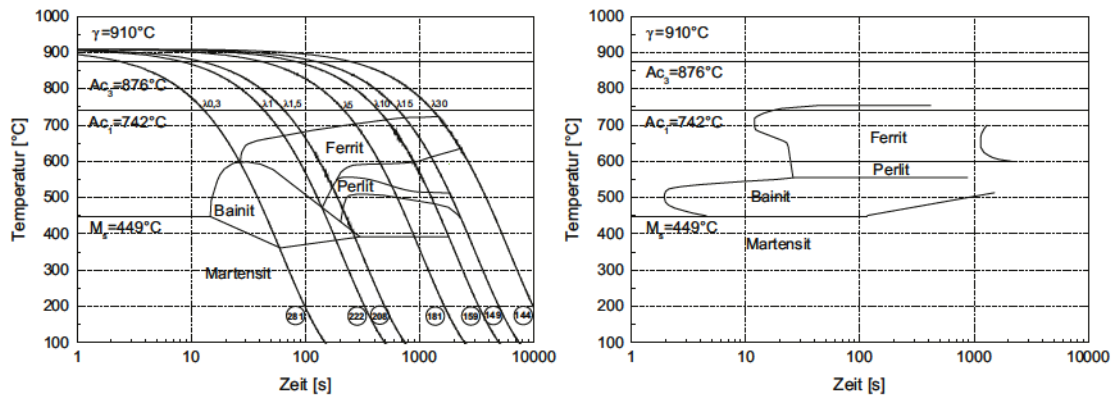


(a) kontinuierliches ZTU – Diagramm

(b) isothermes ZTU – Diagramm

Abbildung 5.10: Zeit – Temperatur – Umwandlungsschaubilder der Versuchsschmelze 7.

Die Versuchsschmelzen 7 und 8 unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung im Detail nur durch den Zusatz an Kupfer. Bei Schmelze 7 ist der Kupfergehalt auf 0,2 % eingestellt. Schmelze 8 weist mit 0,016 % keinen signifikanten Gehalt an Kupfer auf. Beide Schmelzen haben einen Kohlenstoffgehalt von etwa 0,07 %. Silizium ist auf 0,21 %, Chrom auf 0,12 % und Molybdän auf 0,024 % beschränkt. Der Mangangehalt ist im Vergleich zu den übrigen Schmelzen mit 1,88 % etwas erhöht. In den berechneten isothermen ZTU Schaubildern zeigt sich, dass der Kupfergehalt vor allem Einfluss auf die Verschiebung der Ferrit – Nase zu längeren Startzeiten ausübt. Dafür ist der Perlitbereich bei der Schmelze 7 mit erhöhtem Kupfergehalt ausgeprägter als bei Schmelze 8. Die kontinuierlichen ZTU – Diagramme verlaufen weitgehend ähnlich, wobei es bei der Versuchsschmelze 8 zu einer kurzen perlitschen Phasenumwandlung kommt, die auch lichtmikroskopisch festzustellen ist.



(a) kontinuierliches ZTU-Diagramm

(b) isothermes ZTU-Diagramm

Abbildung 5.11: Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubilder der Versuchsschmelze 8.

Beim Vergleich der Schmelzen 5, 7 und 8 tritt die Wirkung von Molybdän bei der isothermen Umwandlung zum Vorschein, da der Perlitbereich weit verschoben ist. Bei Versuchsschmelze 6 mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt (C 0,15 %) tritt dieser in einem engen Bereich nahe unter Ferrit wieder auf.

Bei allen ZTU-Diagrammen zeigt sich, dass durch die gewählte Legierungskonzeption ein gezieltes Einstellen von bainitischem Gefüge möglich ist. Die Bereiche des Zwischenstufengefüges sind ausgeprägt sichtbar und durch die kinetischen Bedingungen gut anzusteuern. Bei den Schmelzen 7 und 8 muss vor allem bei den Gefügeeinstellungen über die Abkühlvarianten darauf geachtet werden, welche Mischgefüge durch die eng zusammen liegenden Phasen eingestellt werden.

5.4 Untersuchungsmethoden

Zur Charakterisierung der Versuchsschmelzen 2–8 wurden verschiedene Untersuchungsmethoden für die unterschiedlichen Wärmebehandlungen, siehe Kapitel 5.5 angewandt. Als Hauptkriterium gelten mechanische Kennwerte, die durch einen Zugversuch ermittelt werden können, und die Kerbschlagarbeit. Zusätzlich wurden die Durchhärbarkeit mittels Jominy-Versuch, die Härte der jeweiligen Gefüge über die Messmethode nach Vickers und als Maß für die Wasserstoffversprödung die Crack Sensitive Ratio ermittelt.

5.4.1 Zugprüfung

Die mechanischen Kennwerte wie Zugfestigkeit, Dehngrenze, Bruchdehnung, Einschnürung und Gleichmaßdehnung wurden aus Zugversuchen nach DIN EN 10002-1 Anhang D [DIN01] mit der Universalprüfmaschine Zwick/Roell Z250 am Lehrstuhl für Umformtechnik bestimmt. Auf Grund der begrenzten Möglichkeiten aus Vormaterial und zur Verfügung stehender Aggregate für die Wärmebehandlung wurde eine Rundzugprobengeometrie mit Durchmesser 10,5 mm und

einer Messlänge von 55 mm gewählt. Die Gefügeeinstellung wurde mit der induktiv beheizbaren FTTU (Fast Thermal Treatment Unit) des servohydraulischen Umformsimulators Servotest durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5.12 gezeigt. Das Aufheizen erfolgt induktiv, das Abkühlen mittels Luftstrom, Wasserdampf oder Wasserstrahl. Sowohl die Aufheiz- als auch die Kühlraten können beliebig vorgegeben werden. Die Aufheizraten betragen für alle Versuche 15 °C/s. Am Versuchsende ist auch ein Abschrecken der Probe im Wasserbad möglich. Nach der Wärmebehandlung wurden die Zugproben auf Endmaß, wie in Abbildung 5.13 dargestellt, fertig gedreht.

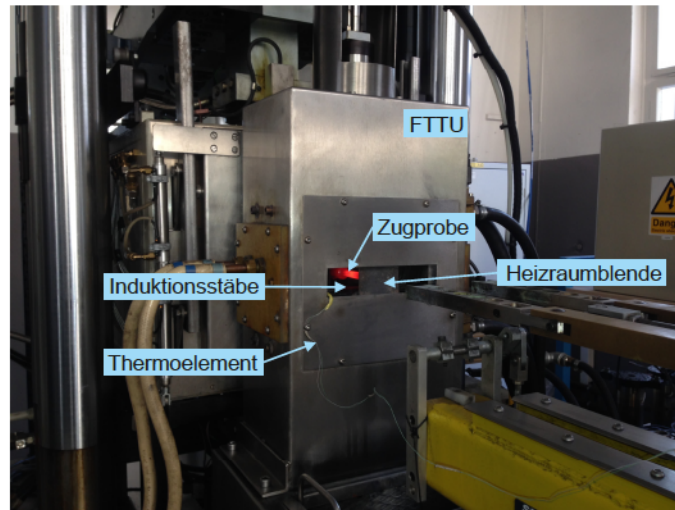


Abbildung 5.12: Versuchsaufbau der Fast Thermal Treatment Unit (FTTU) des servohydraulischen Umformsimulators Servotest. Das Aufheizen erfolgt induktiv, ein Abschrecken ist über Wasser, Luft oder Sprühnebel möglich. Zusätzlich kann eine kontrolliert gesteuerte Abkühlung über die Software des servohydraulischen Umformsimulators realisiert werden.

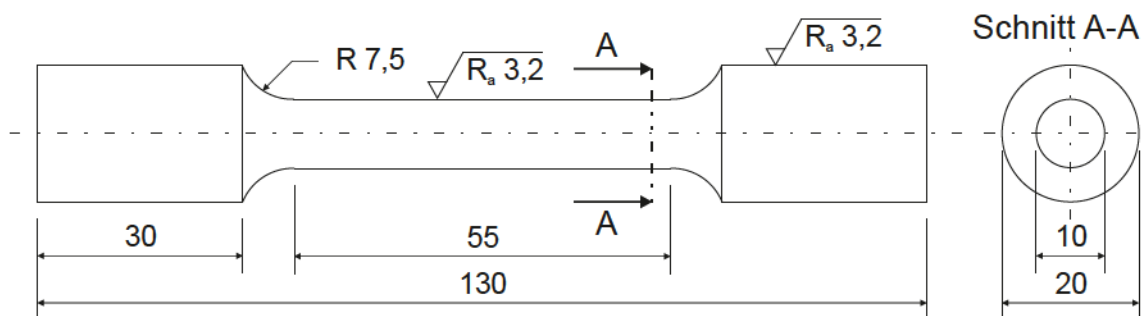
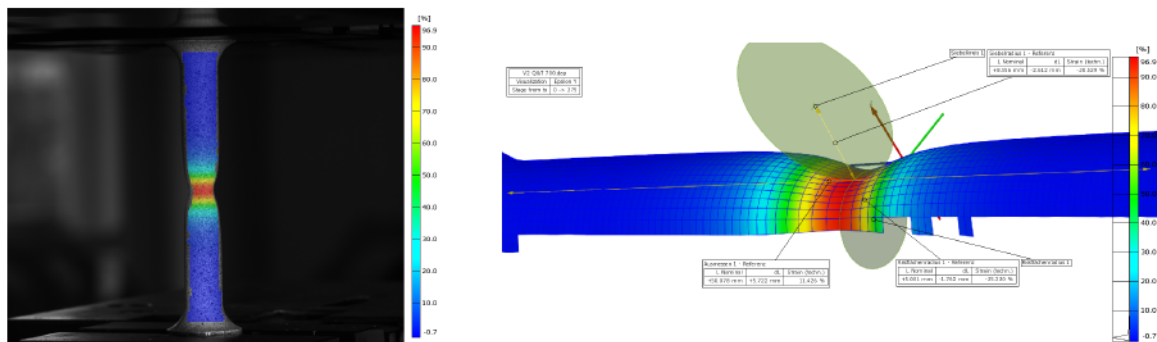


Abbildung 5.13: Geometrie der angepassten Zugprobe für die durchgeführten Versuche.

Dreidimensionale Oberflächenmessung und Kraft – Weg – Verlauf der Zugprüfung

Die Vermessung der Zugproben erfolgte mittel optischer Vermessungssoftware der Fa. GOM ARAMIS. Für die dreidimensionale Oberflächenvermessung ist es notwendig ein stochastisches

Muster auf die Bauteiloberfläche aufzubringen. Es wurde eine Grundierung mit weißem Lack aufgebracht und dann ein stochastisches Punktmuster mit schwarzem Lack aufgesprüht. Nach Einrichten des Messaufbaues wurde mit einer Aufnahme­frequenz von vier Bildern pro Sekunde der Zugversuch aufgezeichnet. Zwei unabhängige Kameras zeichnen in einer kalibrierten Position ein Stereobild auf, woraus ein Kontinuum zur Berechnung der Verschiebungen und Verzerrungen festgelegt wird. Zur Bestimmung der Verformung wird dieses Kontinuum in Facetten mit 15·15 Pixel unterteilt. Abbildung 5.14 a zeigt eine Probe mit überlagerter Auswertemaske und dem festgelegten Kontinuum in blau. Über die automatische Berechnungssoftware wird anhand eines Algorithmus die Position jeder Facette innerhalb eines Bildes bestimmt und mit dem darauffolgenden Bild abgeglichen. Daraus lässt sich die Verschiebung in alle drei Raumrichtungen des kartesischen Koordinatensystems berechnen über die in weiterer Folge auf unterschiedliche Kennwerte wie Umformgrad oder lokale Dehnung rückgeschlossen wird. Zur Berechnung der Bruchdehnung und der Einschnürung wurden die Zugproben, wie in Abbildung 5.14 b gezeigt, vermessen. Als Vermessungskriterium wurde das letzte aufgenommene Bild vor dem Bruch festgelegt.



(a) Zugprobe mit Auswertemaske. Die Farben der sind den prozentualen lokalen Bruchdehnungen zuordenbar. (b) Vermessung einer Zugprobe mit der Auswertesoftware GOM ARAMIS.

Abbildung 5.14: Aufnahme einer Zugprobe mit optischem Vermessungssystem GOM ARAMIS vor dem Reißen der Probe.

5.4.2 Bestimmung der Durchvergütbarkeit mittels Jominy – Tests und Härtemessung

Zur Bestimmung der Durchvergütbarkeit wurden Jominy – Tests nach der Norm DIN EN ISO 642 [ISO09] durchgeführt. Die Wärmebehandlung erfolgte mit dem Wärmebehandlungsofen Carbolite RHF 14/25 am Lehrstuhl für Umformtechnik. Jede Versuchsschmelze wurde mit den nach Kapitel 5.3.2 festgelegten Austenitisierungstemperaturen behandelt. Die Härtemessung erfolgte mit der Härteprüfung nach Vickers mit dem Härteprüfgerät EMCO am Lehrstuhl für Umformtechnik. Die Kurven der Jominy – Versuche sind in Anhang B.1.10 dargestellt. Zusätzlich wurde die Durchvergütbarkeit der Proben bei einer Austenitistierungstemperatur von 1000 °C aufgenommen.

5.4.3 Untersuchungen der Kerbschlagarbeit und der Übergangstemperatur T_{U27J}

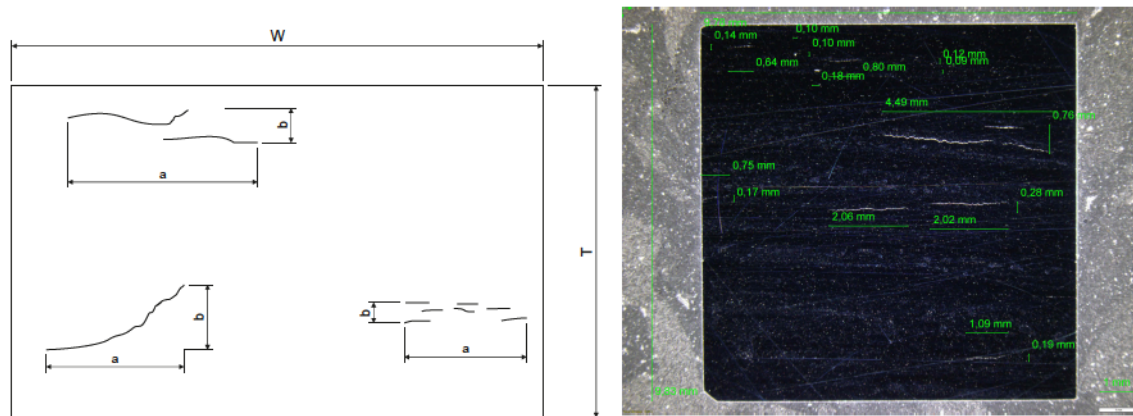
Zur Bestimmung der Kerbschlagarbeit wurden Kerbschlagbiegeproben 10·10 mm (Charpy – V – notch) mittels Dilatometer der Fa. Bähr DIL805A induktiv wärmebehandelt. Die Untersuchungen wurden nach ÖNORM EN ISO 148–1 [ÖNO01] am Pendelschlagwerk Zwick/Roell 400 J im Untersuchungslabor der voestalpine Tubulars GmbH & Co KG in Kindberg durchgeführt.

An ausgewählten Gefügen wurde zusätzlich die Übergangstemperatur T_{U27J} bestimmt, wofür die Proben mittels Tieftemperaturkühlaggregat auf die jeweilige Untersuchungstemperatur gekühlt wurden. Die Wärmebehandlung erfolgte mit der Gleeble 3800. Die Gleeble 3800 ist eine leistungsstarke thermomechanische Prüfmaschine zur instrumentierten Durchführung von Zug- und Druckversuchen in unterschiedlichen Temperaturbereichen. Mittels Widerstandsheizung können metallische Proben bis auf 1700 °C erwärmt werden und/oder einer Kraftbelastung unterzogen werden. Die Vorteile der Wärmebehandlung mittels Gleeble 3800 liegen vor allem in der vielfältigen möglichen Prozessführung. Neben sehr hohen Aufheizraten besteht die Möglichkeit der Luft- oder Wasserabkühlung. Zusätzlich können mit Laser- und Dilatomersystemen die Längendehnung und/oder die Querdehnung gemessen werden. Die Probenkammer kann entweder evakuiert oder mit Inertgas gefüllt werden. Im Rahmen der Untersuchungen wurde eine Vergleichbarkeitsstudie zwischen den Wärmebehandlungen mit Dilatometer und Gleeble 3800 durchgeführt. Auf Grund von Kapazitätsengpässen konnte nicht ausschließlich mit einem der beiden Aggregate gearbeitet werden.

5.4.4 Untersuchungen und Auswertungen zur Wasserstoffversprödung

Zur Charakterisierung des Verhaltens gegen den Einfluss von Wasserstoff auf die verschiedenen Gefügemodifikationen wurden sogenannte HIC – Tests (Hydrogen Induced Cracking) im Sauer gaslabor der voestalpine Tubulars GmbH & Co KG durch das dort beschäftigte Fachpersonal in leicht abgeänderter Form (Probengeometrie) nach der NACE Standard TM0284–2011 [NAC03] Norm durchgeführt. Hierbei werden Probengeometrien 96 Stunden einer sauren Schwefelwasserstoff – Umgebung bei Raumtemperatur (25 ± 3 °C) ausgesetzt und dann die Oberfläche auf Risse untersucht. Diese Risse werden in Länge und Breite vermessen und in Relation zu der untersuchten Fläche gebracht, siehe Gleichung 5.8. Zur qualitativen Reihung wird ausschließlich auf den Wert CSR (Crack Sensitivity Ratio) zurückgegriffen. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 5.8, wobei a die Längen der Risse, b die Breite, W die Probenlänge und T die Probenbreite ist. Abbildung 5.15 a zeigt das Schema der Vermessung und Berechnung der Methode. Als Proben wurden genormte Kerbschlagbiegeproben 10·10 mm ohne Kerbung verwendet, die zuvor induktiv mit dem Dilatometer der Fa. Bähr DIL805 A nach den in Kapitel 5.5 angegebenen Wärmebehandlungsrouten bearbeitet wurden. In Abbildung 5.15 b ist exemplarisch eine ausgewertete Probe dargestellt.

$$CSR = \frac{\Sigma(a \cdot b)}{W \cdot T} \cdot 100 \quad (5.8)$$



(a) Schema der Vermessung der Crack Sensitive Ratio CSR. (b) Vermessung einer Probe aus dem Sauer-gastest zur Bestimmung der Crack Sensitive Ratio CSR.

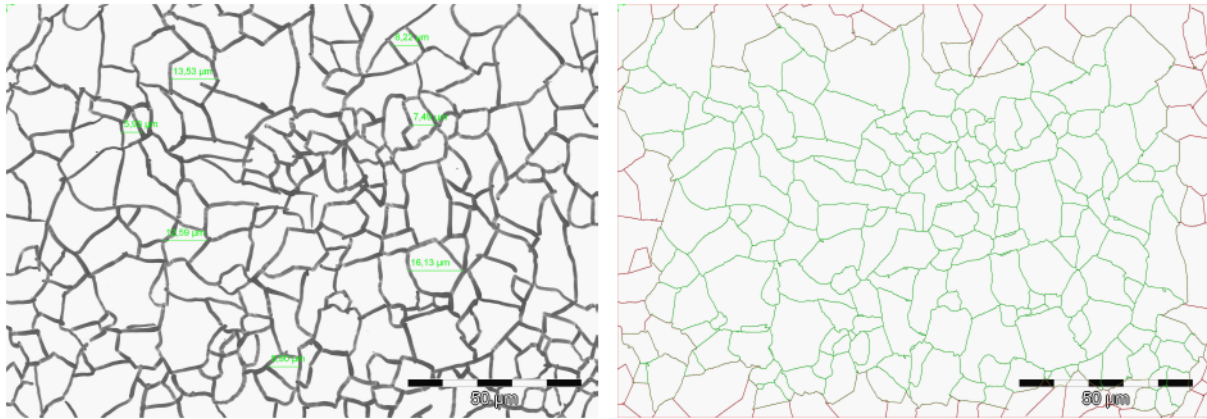
Abbildung 5.15: Darstellung der Vermessung einer Kerbschlagprobe zur Bestimmung der Crack Sensitive Ratio CSR.

5.4.5 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Bainitische Gefüge sind über die lichtmikroskopischen Methoden nur sehr schwer zu identifizieren bzw. von Martensit zu differenzieren. Dies liegt vor allem an der geringen Latten- bzw. Plattenbreite $<1 \mu\text{m}$, die für Standard-Mikroskope nicht auflösbar ist [Bha01][MVP11]. Nach eingehender Literaturrecherche und unterschiedlichen Versuchen mit Ätztechniken, wurden zur Vervollständigung alle produzierten Gefüge aus Dilatometerversuchen und Wärmebehandlungsrouten lichtmikroskopisch untersucht. Als Ätzmethoden wurden Nitalätzung, Klemm und LePera herangezogen. Die Vorbereitungen und Aufbereitungen der Proben fanden am Lehrstuhl für Umformtechnik statt und entsprachen den allgemein gültigen Abläufen (Schneiden, Einbetten, Schleifen, Polieren). Für die Beschreibung der einzelnen Ätzmethoden ist auf die einschlägige Literatur verwiesen [MVP11][AKF04][HKKW07][BHÄ09].

Bestimmung der Austenitkorngröße

Die Bestimmung der Austenitkorngröße erfolgte nach Norm ASTM Designation E 112–96 [AST04] und DIN EN ISO 643:2003 [DIN03]. Hierzu wurden as-quenched-Kerbschlagproben nach den üblichen metallographischen Vorbereitungen (Schneiden, Einbetten, Schleifen und Polieren) mit der Methode nach Bechet–Beaujard [Lob15] geätzt und mittels *Olympus Image Analysis Software* über die planimetrische Methode vermessen und ausgewertet. Die Wärmebehandlung erfolgte für alle Proben bei ihrer jeweilig festgelegten Austenitisierungstemperatur (siehe Kapitel 5.3.2). Nach dem Ätzen und der lichtmikroskopischen Aufnahme wurden die Körner auf einer Klarsichtfolie (Folien für die Overheadprojektion) nachgezeichnet und so die Korngrenzen klar sichtbar gemacht. Abbildung 5.16 a zeigt ein typisches handbearbeitetes Gefügebild, bei dem die Korngrenzen des Gefügebildes nach der Ätzung rekonstruiert wurden. Anschließend wurde das Bild eingescannt, in die Software eingespielt und digitalisiert. Besondere Sorgfalt muss dabei auf die Kalibrierung der Bildgröße und den Abgleich der Vergrößerung gelegt werden. Zusätzlich



(a) Rekonstruiertes Gefügebild mit sichtbar gemachten Korngrenzen und anschließender Handvermessung einzelner Körner. (b) Trennerbild von a) mit vorgeschlagenen Korngrenzen (grün) und Nachbearbeitung (rot) zur automatischen statistischen Auswertung.

Abbildung 5.16: Vermessung der Austenitkörner anhand lichtmikroskopischer Gefügebilder.

wurden einzelne Körner per Hand vermessen um später das Ergebnis der statistischen Auswertung kontrollieren und nachvollziehen zu können. Die Auswertesoftware erkennt die per Hand gezeichneten Linien als Grenzen und überzeichnet diese mit digitalen Linien der Auswertung, siehe Abbildung 5.16 b. Bei der planimetrischen Auswertemethode wird die Korngröße über die Fläche der Körner bestimmt, was voraussetzt, dass jedes Korn vollständig geschlossen ist. Daher müssen die von der Software vorgeschlagenen Körner kontrolliert und per Hand ausgeglichen werden. Es entsteht ein sogenanntes Trennerbild, wie in Abbildung 5.16 b, über das die Software die statistische Auswertung der Korngrößen vornimmt.

Zur Auswertung wurden je Versuchsschmelze drei Gefügebilder nach der oben beschriebenen Methode bearbeitet und vermessen. Die relevanten Kenngrößen aus der Auswertung sind in Tabelle 5.1 exemplarisch für VS7 gezeigt. Die Anzahl der Körner die vom Kreisrand geschnitten werden wird durch 2 dividiert und zu der Kornanzahl im Bildinneren addiert. Neben der verschiedenen flächenbezogenen Kenngrößen wird der Korngrößenkennwert G über Gleichung 5.9 berechnet, wobei m für die Anzahl der Körner pro mm^2 Fläche steht.

$$G = \frac{\log m}{\log 2} - 3 \quad (5.9)$$

Aus der Elongation wird ersichtlich, ob die Probe vorher verformt wurde. Da alle Werte nahezu 1,00 entsprechen, kann davon ausgegangen werden, dass die untersuchten Gefüge zuvor keiner Umformung ausgesetzt waren. Zusätzlich wurden noch die Korngrößenverteilung jeder Schmelze ermittelt und über die Tabellen aus der Norm in das Längenmaß μm umgerechnet. Es sei darauf hingewiesen, dass die amerikanische Norm ASTM E112–96 eine Auswertung der Fläche in $inch^2$ angibt, hingegen die DIN und ISO Normen in mm^2 . Die Differenz beträgt 0,0458, was zu vernachlässigen ist, da die Genauigkeit der Bestimmung von G nicht kleiner als eine halbe Einheit ist [MZ11].

Die Auswertung der Austenitkorngrößenbestimmung der einzelnen Versuchsschmelzen ist in Ab-

Tabelle 5.1: Statistische Auswertung der Austenitkorngröße der Versuchsschmelze 7.

	Mittelwerte	Bild 1	Bild 2	Bild 3
Gesamtfläche [μm^2]	60662,24	20070,42	20343,77	20248,06
Anzahl der inneren Körner	1216,00	287,00	227,00	702,00
Fläche der inneren Körner [μm^2]	46001,62	15004,28	15538,86	15458,48
Anzahl der Randkörner	132,00	43,00	33,00	56,00
Fläche der Randkörner [μm^2]	14660,62	5066,14	4804,90	4789,58
Klassifizierung		2	2	2
G-Nummer horizontal	11,53	11,22	10,88	12,49
G-Nummer vertikal	11,58	11,32	10,88	12,54
Elongation	1,00	0,99	1,00	1,00
G-Nummer	11,56	11,27	10,88	12,52
Korngröße 1	10,09	9,98	9,85	10,43
Korngröße 2	13,34	13,00	12,48	14,53

bildung 5.17 dargestellt.

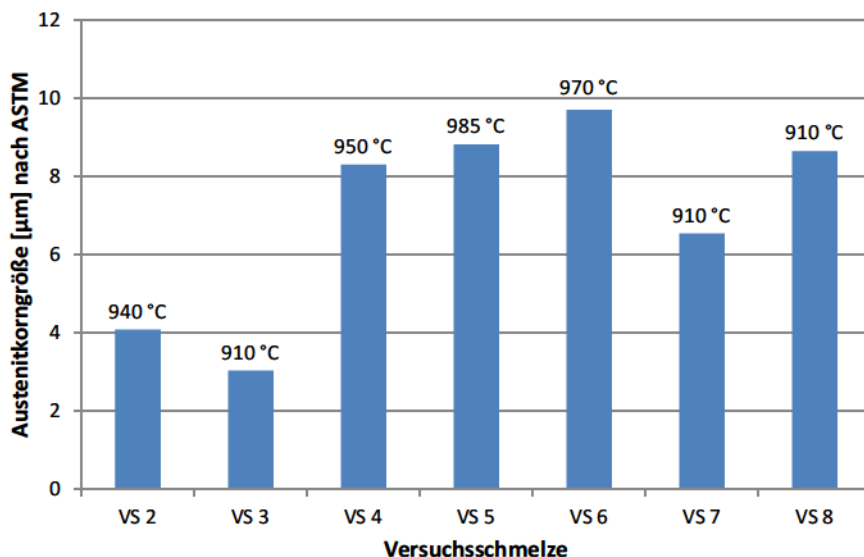


Abbildung 5.17: Vergleich der Austenitkorngrößen der Versuchsschmelzen 2–8 bei jeweiliger Austenitisierungstemperatur (über den Säulen festgehalten). Die Umrechnung des G-Werts erfolgte über Interpolation der Tabellenwerte aus der Norm [AST04].

Restaustenitbestimmung mit Röntgendiffraktometrie

Ergänzend wurden einzelne Proben auf ihren Restaustenitgehalt mittels Röntgendiffraktometer untersucht. Die Bestimmung wurden am Materials Center Leoben Forschungs GmbH dem Stresstech XStress 3000 G2 durchgeführt.

Die Messungen erfolgten nach einem elektrochemischen Abtrag an der Schnittfläche von 500 μm bei einer belichteten Fläche von $d=3\text{ mm}$, wobei der Ferrit 40 Sekunden und der Austenit

180 Sekunden belichtet wird. Als Strahlenquelle dient $\text{CrK}\alpha$. Die Auswertung erfolgt über die Flächenvergleichsmethode.

Das Prinzip beruht darauf, dass Martensit und Restaustenit in unterschiedlichen Gittermodifikationen vorliegen. Die unterschiedlichen Gitterparameter resultieren in qualitativ differenzierbaren Beugungslinien nach der Bragg-Gleichung. Die integralen Intensitäten dieser Interferenzen werden nach Abzug des Untergrunds und Miteinbeziehung des Karbidanteils ins Verhältnis gesetzt und der RA-Gehalt berechnet.

5.4.6 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Zur genauen Bestimmung einzelner Gefüge wurde auf elektronenmikroskopische Untersuchungsmethoden einerseits mit der Forschungsgruppe der Montanuniversität Leoben unter der Leitung von Frau Dr. Spiradek-Hahn für TEM-Aufnahmen und andererseits dem Department für Metallkunde und Werkstoffprüfung für REM-Aufnahmen zurückgegriffen. Die Charakterisierung ausgewählter Gefüge der Versuchsschmelzen 1, 2, 3 und 4 wurden an gedünnten Folien aus dem Querschnitt von Kerbschlagbiegeproben (mechanisches Dünnen, und elektrolytisches Polieren bzw. Ionendünnen bis auf Elektronentransparenz) mit dem *Durchstrahlungselektronenmikroskop Philips CM20 STEM* und *Tecnai F20* (Hochauflösung) bei der Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Für die Abbildung und Analyse des Gefüges wurden folgende Methoden genutzt:

1. SE-Abbildung der dünnen Folien mit Sekundärelektronen (dadurch ist die Homogenität der Probe sichtbar),
2. TEM-Hellfeld-, bzw. Dunkelfeld Abbildung,
3. Elektronenbeugung (jeder Punkt entspricht einer Ebene im reziproken Gitter, Abstände zwischen Punkten zu Zentralreflex kennzeichnen jede Phase und werden über Braggsche Beziehung identifiziert),
4. HAADF-Abbildung (High-Angle Annular Dark-Field).

Zur Bestimmung ausgewählter Proben der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8 wurden Untersuchungen mit dem *FIB-REM: DualBeam Focused Ion Beam Gerät Versa 3D der Fa. FEI* des Departments für Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität angestellt. Die technischen Daten gliedern sich wie folgt:

1. Elektronenstrahl: Feldemissionsemitter (optimiert für hohe Helligkeit bzw. hohen Strom)
2. Beschleunigungsspannung Elektronenstrahl: 200 V – 30 kV
3. Ionenstrahl: Hochstrom Ionenstrahl mit Ga Flüssig-Metallionenquelle
4. Beschleunigungsspannung Ionenstrahl: 0,5 – 30 kV
5. Detektoren: SE, SI
6. Gas Injektion System (GIS): Platin

7. Mikromanipulator Omniprobe 100.7

Hierfür wurden Kerbschlagbiegeproben elektronisch leitend eingebettet und nach den geschliffen und elektrolytisch poliert.

Die Ergebnisse der Gefügebestimmung wird in den Kapiteln 5.7.2 und 5.7.3 dargestellt und diskutiert.

5.5 Wärmebehandlung

Ausgehend von den bereits in Kapitel 4.4.2 näher beschriebenen Prozessmöglichkeiten für die Einstellung bainitischer Gefüge, wurden die Versuchsschmelzen 2–8 einer Vielzahl an Wärmebehandlungen unterzogen. Eine Übersichtsdarstellung der durchgeführten Wärmebehandlungen mit den prozessrelevanten Temperaturen und Zeiten ist in der Tabelle B.1 für die Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 bzw. Tabelle B.2 für die Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8 zu finden. Auf Grund der bereits zuvor besprochenen fortschreitenden Untersuchungssystematik wurde zwischen dem Block der Schmelzen 5, 6, 7 und 8 ein anderer Fokus auf die Wärmebehandlungen gelegt als bei den Schmelzen 2, 3 und 4. Versuchsschmelze 1 wurde nach den Voruntersuchungen auf Grund der Gefügeanalyse und auftretender massiver Karbide fallen gelassen.

Das Ausgangsziel des Projektes ist ein Vergleich von karbidfreien bainitischen Gefügestände mit Vergütungsgefügen. Bei den Schmelzen 2, 3 und 4 wurde dies neben dem as-quenched Zustand über Anlasstemperaturen von 200 bis 700 °C jeweils mit 100 °C Temperaturdifferenz durchgeführt. Im Bereich zwischen 300 und 500 °C diente als Vergütungstemperaturen die Bereiche des unteren und oberen Bainits, mit denen für die weiteren Wärmebehandlungen *isothermes Bainitisieren* und *Quenching & Partitioning* (Q&P) ebenfalls gearbeitet wurde. Die Bestimmung der Temperaturen für den oberen und unteren Bainit erfolgte mit Hilfe der Ergebnisse aus den thermodynamischen Berechnungen in Tabelle A.2. Bei der Wärmebehandlung Q&P wurde als Zielabschrecktemperatur $M_S - 10$ °C festgelegt, bei der die gesamte Probe für jeweils 5 Sekunden gehalten und anschließend auf die gewünschte Bainitisierungstemperatur mit 15 °C/s erhitzt wird. Als Haltezeit für das Anlassen, das Bainitisieren bei isothermer Wärmebehandlung und Q&P wurden durchgehend 10 Minuten gewählt.

Die kostengünstigste Variante für die Herstellung eines bainitischen Gefüges stellt, wie in Abbildung 4.7 gezeigt, die Abkühlung an Luft auf dem Hubrechenkühlbett dar, die einer exponentiellen Kurve folgt. Aus Temperaturberechnungen mittels der Finiten Elemente Methode (FEM) kann gezeigt werden, dass durchschnittliche Abkühlraten für nahtlose Rohre mit Wanddicken zwischen 8 und 24 mm an Luft nach dem Warmwalzen bei 950–1000 °C von 0,1–0,5 °C/s betragen [GPB09a]. Aus der industriellen Praxis variieren die Abkühlzeiten abhängig von der Belegungsplanung des Hubrechenkühlbettes, weshalb die drei verschiedene Varianten $\lambda=2$, $\lambda=3$ und $\lambda=5$ zur Untersuchung herangezogen wurden. Für die Bestimmung von λ sei auf die Gleichung 5.7 in Kapitel 5.3.3 verwiesen.

Die Abkühlung $\lambda=2$ entspricht einer Abkühlzeit von 200 Sekunden zwischen 800 und 500 °C. Daraus ergibt sich bei einer Austenitisierungstemperatur von beispielsweise 940 °C (Versuchs-

schmelze 2) eine gesamte Abkühlzeit von 28 Minuten, für $\lambda=3$ ergibt das etwa 40 Minuten, für $\lambda=5$ etwa 70 Minuten. Die Zeiten variieren zwischen den Schmelzen auf Grund der Austenitierungs-temperatur. In der Beschreibung in Kapitel 4.4.2 ist diese Variante der Wärmebehandlung als *kontinuierliche Abkühlung* benannt. Die Abkühlung selbst kann erzwungen linear oder nach einer exponentiellen Funktion erfolgen (wie bspw. bei einer freien Abkühlung).

Für die Untersuchungen der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8 wurden zusätzlich solche linear verlaufenden Abkühlungen mit den Abkühlraten von -3 und -9 °C/s untersucht. Grund hierfür ist, dass über diese Abkühlung bei VS7 Daten in der Literatur zu finden sind [?][CRH⁺12][HRUK11], die verglichen werden können und das Verhalten dieser Schmelze bei weiteren Gefügemodifikationen für die anderen Versuchsschmelzen Rückschlüsse zulassen soll. Die exponentiellen Abkühlrouten wurden mit $\lambda=2$ und $\lambda=5$ untersucht.

Die Anlasstemperaturen wurden auf 200, 300, 500 und 700 °C mit jeweils 10 Minuten Haltezeit beschränkt. Die Bestimmung der Haltezeiten zur vollständigen Bainitbildung erfolgte durch Dilatometeruntersuchungen, wie in Kapitel 5.3.3 beschrieben. Diese variieren zwischen 4 und 10 Minuten. Die Temperaturen für die Behandlungen oberer und unterer Bainit wurden durch die thermodynamischen Berechnungen, wie in Tabelle A.2 gezeigt, bestimmt.

5.6 Numerische Simulation des Umwandlungsverhaltens karbidfreier Gefüge unter Belastung mit besonderer Berücksichtigung des Einsatzes als OCTG

Zur Abschätzung des Einflusses der Verschraubung auf die Umwandlung von metastabilem (Rest-)Austenit im Rohrgewinde, wurde durch das Institut für Mechanik der Montanuniversität ein Modell auf Basis der Finiten – Elemente – Methode mit dem Programmpaket Abaqus [Das14] entwickelt. In vorliegendem Kapitel werden die grundsätzlichen Hintergründe und die Ermittlung der notwendigen werkstoffkundlichen Parameter näher beschrieben. Das Materialmodell, die Simulation und die Subroutinen, sind in einem unveröffentlichten Bericht näher ausgegeben [Kai15] und nicht Gegenstand der Dissertation. Als Grundlage wurden die chemische Zusammensetzung der Versuchsschmelze 2, siehe Anhang A.1, und die durch physikalische Versuche (Dilatometer, Gleeble) ermittelten Ergebnisse für M_S bei variierender Belastung, Dilatation bei variierender Belastung, Greenwood – Johnson – Parameter K und das Spannungs – Dehnungsdiagramm herangezogen. Das Modell ist auf weitere Schmelzenzusammensetzungen adaptierbar.

5.6.1 Umwandlungskinetik

Für die Umwandlungskinetik wurde die erweiterte Koistinen – Marburger Gleichung, siehe Gleichung 5.10, angewendet [KM59]. Diese stellt den Zusammenhang zwischen Produktphasenanteil ξ und der veränderlichen M_S auf Grund der zusätzlichen Spannungseinbringung dar.

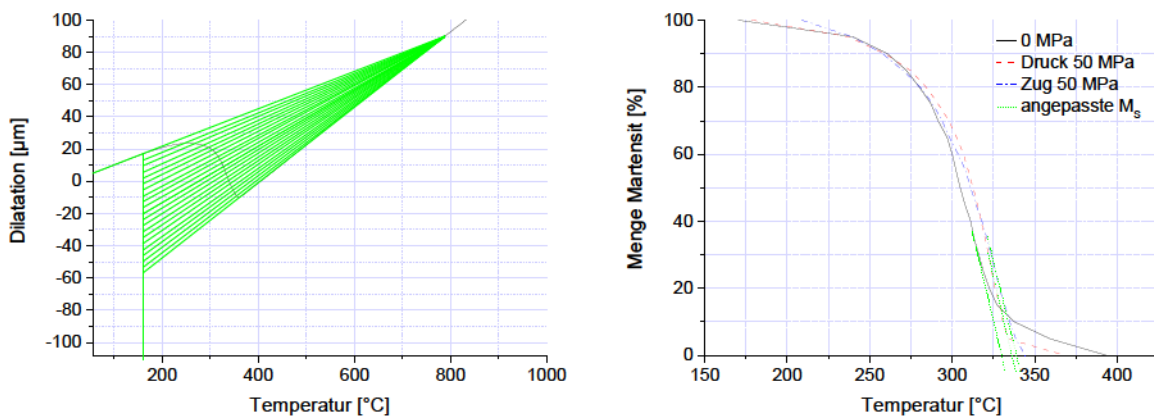
$$\xi = 1 - e^{-\alpha(M_S^g - T)} \quad (5.10)$$

Die spannungsabhängige Martensit-Start-Temperatur M_S^g , beschrieben in Gleichung 5.11, ist die Summe der ermittelten M_S und der Veränderung der Start-Temperatur ΔM_S auf Grund von Spannungseinbringung [DGSB85][GP09]. In Gleichung 5.12 ist gezeigt, dass die Veränderung der Martensit-Start-Temperatur ΔM_S von der Mittelspannung σ_m und der Vergleichsspannung σ_ν abhängt.

$$M_S^g = M_S + \Delta M_S \quad (5.11)$$

$$\Delta M_S = A\sigma_m + B\sigma_\nu \quad (5.12)$$

Aus der Umwandlungskinetik unter Spannung bei 0, sowie ± 50 MPa wurden die Martensit-Start-Temperatur M_S und die Konstanten α für die Kurvenanpassung und A bzw. B für den Einfluss der Spannung auf die Mittel- und Vergleichsspannung, ermittelt. Zur Bestimmung von A und B wird ΔM_S aus Abbildung 5.18 b gemessen und durch Gleichung 5.12 angepasst. Die spannungsabhängigen M_S -Temperaturen wurden entsprechend der Gleichung 5.10 folgend angepasst. Zur Erstellung der Umwandlungskinetik muss, wie in Abbildung 5.18 a gezeigt, mittels Strahlensatz die Menge des umgewandelten Produktes in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt werden. Für unterschiedliche Spannungsaufbringungen ergeben sich Kurven wie Abbildung 5.18 b dargestellt. Für M_S wurden 331 °C, für $\alpha=0,03$ und für A bzw. B 0,15 °C/MPa gemessen.



- (a) Beispiel für die Anwendung des Strahlensatzes zur Ermittlung der Menge des umgewandelten Produktes als Funktion der Temperatur. Aus den ermittelten Daten werden die Kurven in (b) gebildet. (b) Umwandlungskinetik der Versuchsschmelze 2 nach dem Abschreckvorgang. Die Ermittlung der umgewandelten Martensitmenge erfolgte über Anwendung des Strahlensatzes aus der Dilatometerkurve.

Abbildung 5.18: Ermittlung der Umwandlungskinetik für die Modellierung.

5.6.2 Volumendehnung

Die Ermittlung der relativen Volumendehnung ε^V von Martensit in Austenit erfolgt nach Gleichung 5.13. Als volumetrische Dehnung wurde $\delta = 0,016602$ aus der Dilatometerkurve in Ab-

bildung 5.19, ermittelt.

$$\varepsilon^V = \frac{\delta}{3}\xi \quad (5.13)$$

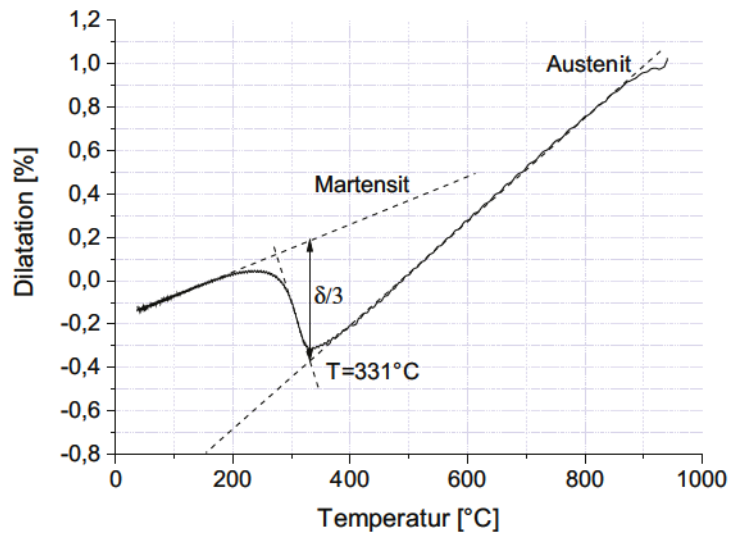


Abbildung 5.19: Ermittlung der Volumendehnung aus der Dilatometerkurve.

5.6.3 Umwandlungsplastizität – TRIP Dehnung

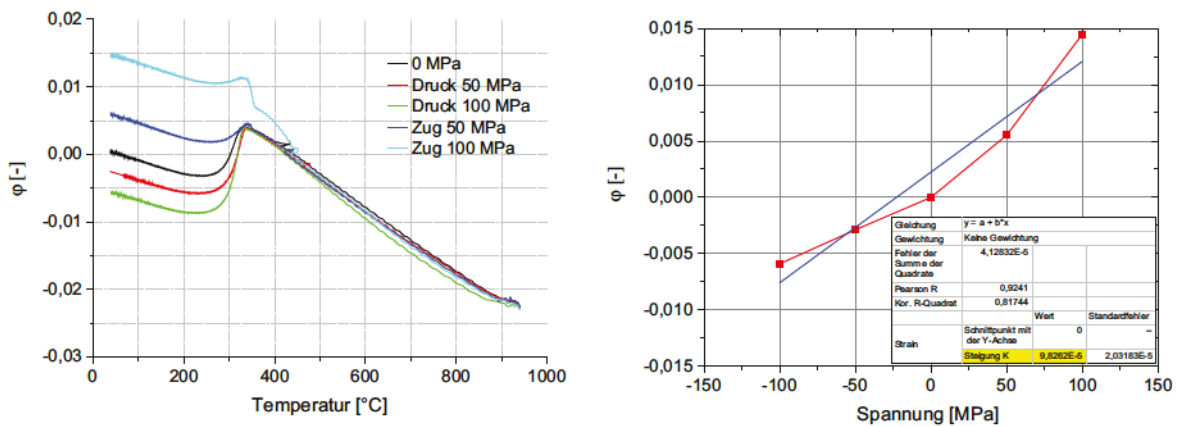
Um die Dehnungen auf Grund der Umwandlungsplastizität bestimmen zu können, ist es notwendig den sogenannten Greenwood–Johnson–Parameter K zu ermitteln. Die TRIP Dehnung folgt dem Spannungsdeviator S_{ij} und dem Zusammenhang aus Gleichung 5.14 [LD89]:

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^{TP} = 3K(1 - \xi)\dot{\xi}S_{ij}. \quad (5.14)$$

Aus Untersuchungen mit der Gleeble 3800 am Lehrstuhl für Umformtechnik wurde die Dilatation bei der Abkühlung mit $\lambda_{0,3}$ unter spannungsbeaufschlagten und spannungsfreien Bedingungen ermittelt. Hieraus konnte der Greenwood–Johnson–Parameter errechnet werden. Der sogenannte Greenwood–Johnson–Effekt beschreibt, wie der Volumenunterschied zweier nebeneinander vorkommender Phasen in der schwächeren Phase Spannungen induziert [HHR07]. Bei der Ermittlung wurden Dilatometerproben in die Versuchskammer der Gleeble 3800 eingespannt und nach der Austenitisierung bei 940 °C 5 Minuten bis auf Raumtemperatur nach der Abkühlbedingung $\lambda_{0,3}$ abgeschreckt.

Bei einer Temperatur $M_S + 50$ °C (bei Versuchsschmelze 2 360 °C) wird die jeweilige Spannung (50 bzw. 100 MPa Zug oder Druck) angelegt und die Änderung der Dilatation mit aufgezeichnet. Die aus Abbildung 5.20 a ermittelten Umformgrade der spannungsbeaufschlagten Umwandlungen aufgetragen über der Spannung ergeben den Kurvenverlauf in b, der durch eine Gerade

angenähert wird. Die Steigung K der Geraden entspricht dem Greenwood – Johnson – Parameter und beträgt $9,8262 \cdot 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$.



(a) Abkühlkurven nach Abschreckvorgang und (b) Die roten Punkte entsprechen dem jeweiligen Umformgrad nach der Spannungsaufbringung $+50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ über der M_S der VS2. Ermittelt wird der Umformgrad am Ende der Umwandlung, welcher in (b) zur Ermittlung des Greenwood – Johnson – Parameters aufgetragen wird.

Abbildung 5.20: Übersicht über die Ermittlung des Greenwood – Johnson – Parameters der Versuchsschmelze 2.

5.6.4 Restaustenitgehalte

Um den Einfluss des Restaustenitgehaltes bestimmen zu können, muss die Menge eines solchen abgeschätzt bzw. gemessen werden. Hierfür wurde die Methode der röntgenographischen Restaustenitbestimmung verwendet. Die Messungen der Proben erfolgte nach elektrochemischen Abtrag an der Schnittfläche von $500 \text{ } \mu\text{m}$ mit der Flächenvergleichsmethode. Es wurde ein Restaustenitgehalt von $4,9 \%$ ermittelt. Details zum Röntgendiffraktometer und der Auswertung sind in Anhang 5.4.5 beschrieben.

5.6.5 Mechanische Kennwerte

Für die Simulation wurde ein E – Modul von $E = 210 \text{ GPa}$ und eine Querkontraktionszahl $\nu = 0,3$ angenommen. Zusätzlich wurde aus dem gemessenen Spannungs – Dehnungsdiagramm für karbidfreien Bainit eine Fließkurve nach der Form

$$k_f = 900 + 2500 \cdot \varphi^{0,41} \tag{5.15}$$

für den Bereich $\varphi \leq 0,05$ gefittet [Kai15].

5.6.6 Verwendete Geometrie

Für die Modellerstellung wurde als Geometrie ein marktüblicher Dichtsitz mit Verschraubung angenommen.

5.6.7 Ergebnisse aus der Berechnung und Diskussion

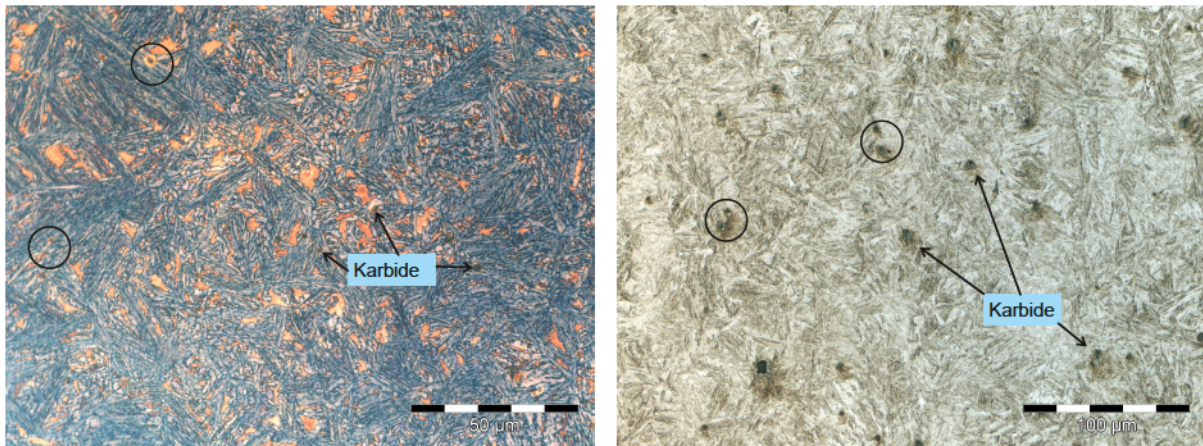
Als Grenzbedingung für den modellierten Prozess wird das Gewinde so lange verschraubt, bis im Dichtsitz eine Flächenpressung von 1700 MPa auftritt. Die zuvor beschriebene Kinetik führt bei Raumtemperatur zur vollständigen Umwandlung des Restaustenits der angenommenen chemischen Zusammensetzung. Durch Anreicherung des Austenits mit Kohlenstoff bei der Umwandlung kann es zu einer Absenkung der M_S unter Raumtemperatur kommen. Um diesen Einfluss abbilden zu können, wurde M_S bei 100, 50 und 0 °C variiert. Zusätzlich zu den 5 % Restaustenit wurde ein erhöhter Restaustenitgehalt von 15 % bei den variierenden M_S -Temperaturen simuliert.

Die Ergebnisse der Simulation zeigen, dass es zu einer weitgehend vollständigen Umwandlung an den beanspruchten Flächen kommt. Je weiter die M_S -Temperatur abgesenkt wird, um so geringer wird der Anteil der vollständig umgewandelten Bereiche.

5.7 Mikrostrukturanalyse der Versuchsschmelzen

5.7.1 Gefügecharakterisierung der Versuchsschmelze 1

Das ZTU-Diagramm der Versuchsschmelze 1 verspricht eine gute Möglichkeit, um (karbidfreien) Bainit einzustellen. Auf Grund der lichtmikroskopischen Untersuchungen musste in den verschiedenen Wärmebehandlungen ein sehr karbidreiches Gefüge mit groben Ausscheidungen festgestellt werden. Auf den ersten Blick muss hier die Legierungskonzeption mit 2,5 % Kohlenstoff, 1,3 % Chrom und 2,0 % Mangan kritisch hinterfragt werden. Aus den Zugversuchen konnte kein Ergebnis erzielt werden, da die Proben sehr sprödes Verhalten zeigten. Es konnten hier auf Grund von massiv auftretenden Materialfehlern und Rissen keine Messdaten bei den Zugversuchen aufgenommen werden. Abbildung 5.21 zeigt zwei Schlibfbilder der Versuchsschmelze 1. In Abbildung 5.21 a ist eine 20 Minuten isotherm gehaltene Probe bei 410 °C mit LePera-Ätzung dargestellt. Abbildung 5.21 b zeigt eine Probe mit Nital-Ätzung nach exponentieller Abkühlung $\lambda=1,5$. In beiden Darstellungen sind weit verstreute Karbide zu sehen. Zugehörige TEM-Untersuchungen bestätigten die grobe Karbidbildung innerhalb des Gefüges. Nähere Betrachtungen führten zu dem Ergebnis, dass der Mangangehalt mit knapp 2 % zu hoch bemessen sein könnte. Zusätzlich wurde festgestellt, dass das Ausgangsmaterial aus dem die Proben gefertigt wurden rissig war, was auf Fehler bei der Herstellung zurück schließen lässt. Allgemein wurden grobe Ausscheidungen und ein inhomogenes Gefüge über die unterschiedlichen Wärmebehandlungen deutlich. Die Präparation der Flächen war auf Grund der hohen Härte und der extremen Sprödigkeit kaum möglich.



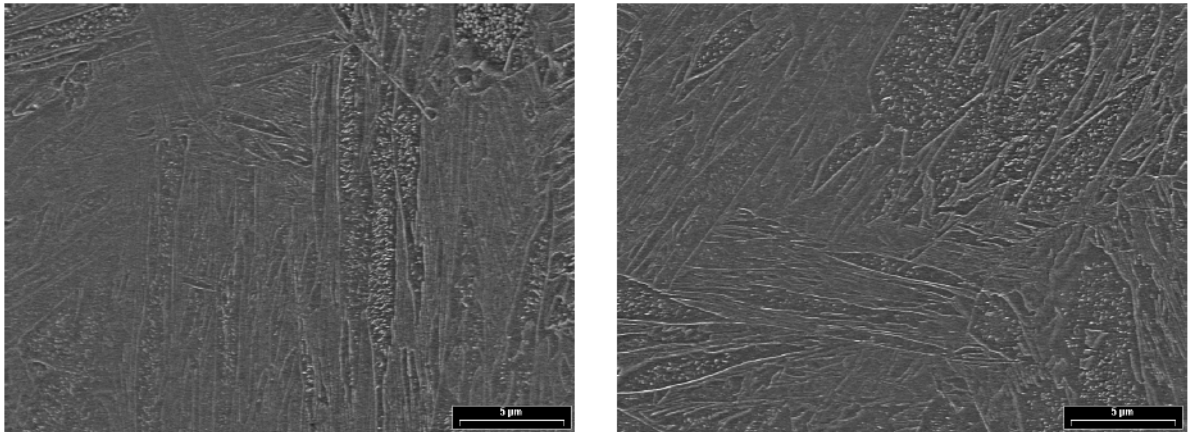
(a) LePera-Ätzung der Versuchsschmelze 1 nach isothermer Wärmebehandlung bei 410 °C 20 Minuten mit hervorgehobenen Karbiden. (b) Nital-Ätzung der Versuchsschmelze 1 nach kontinuierlicher Abkühlung $\lambda=1,5$ mit hervorgehobenen ausgeschiedenen Karbiden.

Abbildung 5.21: Gefügebilder der Versuchsschmelze 1 mit groben Karbiden.

5.7.2 Gefügecharakterisierung der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 mittels Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

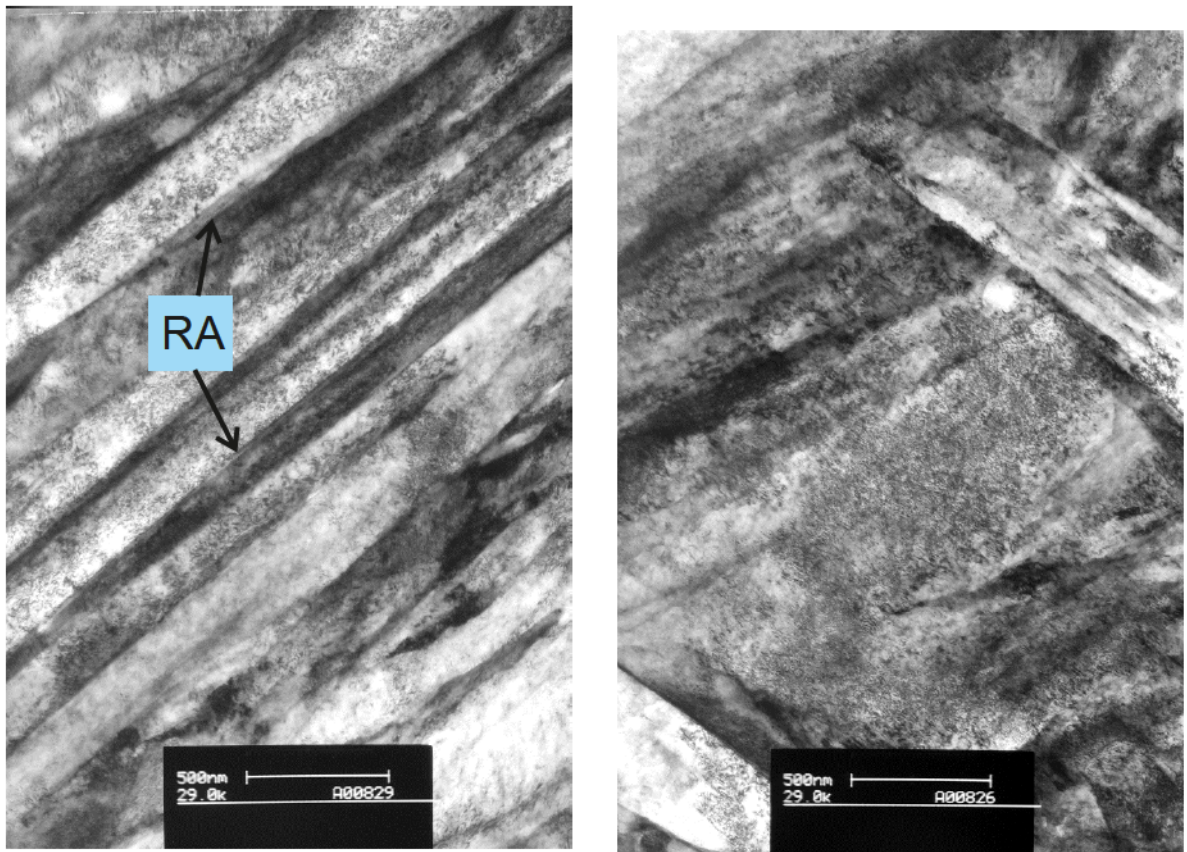
Zur genaueren Betrachtung mittels TEM wurden bei der Versuchsschmelzen 2 die as-quenched-Zustände, die *kontinuierliche Abkühlung* bei $\lambda=2$ und die Q&P-Gefüge herangezogen. Auf Grund des ursprünglich bevorzugten Legierungskonzeptes wurde das Hauptaugenmerk auf die Versuchsschmelze 2 gelegt und zusätzlich Vergleichsuntersuchungen der Schmelzen 3 und 4 durchgeführt. Alle Gefüge wurden mittels Sekundärelektronenaufnahmen (SE), TEM Hellfeld-, bzw. Dunkelfeld Abbildungen, HAADF-Bilder (High-Angle Annular Dark Field) und vereinzelt auch Elektronenbeugung untersucht.

Versuchsschmelze 2 weist einen Kohlenstoff-Gehalt von 0,26 %, Silizium-Gehalt von 1,0 % und einen Chrom-Anteil von 1,0 % auf. Der as-quenched Zustand der VS2 zeigt im SE-Bild 5.22 a viele glatte Flächen mit Nadelstruktur, wobei einige Nadeln Ausscheidungen aufweisen. Aus der HAADF-Aufnahme wird ersichtlich, dass diese Ausscheidungen kreuzweise vorliegen, was auf angelassenen Martensit rückschließen lässt. Bei hoher Auflösung mit dem TEM in Abbildung 5.23 a werden hellgraue Bereiche an den Lattengrenzen sichtbar, die mittels Beugungsbild als RA identifiziert werden konnten. Abbildung 5.23 b zeigt eine typische Martensitlatte mit hoher Versetzungsdichte. Generell kann für den Zustand VS2 as-quenched überwiegend Martensit mit RA an manchen Latten festgehalten werden. Mittels Röntgendiffraktometer wurde ein RA-Gehalt von 4,9 % festgestellt.



- (a) SE-Bild der Versuchsschmelze 2 as-quenched (b) VS4 zeigt mehr Ausscheidungen als VS2, wobei diese vor allem in 2 Orientierungsrichtungen vorliegen.
weist eine feinere nadelige Struktur im Vergleich zu VS4 auf.

Abbildung 5.22: SE-Bilder der Versuchsschmelze 2 und 4 as-quenched.

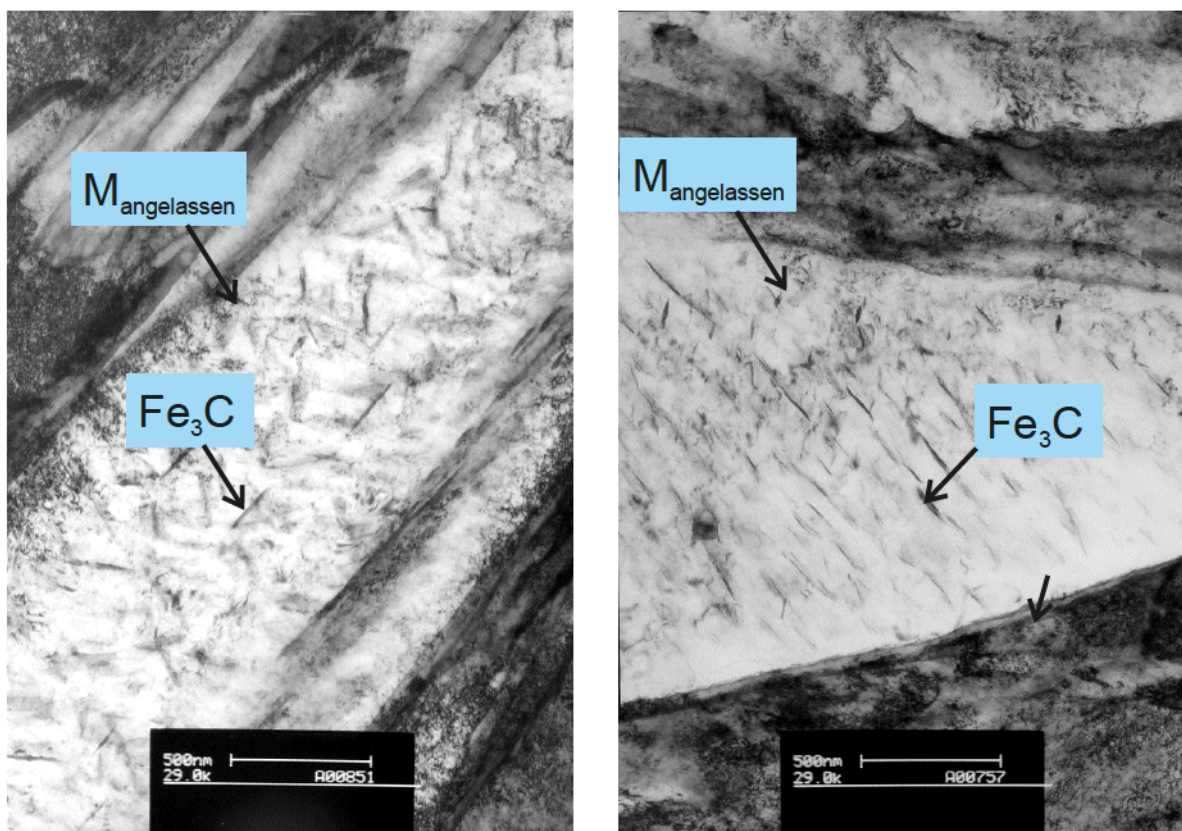


- (a) Hellgrauer Bereich an der Lattengrenze kann durch das Beugungsbild als RA identifiziert werden. (b) Zentral im Bild eine typische Martensit-Latte mit hoher Versetzungsdichte zu erkennen.

Abbildung 5.23: TEM-Bilder der Versuchsschmelze 2 as-quenched.

Im direkten Vergleich hierzu wirkt der VS4 as-quenched-Zustand gröber. Es kann eine Struktur mit Ausscheidungen in zwei Orientierungsrichtungen bei den SE-Bildern, Abbildung 5.22 b,

festgestellt werden. Hier muss natürlich die etwas höhere Austenitisierungstemperatur berücksichtigt werden. Die Bestimmung der Austenitkorngröße, in Abbildung 5.17 dargestellt, weist hier auf eine Ausgangskorngröße von durchschnittlich etwa 8 μm hin, was etwas doppelt so groß ist wie bei der VS2. VS4 zeichnet sich durch einen leicht gesenkten Kohlenstoff-Gehalt (0,21 %) und einen etwas höheren Chrom-Gehalt (1,3 %) gegenüber der VS2 aus. Das Chrom kann bis knapp 3 % in Zementit eindiffundieren und so einen maßgeblichen Beitrag zur Vergrößerung beitragen. Auch die TEM Aufnahmen in Abbildung 5.24 a und b weisen wie bei VS2 auf Martensit und angelassenen Martensit im Gefüge hin. Typisch hierfür sind die Karbide, die in verschiedenen Orientierungsrichtungen (gekreuzt) innerhalb der Latte ausgeschieden vorliegen. An den Lattengrenzen ist mehr RA sichtbar. Für die gesamte Probe VS4 as-quenched gilt, dass als Grundphase Martensit vorliegt und zusätzlich mehr angelassener Martensit und gröbere Ausscheidungen auftreten als bei VS2 as-quenched.



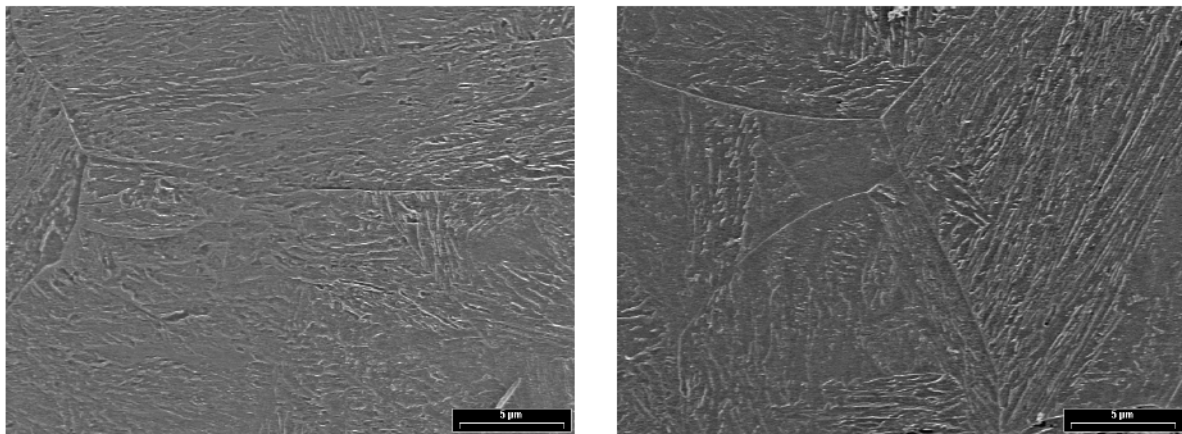
- (a) Karbide in drei Orientierungssystemen (typisch für den angelassenen Martensit) im Latteninneren, RA an den Lattengrenzen. Das Bild ist repräsentativ für die ganze Probe.
- (b) Lattengrenze hellgrau weist auf RA hin, zusätzlich sind gekreuzte Ausscheidungen erkennbar. Der Farbunterschied der Latten entsteht auf Grund der Orientierungslage.

Abbildung 5.24: TEM-Bilder der Versuchsschmelze 4 as-quenched.

Eine nähere Untersuchung der Proben mit kontinuierlicher Abkühlung nach $\lambda=2$ bei VS2 und VS4 brachte in beiden Fällen karbidfreien Bainit zum Vorschein. Diese Abkühlzeit wurde auf Grund der angegebenen Werte aus der Literatur gewählt, wo Berechnungen zur freien und unbeeinflussten Abkühlung von Stahlrohren im Bereich zwischen 8 und 24 mm Wandstärke angestellt

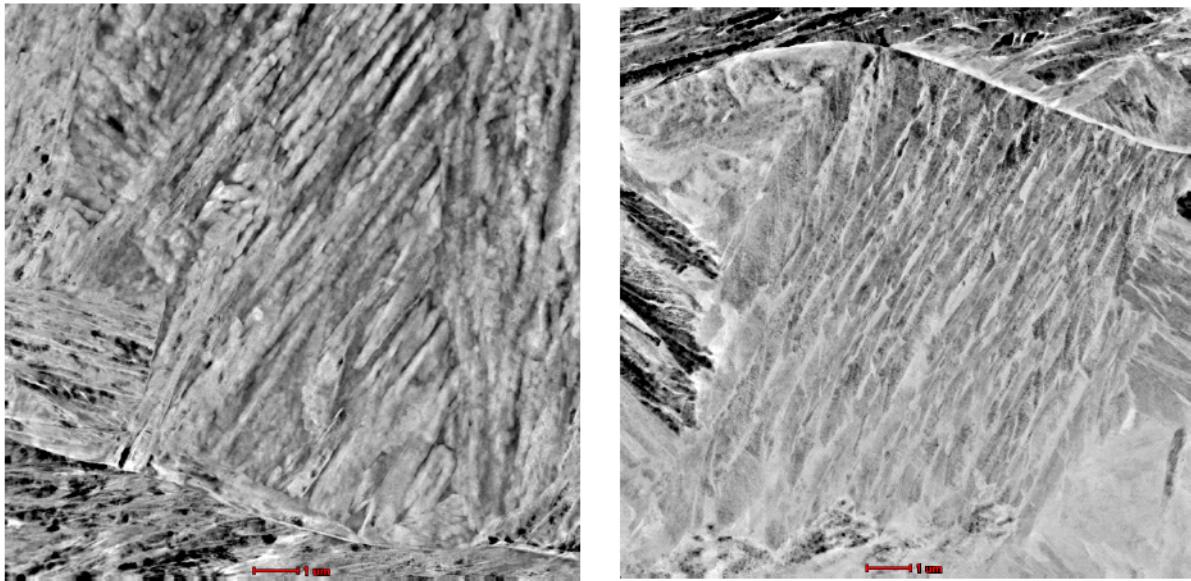
wurden [GPB09a]. Im Klassifizierungssystem nach Zajac [Zaj05] kann hier degenerierter Bainit angenommen werden. Im Vergleich der SE-Bilder, Abbildung 5.25, sind bei VS2 in a sehr feine paketierte Latten erkennbar, was auch auf Martensitnadeln hindeuten könnte. Vereinzelt können Ausscheidungen wahrgenommen werden. VS4 in Abbildung 5.25 b wirkt, wie schon bei den as-quenched Zuständen, etwas gröber, was auch durch die Kerbschlag und Härtewerte, siehe B.3 und B.5, die etwas weicher und zäheres Gefüge zeigen, unterstützt wird. Hier ist mittig im Bild Plattenmartensit zu erkennen.

Die HAADF-Abbildungen 5.26 bestätigen die Annahmen der SE-Bilder. VS2 scheint eine sehr feine Lattenstruktur aufzuweisen, wohingegen bei VS4 typische fedrige gerichtete Nadeln auf oberen Bainit hindeuten. Hier sei nochmals auf die Austenitkorngrößenvermessung in Abbildung 5.17 verwiesen, wo bei VS4 ein etwa doppelt so großes Austenitkorn festgestellt wurde. Die TEM-Analysen geben schlussendlich die Klarheit über karbidfreien Bainit in beiden Schmelzen. Abbildung 5.27 zeigt klassischen oberen Bainit mit Restaustenit entlang der Lattengrenze. Es sind keine Karbide festzustellen. Auch das zugehörige Beugungsbild in Abbildung 5.27 b zu sehen, bestätigt den RA entlang der Lattengrenze. Mit Röntgendiffraktometrie konnte ein RA-Gehalt von 11,0 % gemessen werden. VS4 in Abbildung 5.28 a zeigt ebenfalls den typischen oberen Bainit mit hoher Versetzungsdichte und RA an den Lattengrenzen. Hier kann festgestellt werden, dass keine Karbide zwischen den Latten liegen. Auch Abbildung 5.28 b zeigt die selbe Charakteristik. Die RA-Bestimmung mittels Röntgendiffraktometer ergab einen Anteil von 13,5 %. Bei beiden Schmelzen kann überwiegend karbidfreier Bainit im Gefüge der kontinuierlichen Abkühlung nach $\lambda=2$ festgestellt werden. Die Untersuchungen haben mehrfach und wiederholt Stellen gezeigt, wo das interpretierte Ergebnis nachgewiesen und bestätigt werden konnte. Dennoch muss festgehalten werden, dass es nicht auszuschließen ist, dass über den gesamten Probenquerschnitt auch weitere Gefügemodifikationen auftreten können, wie durch das SE-Bild 5.25 a und b zum Teil beschrieben wurden.



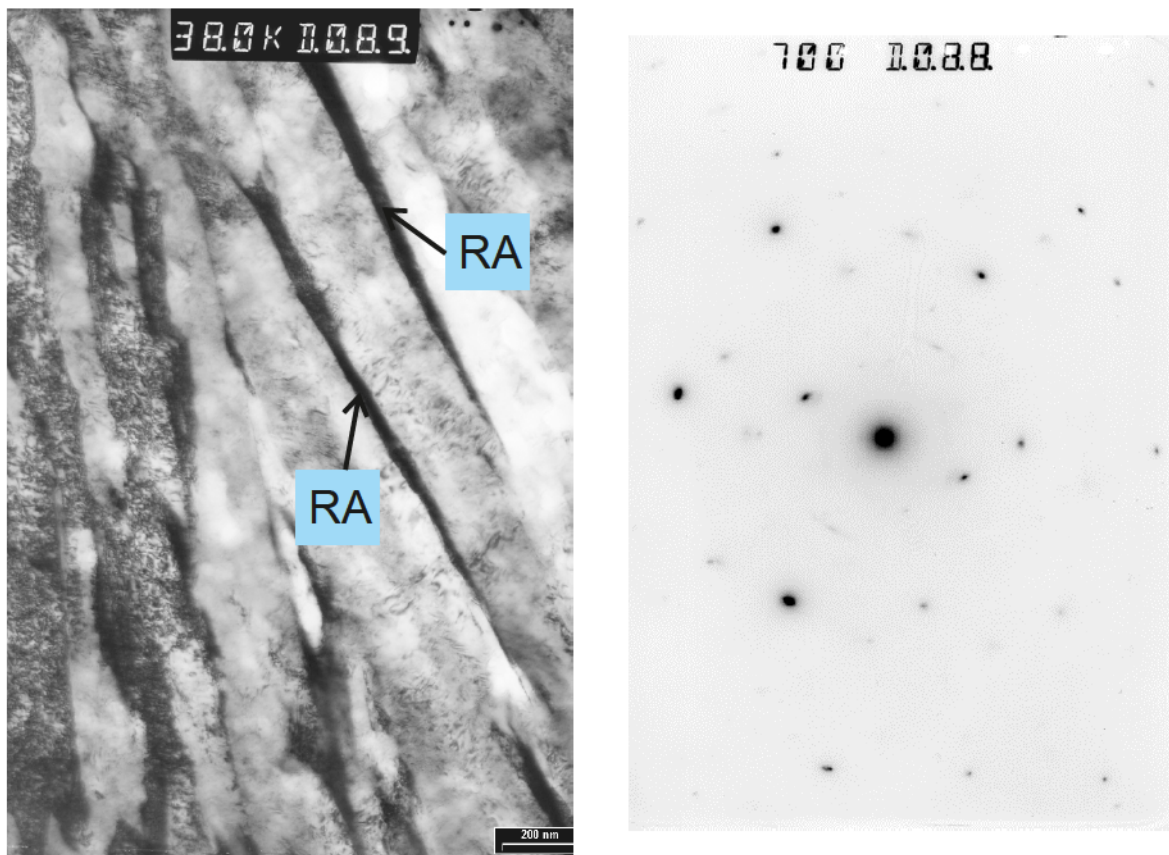
(a) VS2 zeigt sehr schmale paketierte Latten mit einzelnen Ausscheidungen. (b) VS4 erweckt einen gröberen Eindruck als VS2. Struktur mittig deutet auf Plattenmartensit hin.

Abbildung 5.25: SE-Bilder der Versuchsschmelzen 2 und 4 $\lambda=2$.



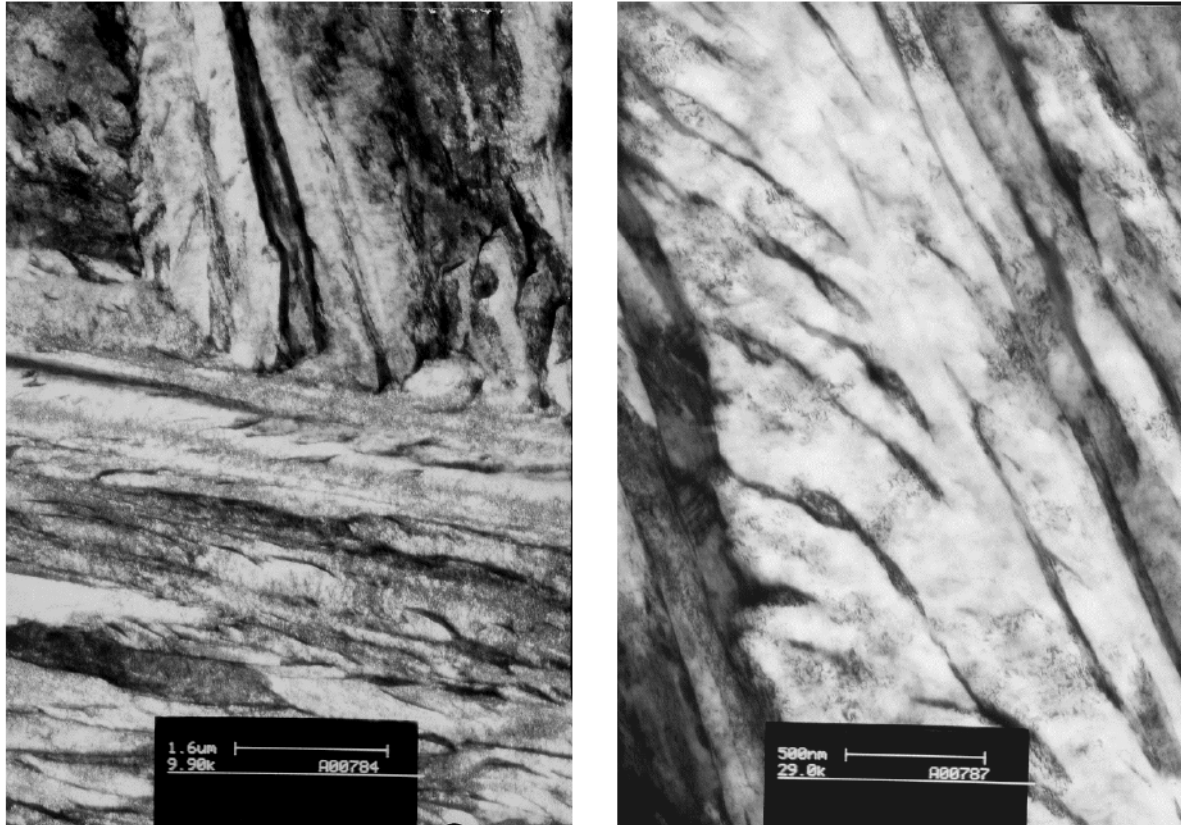
(a) VS2 $\lambda=2$: sehr feine gerichtete Lattenstrukturen (b) VS4 $\lambda=2$: gerichtete fedrige Nadeln – typische Bainitlatten.

Abbildung 5.26: HAADF – Bilder der Versuchsschmelze 2 und 4 nach kontinuierlicher Abkühlung $\lambda=2$.



(a) TEM – Bild: Klassischer oberer Bainit mit RA an Lattengrenzen und hoher Versetzungsdichte. (b) Beugungsbild zu (a) bestätigt den RA entlang der Lattengrenze.

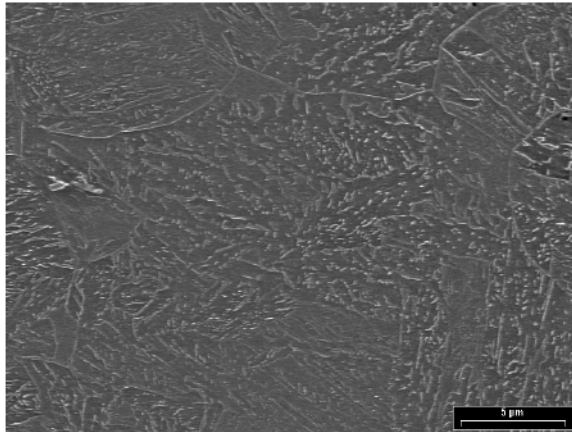
Abbildung 5.27: Gefüge – Analyse der Versuchsschmelze 2 $\lambda=2$.



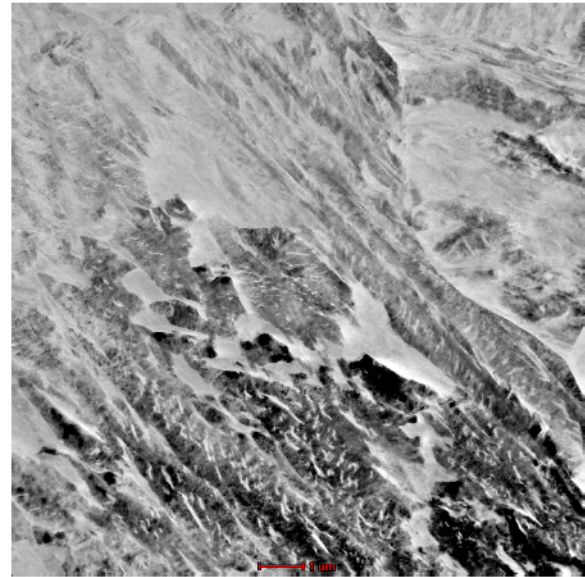
(a) Typischer oberer Bainit mit hoher Versetzungs- (b) Obere Bainit-Nadel mit hoher Versetzungs-
dichte und RA an den Grenzen. dichte und RA an den Lattengrenzen.

Abbildung 5.28: TEM-Analyse der Versuchsschmelze 4 $\lambda=2$.

Bei der VS3 wurde die etwas längere kontinuierliche Abkühlung $\lambda=3$ den elektronenmikroskopischen Untersuchungen unterzogen. VS3 unterscheidet sich von der VS2 maßgeblich durch den reduzierten Silizium-Gehalt bei 0,5 % im Gegensatz zu 1,0 %. Es zeigt sich in der SE-Abbildung 5.29 a ein Gemisch an kleinen Martensit-Bereichen und kurzen Latten. Die Größe der Körner scheint im Vergleich zu allen anderen untersuchten Proben kleiner, was auf die geringere Austenitierungstemperatur zurückführbar sein kann und durch die planimetrische Bestimmung der Austenitkorngröße mit 2 μm in Abbildung 5.17 bestätigt wird. Bei sehr kleinen Austenitkorngrößen von wenigen μm bildet der Bainit nur sehr kleine Plättchen, die das Korn überkreuzen. Die Umwandlung startet früher, läuft aber verzögert ab. Näheres hierzu wurde in Kapitel 2.3.12 beschrieben. Die HAADF-Abbildung 5.29 b bestätigt die Annahme, wo Martensit, unterer und oberer Bainit festzustellen sind. Durch weitere Bilder konnten auch oberer Bainit mit RA Bereichen identifiziert werden.



(a) SE-Abbildung mit kleinen Martensit-Bereichen und kurzen Latten.

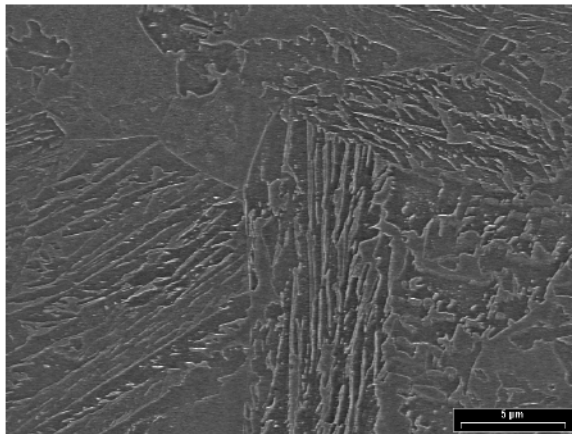


(b) HAADF-Bild zeigt eine Mischung aus unterem Bainit, oberem Bainit und Martensit.

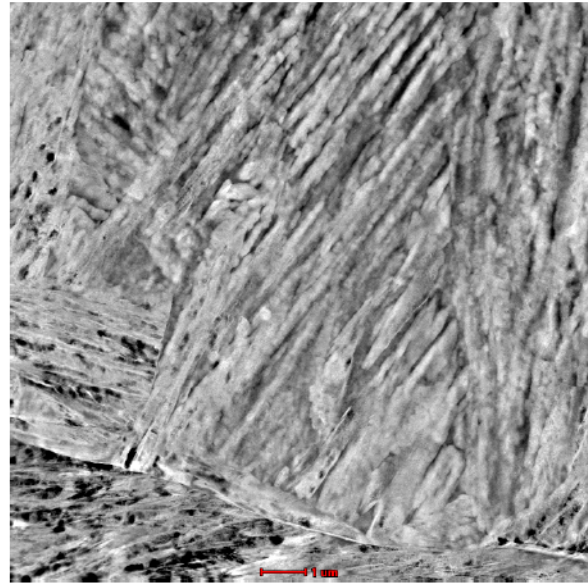
Abbildung 5.29: SE und HAADF-Bilder der Versuchsschmelze 3 $\lambda=3$.

Eine besondere Aufmerksamkeit wurde den Untersuchungen der Q&P-Gefüge geschenkt. Die Wärmebehandlungen wurden im Bereich des oberen Bainits mit 440 °C und des unteren Bainits mit 400 °C durchgeführt. Die Zieltemperatur bei beiden Wärmebehandlungen für das Abschrecken war 50 °C unter der gemessenen M_S -Temperatur bei 315 °C, wo die Proben vor dem erneuten Aufheizen 5 Sekunden lang gehalten wurden. Das Gefüge des unteren Bainits zeigt in den SE-Aufnahmen einerseits fedrige Nadeln, die als oberer Bainit interpretiert werden können (Abbildung 5.30 a), andererseits zusätzlich große glatte Blockbereiche in den HAADF-Bildern (Abbildung 5.30 b), die als Martensit zu deuten sind. Die TEM-Abbildungen 5.31 a und b bestätigen die Annahmen. Es werden Bereiche mit hoher Versetzungsdichte sichtbar, die auf Martensit hindeuten und Nadeln mit Subeinheiten und dünnen RA-Filmen entlang der Latten, Abbildung 5.31 a. Noch höher aufgelöst in Abbildung 5.31 b kommen Martensitbereiche mit Mikrozwillingen zum Vorschein. Diese Gefügezusammensetzung lässt auf ein klassisches TRIP-Gefüge rückschließen.

Das Q&P-Gefüge mit Bainitisierung im Bereich des unteren Bainits bei 400 °C weist in Abbildung 5.32 a deutlichere Blockbereiche als bei der zuvor besprochenen Haltetemperatur auf. Zusätzlich ist oberer Bainit zu erkennen. Das TEM-Bild in Abbildung 5.32 b zeigt unteren Bainit und Pakete an oberem Bainit. Es kann also auch hier auf ein Mischgefüge rückgeschlossen werden, dass typisch für die Haltetemperatur mehr unteren Bainit aufweist.

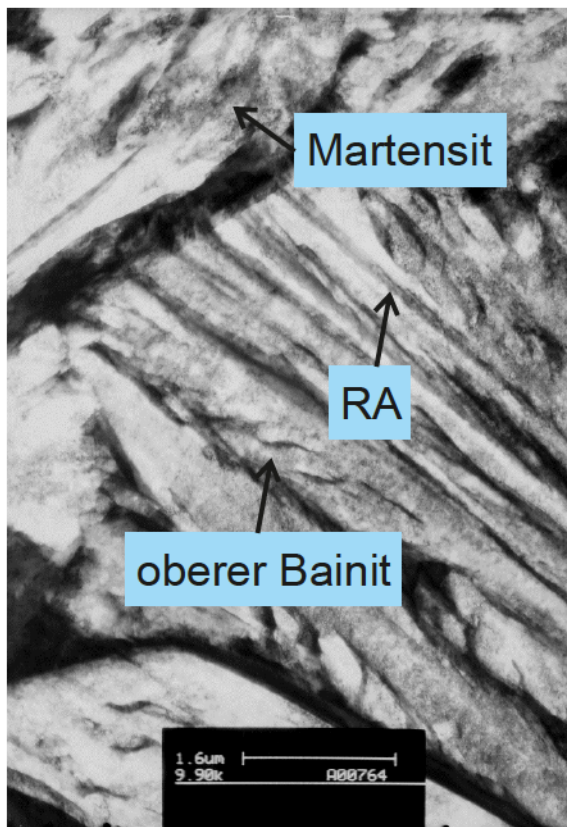


(a) SE-Abbildung zeigt fedrige Nadeln die auf oberen Bainit hindeuten.

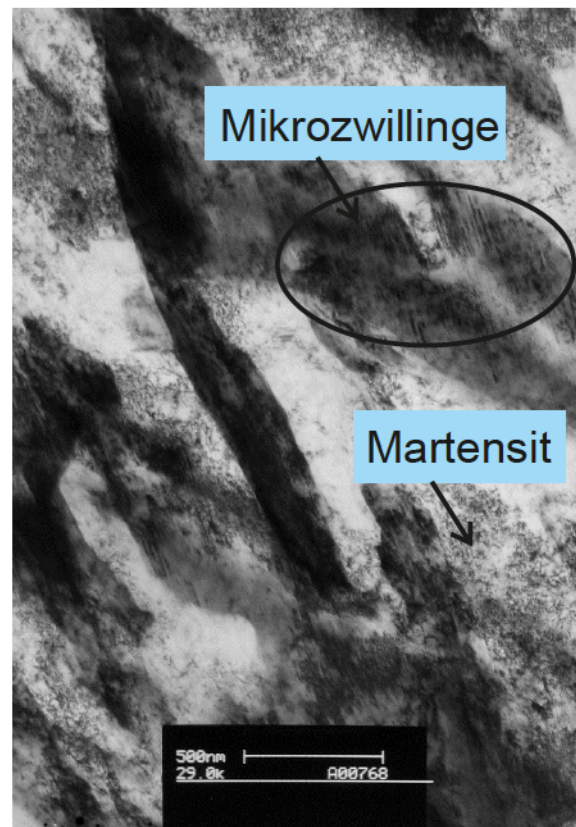


(b) HAADF-Bild zeigt Martensit (helle große Bereiche) und oberen Bainit.

Abbildung 5.30: SE und HAADF-Bilder der VS2 Q&P 440°C.

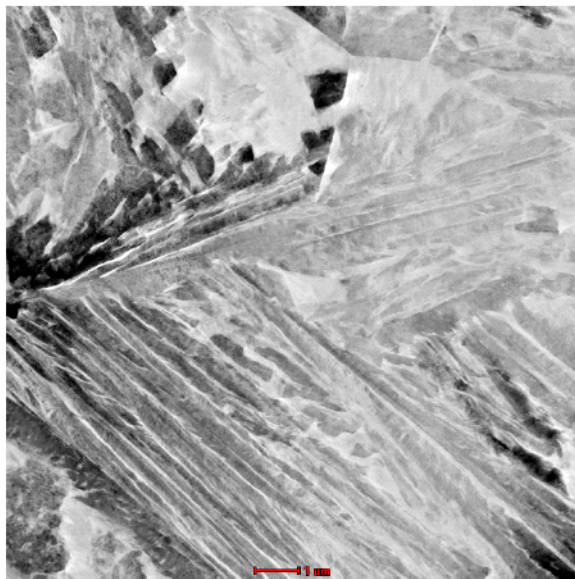


(a) Martensit mit hoher Versetzungsdichte und oberer Bainit (Subeinheiten) mit RA-Filmen.

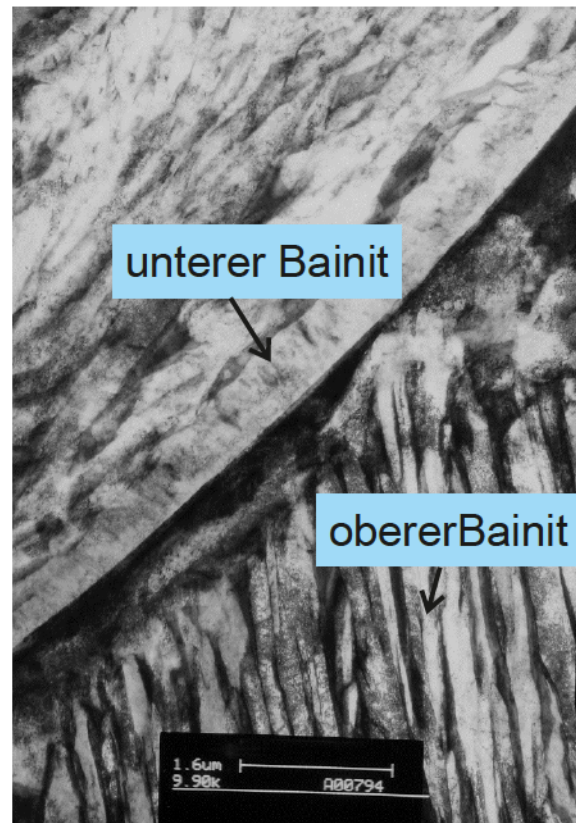


(b) Größere, martensitischen Bereiche in dunkelgrau erkennbar, stellenweise treten Mikrozwillinge auf.

Abbildung 5.31: TEM-Bilder der VS2 Q&P 440°C. Analyse deutet auf ein klassisches TRIP Gefüge hin.



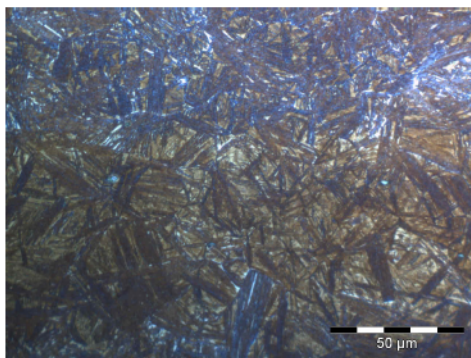
(a) Glatte Blöcke zeigen Martensit, fedrige Nadeln oberen Bainit.



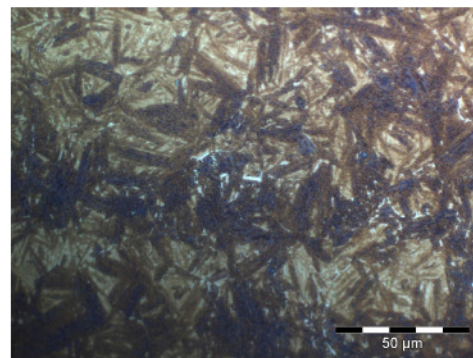
(b) Unterer Bainit quer durch das Bild von links unten nach rechts oben. Feine paketierte Nadeln auf Lattengrenze zu gerichtet oberer Bainit.

Abbildung 5.32: HAADF- und TEM-Bild der VS2 Q&P 400°C.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass mit den as-quenched-Gefügen weitestgehend Martensit in den Gefügen erzielt werden konnte, jedoch deutliche Anteile an RA vorliegen. Durch die Abkühlungen mit $\lambda=2$ konnte bei der VS2 und 4 ein karbidfreies Gefüge erzeugt werden. Auf Grund des verminderten Silizium-Gehaltes und dem Vergleich mit der $\lambda=3$ Route kann dieses Gefüge bei der VS3 nicht zwingend angenommen werden.



(a) Versuchsschmelze 2



(b) Versuchsschmelze 3

Abbildung 5.33: Gefügebilder mit LePera-Ätzung der kontinuierlichen Abkühlung nach $\lambda=2$ der Versuchsschmelzen 2 und 3 im Vergleich.

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen in Abbildung 5.33 mit LePera Ätzung geben hier auch keinen deutlichen Aufschluss. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen haben weiters gezeigt, dass bei dem Legierungskonzept der VS2 durch die Q&P – Wärmebehandlung ein TRIP Gefüge erzeugt werden kann. In Tabelle 5.2 sind die Beschreibungen der zuvor diskutierten Gefüge zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 5.2: Übersicht der untersuchten Gefüge mittels TEM.

Schmelze	Wärmebehandlung	Interpretation
VS2	as-quenched	überwiegend Martensit mit RA an manchen Latten
VS4	as-quenched	Grundphase Martensit, mit angelassenem Martensit
VS2	$\lambda=2$	Klassischer oberer Bainit mit RA an Lattengrenzen, Karbidfreier Bainit
VS4	$\lambda=2$	Typisch oberer Bainit mit hoher Versetzungsdichte und mit RA an den Grenzen, Karbidfreier Bainit
VS3	$\lambda=3$	Kleine Martensit – Bereiche, kürzere Latten, unterer und oberer Bainit, stellenweise RA
VS2	Q&P 440°C 10 Min	Klassisches TRIP – Gefüge, Martensitbereiche, oberer Bainit, dünne RA Bereiche an den Nadeln
VS2	Q&P 400°C 10 Min	Große Martensitblock – Bereiche, viel unterer Bainit, einzelnen paketierte Bereiche oberer Bainit

Selbstanlasseffekt bei Martensit

Es erscheint im ersten Moment verwunderlich, dass angelassene Martensitlamellen bei den abgeschreckten Gefügeständen in den elektronenmikroskopischen Untersuchungen aufscheinen. Durch den Umklappvorgang bleiben die Kohlenstoffatome in den Martensitnadeln zwangsgelöst und können bei ausreichender Unterkühlung und Abschreckgeschwindigkeit nicht diffundieren. Besonders bei Stählen mit bis zu 0,2 Gew.% Kohlenstoff und somit Martensit – Start – Temperaturen zwischen 200 und 400 °C, kann ein Selbstanlasseffekt beobachtet werden [SCK⁺07]. Durch das Spannungsfeld um Versetzungen herum entstehen interstitielle Gitterplätze mit einem geringeren Energieniveau als diejenigen im ungestörten Gitter. Während des Auto – Tempering (Selbstanlassen) diffundiert der Kohlenstoff begünstigt durch höhere Temperaturen, die bei Stählen mit hoher Martensit – Start – Temperatur naturgemäß vorliegt, bevorzugt zu diesen Gitterplätzen gemäß den Gleichungen 5.16 und 5.17.

$$x = \sqrt{4 \cdot D \cdot t} \quad (5.16)$$

$$D = D_0 \cdot \exp \left(-\frac{Q}{R \cdot T} \right) \quad (5.17)$$

$$D_0 \approx \alpha_0^2 \cdot N \cdot \omega \quad (5.18)$$

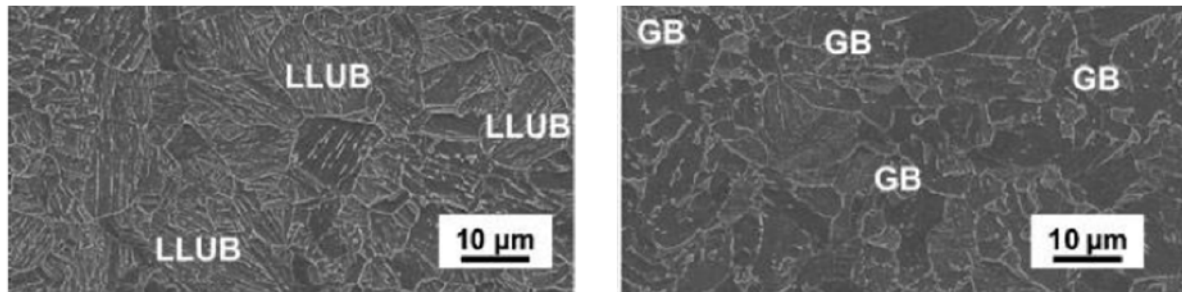
In Gleichung 5.16 bezeichnet x den Weg welchen der Kohlenstoff bei der Diffusion zurücklegt, t die Zeit die dafür zur Verfügung steht. Gleichung 5.17 nach dem Arrhenius-Gesetz zeigt den Zusammenhang aus Diffusionskonstante D_0 , der Aktivierungsenergie Q [$J \cdot mol^{-1}$], der Gaskonstante R [$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$] und der absoluten Temperatur T [K]. Die Konstante D_0 lässt sich wie in Gleichung 5.18 gezeigt, aus Atomabstand α_0 [m], dem Anteil N [-] der vakanten Gitterplätze und der Sprungfrequenz ω [Hz] bestimmen. Für Kohlenstoff in Austenit beträgt $Q = 141,5$ [$kJ \cdot mol^{-1}$] und $D_0 = 0,21$ [$cm^2 \cdot s^{-1}$], in Ferrit $Q = 75,8$ [$kJ \cdot mol^{-1}$] und $D_0 = 0,0079$ [$cm^2 \cdot s^{-1}$] [Buc02].

Neben Kohlenstoffanreicherung können beim Selbstanlassen grundsätzlich auch Karbidausscheidung beobachtet werden [Tho13]. Oben beschrieben Effekte konnten mittels Atomsondenuntersuchungen nachgewiesen werden [SCP15], welche auf die Bildaufnahmen und Interpretation umlegbar sind und diese bestätigen. Nach Entstehung der ersten Martensitlamellen im Gefüge erfolgt während der weiteren Martensitbildung durch die noch relativ hohe Temperatur Kohlenstoffdiffusion. Je höher die M_S ist, umso größer ist der Anteil der selbstangelassenen Bereiche, da der Kohlenstoff längere Diffusionswege zurücklegen kann. Ist die Martensit-End-Temperatur noch relativ hoch, so kann die Diffusion bis zum Ende der Martensitbildung stattfinden [SCP15]. Selbstanlassen kann sich positiv auf die mechanischen Eigenschaften von Martensit auswirken, da es zu einer breiteren Verteilung der Nanohärte kommt und die Gitterverzerrung vermindert ist. Dadurch ist das Umformvermögen der selbstangelassenen Bereiche gegenüber den nicht-angelassenen Martensit-Bereichen gesteigert [SCP15]. Auto-Tempering (Selbstanlassen) kann durch Legieren von Seltenerdenmetallen und durch Steigerung der Abschreckgeschwindigkeit minimiert bzw. unterdrückt werden [SCP15].

5.7.3 Gefügecharakterisierung der kontinuierlichen Abkühlungen der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8

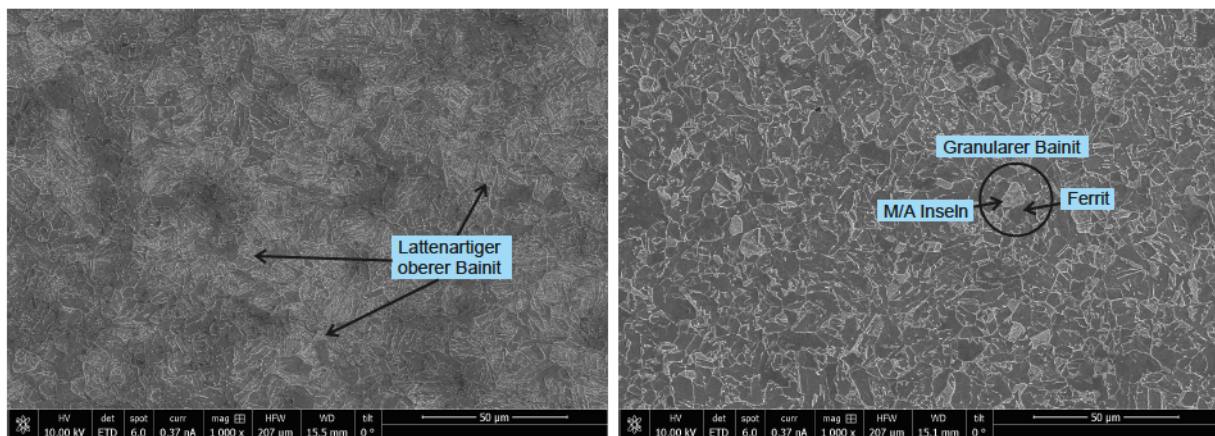
Mittels hochauflösendem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) am Department für Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität wurden die Gefüge der Wärmebehandlungen nach exponentieller und linearer Abkühlung näher untersucht und verglichen. Wie bereits besprochen, formt sich Bainit durch kontrollierte Abkühlung anders aus als durch isothermes Halten [Zaj05][BS90][Bha01]. Die Abbildungen 5.34 a und b zeigen die Charakterisierung des Gefüges eines mikrolegierten C-Mn-B Stahls bei Abkühlung -9 und -3 °C/s mittels Gleeble, der in der Literatur diskutiert wurde und dem die Versuchsschmelze 7 nachempfunden ist [CRH⁺12][HRUK11]. Zum Vergleich sind in den Abbildungen 5.35 a und b die REM-Bilder der VS7 dargestellt. Bei der schnellen linearen Abkühlung kann vornehmlich *Lath-Like-Upper-Bainite*, also lattenartige Struktur, die dem oberen Bainit zuzuordnen ist nachgewiesen werden. In der Einteilung nach Zajac [Zaj05] entspricht dies der typischen Struktur für niedrig legierte Stähle mit Kohlenstoffgehalt unter 0,2 % (Niedrig-Kohlenstoffstahl). Mit Verringerung der Abkühlrate auf -3 °C/s wird die Gefügestruktur zunehmend granular. Hier sind daher Ferritplatten (bainitischer Ferrit) und Inseln aus Martensit bzw. Restaustenit zu entdecken. Die Analysen entsprechen jener der Schmelze aus der Literatur. Da die Angaben aus der Literatur aus Wärmebehandlungen mittels Gleeble stammen, wurden die linearen Abkühlungen für die

Untersuchungen mit REM bei den vorliegenden Analysen aller vier Schmelzen mit der Gleeble 3800 am Lehrstuhl für Umformtechnik der Montanuniversität durchgeführt. Die exponentiellen Abkühlungen der Schmelzen 5–8 wurden mittels Dilatometer am Department für Metallkunde und Werkstoffprüfung durchgeführt. Als Proben dienten in allen Fällen Kerbschlagbiegeproben mit dem Querschnitt $10 \cdot 10 \text{ mm}$ ohne Kerbe.



(a) REM Aufnahmen C–Mn–B Stahl mit Abkühlrate $-9 \text{ }^\circ\text{C/s}$ [CRH⁺12]. (b) REM Aufnahmen C–Mn–B Stahl mit Abkühlrate $-3 \text{ }^\circ\text{C/s}$ [CRH⁺12].

Abbildung 5.34: REM Aufnahmen des Gefüges einer mikrolegierten C–Mn–B Schmelze aus der Literatur.

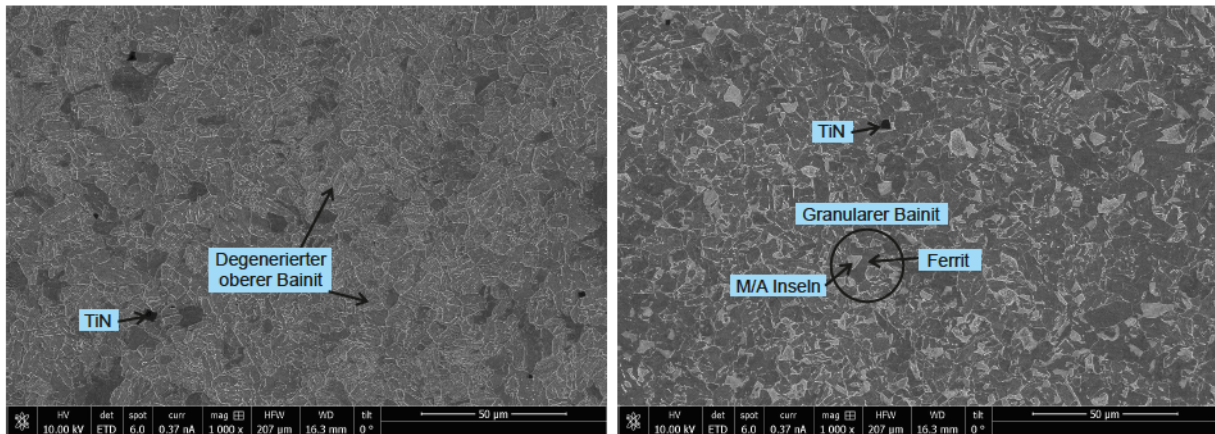


(a) REM Aufnahme der VS7 mit einer Abkühlrate von $-9 \text{ }^\circ\text{C/s}$. (b) REM Aufnahme der VS7 mit einer Abkühlrate von $-3 \text{ }^\circ\text{C/s}$.

Abbildung 5.35: Gefügeanalyse der Versuchsschmelze 7 mit linearer Abkühlung mittels Gleeble 3800.

Die VS8, also das Legierungskonzept der VS7 ohne Kupfer, zeigt in Abbildung 5.36 b eine sehr ähnliche Morphologie mit jedoch zusätzlich auftretenden Titan–Nitriden. Diese beeinflussen das mechanische Verhalten hinsichtlich Zähigkeit und Ermüdungsverhalten negativ. Die Grenzflächen solcher groben Ausscheidungen können auch als Sammelpunkte für Wasserstoff gesehen werden. Diese Annahme aus der Literatur kann anhand der Kerbschlagarbeit und der Einschnürung nicht bestätigt werden. Bei der raschen Abkühlung mit $-9 \text{ }^\circ\text{C/s}$ (Abbildung 5.36) entsteht der Eindruck, dass die Lattenstruktur etwas feiner und die Zementit–Karbide etwas homogener verteilt sind als bei der Schmelze 7 in Abbildung 5.35 a. Die Austenitisierungsbedingungen von VS7 und VS8 sind beide mit $910 \text{ }^\circ\text{C}$ und 5 Minuten Haltezeit gleich. Die Vermessung des Austenitkorns zeigt bei VS7 trotz der gleichen Austenitisierungsbedingungen eine durchschnittliche

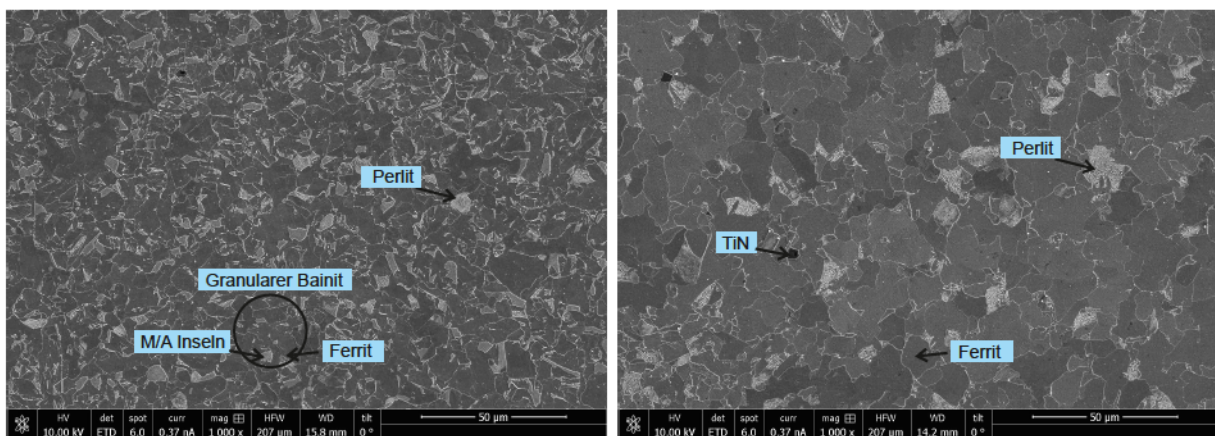
Korngröße von 6,5 μm gegenüber etwa 9 μm bei VS8 (siehe Abbildung 5.17). Die in der Literatur angegebenen Korngrößen beträgt 7,0 μm .



(a) REM Aufnahme der VS8 mit einer Abkühlrate von $-9\text{ }^{\circ}\text{C/s}$. (b) REM Aufnahme der VS8 mit einer Abkühlrate von $-3\text{ }^{\circ}\text{C/s}$.

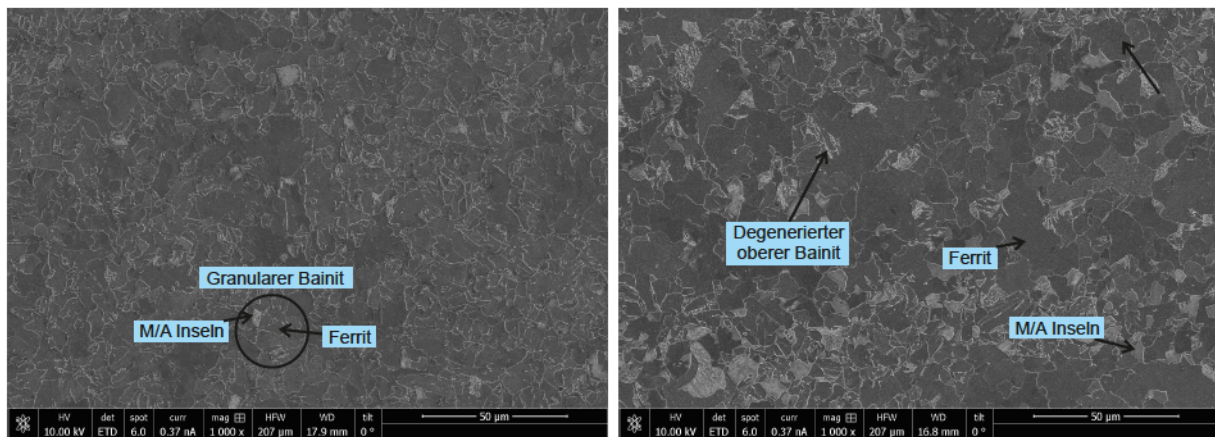
Abbildung 5.36: Gefügeanalyse der Versuchsschmelze 8 mit linearer Abkühlung mittels Gleeble 3800.

Bei den exponentiellen Abkühlungen mit $\lambda=2$ und $\lambda=5$ (Abbildung 5.37 a bzw. b) treten in manchen Inseln der VS8 Lamellen auf, die für die Ausscheidung von Perlit sprechen. Eine entsprechende lichtmikroskopische Untersuchung mit Nitalätzung bestätigt diese Annahme, die sich auch mit dem Kurvenverlauf innerhalb des kontinuierlichen ZTU – Diagramms erklären lässt. Es kann also der Einfluss des Kupfers auf die Unterdrückung der Perlitphase angenommen werden. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass auch diese Struktur nach Zajac [Zaj05] zum granularen Bainit gezählt wird, da hier die zweite Phase statt Martensit/Austenit auch Perlit oder Bainit sein kann. VS7 weist bei den exponentiellen Abkühlungen granularen Bainit bei $\lambda=2$ (Abbildung 5.38 a) und zusätzlich eine lattenartige bainitische Struktur bei $\lambda=5$ (Abbildung 5.38 b) auf.



(a) REM Aufnahme der VS8 mit einer exponentiellen Abkühlung nach $\lambda=2$. (b) REM Aufnahme der VS8 mit einer exponentiellen Abkühlung nach $\lambda=5$.

Abbildung 5.37: Gefügeanalyse der exponentiellen Abkühlungen der Versuchsschmelze 8.



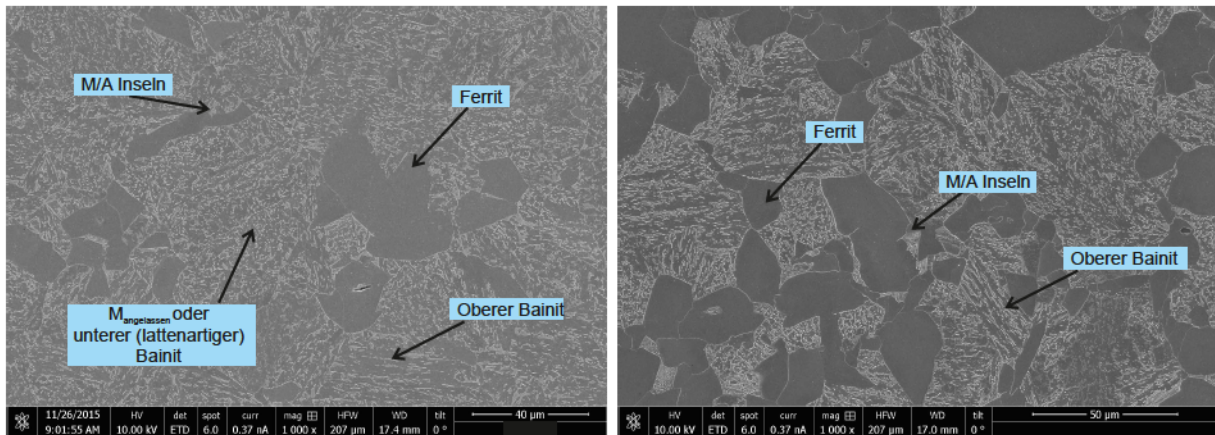
(a) REM Aufnahme der VS7 mit einer exponentiellen Abkühlung nach $\lambda=2$. (b) REM Aufnahme der VS8 mit einer exponentiellen Abkühlung nach $\lambda=5$.

Abbildung 5.38: Gefügeanalyse der exponentiellen Abkühlungen der Versuchsschmelze 7.

Die Versuchsschmelzen 5 und 6, unterscheiden sich in der Gefügemorphologie grundlegend von den Schmelzen 7 und 8. Wie schon bei den Diskussionen zu den ZTU–Diagrammen erwähnt, kann bei VS5 durch den erhöhten Molybdän–Gehalt die Perlitstufe außerhalb des untersuchten Bereichs verdrängt werden. Bei VS6 mit 0,15 % Kohlenstoff tritt die Perlitnase wieder zum Vorschein, was sich bei der langsamen exponentiellen Abkühlung $\lambda=5$ (Abbildung 5.40 b) mit Ausbildung einzelner Perlitbereiche äußert. Hauptsächlich zeigt das Gefüge oberes Bainit mit M/A–Inseln und einzelnen groben Ferritplatten. Hier muss auf eine Schwierigkeit bei der Erstellung des ZTU–Diagramms hingewiesen werden, wo nicht immer eindeutig anhand der Dilatometerkurve zu unterscheiden war, ob Ferrit oder Perlit auftritt. Im direkten Vergleich dieser Wärmebehandlung mit VS5 (Abbildung 5.39 b) zeigt sich dort, dass hauptsächlich Ferrit, oberes Bainit und M/A–Inseln auftreten. Bei der etwas schnelleren exponentiellen Abkühlung $\lambda=2$ tritt bei VS6 (Abbildung 5.40 a) hauptsächlich oberes Bainit mit M/A–Inseln zum Vorschein, wohingegen VS5 (Abbildung 5.39 a) massive Ferritplatten, oberes Bainit und Bereiche zum Vorschein bringt, die auf selbstangelasenen Martensit deuten. Hier könnten auch Restaustenitbereiche mit höherer Auflösung zu finden sein.

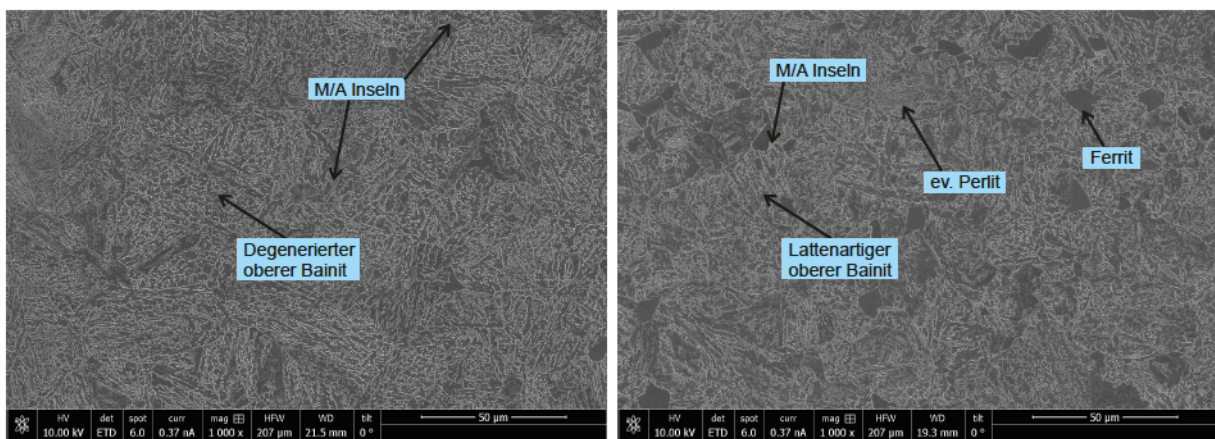
Die Abkühlungen mit -3 °C/s zeigen bei der VS5 (Abbildung 5.41 b) noch immer einzelne Ferritplatten aber vornehmlich lattenartigen oberes Bainit und M/A–Inseln. VS6 (Abbildung 5.42 b) weist hier eine Mischung aus oberem und unterem Bainit, weniger granularem Bainit und einzelnen Martensitplatten auf.

Bei den raschen linearen -9 °C/s Abkühlungen, zeigen sich die Unterschiede zwischen VS5 und 6 gemäß den Kohlenstoffgehalten. Während VS5 (Abbildung 5.41 a) ein Mischgefüge mit hauptsächlich Martensit, unterem Bainit und ein wenig oberem Bainit aufweist, kann bei VS6 (Abbildung 5.42 a) ein martensitisches Grundgefüge mit teilweise selbstangelasenen Martensit identifiziert werden.



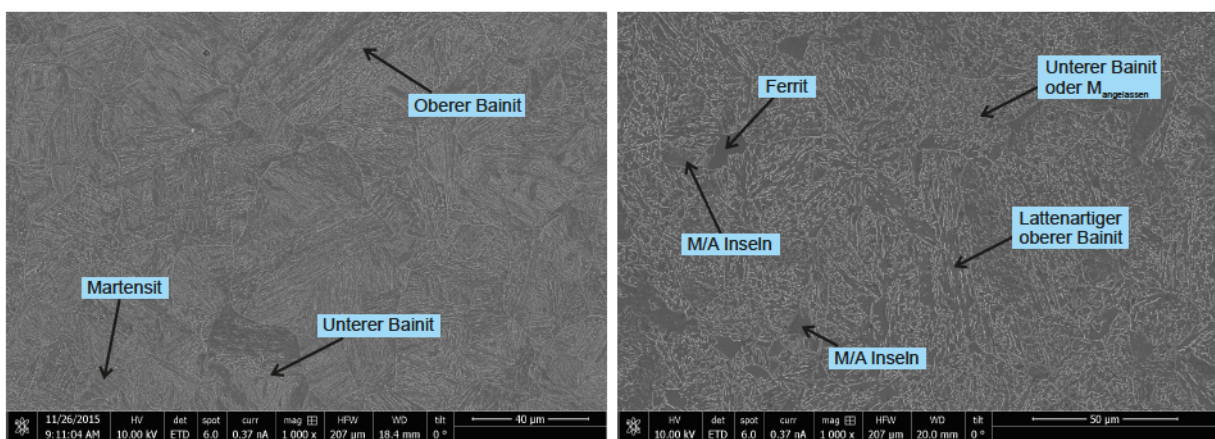
(a) REM Aufnahme der VS5 mit einer exponentiellen Abkühlung nach $\lambda=2$. (b) REM Aufnahme der VS5 mit einer exponentiellen Abkühlung nach $\lambda=5$.

Abbildung 5.39: Gefügeanalyse der exponentiellen Abkühlungen der Versuchsschmelze 5.



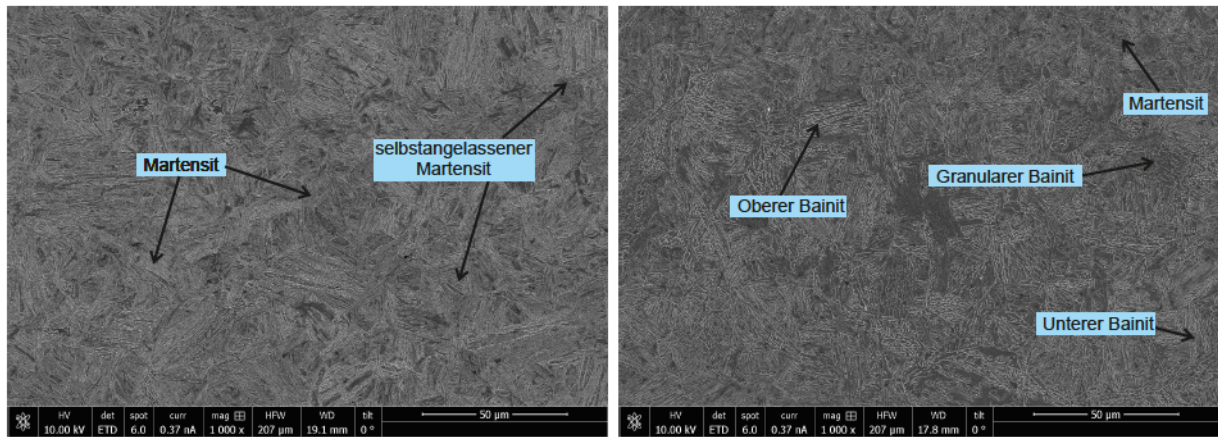
(a) REM Aufnahme der VS6 mit einer exponentiellen Abkühlung nach $\lambda=2$. (b) REM Aufnahme der VS6 mit einer exponentiellen Abkühlung nach $\lambda=5$.

Abbildung 5.40: Gefügeanalyse der exponentiellen Abkühlungen der Versuchsschmelze 6.



(a) REM Aufnahme der VS5 mit einer Abkühlrate von -9 °C/s. (b) REM Aufnahme der VS5 mit einer Abkühlrate von -3 °C/s.

Abbildung 5.41: Gefügeanalyse der Versuchsschmelze 5 mit linearer Abkühlung mittels Gleeble 3800.



(a) REM Aufnahme der VS6 mit einer Abkühlrate von -9 °C/s . (b) REM Aufnahme der VS6 mit einer Abkühlrate von -3 °C/s .

Abbildung 5.42: Gefügeanalyse der Versuchsschmelze 6 mit linearer Abkühlung mittels Gleeble 3800.

6 Diskussion

Entsprechend dem Vorgehen der Untersuchungen werden im Kapitel 6.1 die Ergebnisse der verschiedenen Wärmebehandlungen der Schmelzen 2, 3 und 4 gemeinsam diskutiert und miteinander verglichen. Im zweiten Teil der Diskussion in Kapitel 6.2 werden zuerst die Schmelze 7 und 8 auf Grund des vollkommen unterschiedlichen Legierungskonzeptes zu den anderen Schmelzen beleuchtet. Nach Variation des Kohlenstoffgehalts der Versuchsschmelze 2 bei den Schmelzen 5 und 6, wird in Kapitel 6.2 neben der Diskussion ein Vergleich dieser drei (Versuchsschmelzen 2, 5 und 6) angestellt.

Abschließend sind in Kapitel 6.3 die Wärmebehandlungen as-quenched, $\lambda=2$, $\lambda=5$ bzw. 3 und Q&T 700 °C aller Schmelzen noch einmal übersichtlich dargestellt. Die Ergebnisse werden gesamt miteinander verglichen und interpretiert.

Die mechanischen Kennwerte der Versuchsschmelzen (VS) und ihren unterschiedlichen Gefügeausbildungen wurden mittels Zugversuch und Kerbschlagbiegeversuch (Charpy V-notch Test) ermittelt. Alle Einzelwerte sind im Anhang B.3 aufgelistet. Unterstützend zur vorliegenden Diskussion sind im Anhang B.1 die Diagramme für die Schmelzen gemeinsam nach Wärmebehandlungen gegliedert abgebildet.

6.1 Vergleich der Schmelzen 2, 3 und 4

Die as-quenched-Gefüge, also die Proben die möglichst rasch mit Luft abgekühlt wurden (etwa 90 Sekunden von Austenitisierung bis Raumtemperatur), zeigen die höchsten Duktilitätswerte mit Einschnürung bei etwa 40 %. Die Bruchdehnung von Schmelze 4 liegt hier bei etwa 6 % und ist deutlich niedriger als von Schmelze 2 mit 11 % und VS3 mit 9,5 %. Die Wasserstoffversprödung gemessen an der CSR (Crack Sensitive Ratio) ist bei den as-quenched-Zuständen aller drei Schmelzen gegenüber den anderen Gefügen weit niedriger. Hier ist zu betonen, dass eine hohe CSR ein schlechteres Verhalten bezüglich Wasserstoffversprödung bedeutet. Überraschender Weise zeigt VS3 die höchste Zugfestigkeit bei gleichzeitig geringerer CSR als VS2. Hierfür dürfte der niedrigere Siliziumgehalt und der reduzierte Borgehalt verantwortlich sein. Die beste CSR tritt bei VS4 auf. Dies kann durch den erhöhten Chrom-Gehalt mit gleichzeitig leicht niedrigerem Kohlenstoff-Gehalt begründet werden. Gelöstes Chrom beeinflusst die Wasserstoffversprödung dahingehend, dass es das Aufnahmevermögen von Wasserstoff (hydrogen trapping capability) erhöht und dadurch das Risswachstum verringert [FSH⁺14]. Der Vergleich der Kerbschlagarbeit mit der Zugfestigkeit zeigt die Abhängigkeit der beiden Faktoren zueinander. Der Rückgang der Zugfestigkeit führt zu signifikantem Anstieg der Kerbschlagarbeit.

Eine nähere Betrachtung der Werte der Wärmebehandlung $\lambda=2$ und deren Anlasszuständen bei 700 °C führt zu unerwarteten Ergebnissen. Bei der VS2 und 4 konnte mittels TEM-Untersuchungen karbidfreier Bainit bei der Abkühlung nach $\lambda=2$ gezeigt werden, siehe Kapitel 5.7. VS2 mit erhöhtem Kohlenstoff- und Silizium-Gehalt bringt eine Zugfestigkeit von 1413 MPa bei der Abkühlung und 1043 MPa bei der zugehörigen angelassenen Variante hervor. VS3 zeigt Zugfestigkeiten von 1255 bzw. 1009 MPa, VS4 Zugfestigkeiten von 1186 bzw. 951 MPa. Die Bruchdehnungen von VS2 hierzu zeigen mit 9,6 % bzw. 10,5 % die niedrigsten Werte im Vergleich zu den anderen beiden Schmelzen. Bei der Einschnürung ist ebenfalls VS2 mit 51,9 % bei der nicht vergüteten Abkühlung und 47,2 % bei $\lambda=2$ Q&T 700 °C niedriger als die VS3 mit 55 % bzw. 51 % und VS4 mit 57 % bzw. 60 %. Die Kerbschlagarbeiten der $\lambda=2$ -Wärmebehandlung ist bei VS4 mit 48,4 J gegenüber VS2 mit 35 J und VS3 mit 30 J am höchsten. Auch die Bruchdehnung der VS4 ist mit 14,8 % die höchste aller untersuchten Zustände. Die Dehngrenzenverhältnisse der as quenched und $\lambda=2$ abgekühlten Zustände bewegen sich im Bereich 0,7–0,75. Typische Werte für Nahtlosrohranwendungen mit bainitischer und martensitischer Mikrostruktur betragen 0,7–0,8 [GPB10].

Die Wasserstoffversprödung ist bei den karbidfreien bainitischen Gefügen besonders schlecht. VS2 ist mit einer CSR von 24 % sehr empfindlich. VS3 liegt bei etwa 10 % und VS4 bei etwa 7 %. Die Menge an Restaustenit (RA) ist hierbei entscheidend. Wie in Kapitel 2.4 eingehend beschrieben wurde, kann Austenit durch ein hohes Lösungs- bzw. Aufnahmevermögen als Hindernis für Wasserstoffdiffusion gesehen werden. Das Austenitgitter wirkt bei niedrigen Temperaturen wie Wasserstofffallen, da zu wenig thermische Energie vorhanden ist um die Energiebarriere für Diffusion zu überwinden [PML002]. Lee et al. und Choo et al. konnten nachweisen, dass die Aufnahmefähigkeit von Austenit für Wasserstoff höher ist als bei Versetzungen [LL84][CL82]. In Folge kann sich der freie Wasserstoff an den Grenzflächen sammeln und dort mit weiterem freiem Wasserstoff zu H_2 rekombinieren [Fie13]. Außerdem ist ganz entscheidend, ob der RA stabil bleibt oder weiter umwandeln kann und so den Wasserstoff wieder frei setzt. Daraus wird ersichtlich, dass Gefügestände mit höherem Anteil an RA ein schlechteres Wasserstoffversprödungsverhalten zeigen. Die $\lambda=5$ -Abkühlungen der VS2 bzw. VS4 und $\lambda=3$ -Abkühlung der VS3 weisen Mischgefüge aus Bainit und Martensit auf. Die Wasserstoffversprödung ist bei der VS2 mit etwa 12,5 % deutlich über dem Wert der beiden anderen Schmelzen. Die bei höheren Temperaturen angelassenen Gefügestände zeigen ein besseres Wasserstoffversprödungs-Verhalten als die Morphologien aus der direkten Abkühlung. Dies könnte auf die Auflösung des RA zurückgeführt werden, was in weiterer Folge den Anstieg des Dehngrenzenverhältnisses erklärt. Eine weitere Untersuchung wäre über den Einfluss der Eigenspannungen auf das Wasserstoffversprödungsverhalten anzustellen.

Es ist notwendig festzuhalten, dass die hier ermittelten CSRs nur zu einer qualitativen Reihung herangezogen werden können, da die Untersuchungen nicht an Proben wie in der Norm NACE Standard TM0284–2011 [NAC03] vorgesehen, durchgeführt wurden.

Bei den klassischen Vergütungszuständen zeigen die Zugfestigkeiten mit dem Anstieg der Anlass temperatur den erwarteten Rückgang. Parallel dazu ist auch die Dehngrenze abnehmend. Aus dem Dehngrenzenverhältnis ist erkennbar, dass der Rückgang der Zugfestigkeit größer ist

als jener der Dehngrenze. Weiters führt die erhöhte Anlassstemperatur wegen der Reduktion von RA zu einer Abflachung der Zunahme der Zähigkeit. Einen besonders starken Einfluss auf die Ausbildung der Dehngrenze haben die Elemente Kohlenstoff und Stickstoff. Gezieltes Zulegieren von Bor als karbidbildendes Element bietet eine sehr gute Möglichkeit um das Dehngrenzenverhältnis einzustellen. So wird dadurch die Zähigkeit verbessert und die Dehngrenze verringert, weil nur eine geringe erwünschte Menge an Kohlenstoff in der Matrix gelöst bleibt. Es wird vermutet, dass es auf Grund des Kohlenstoffes zu einer Hemmung der Bewegung von freien Versetzungen kommt. Durch Untersuchungen mittels Mikroskopie und Diffraktometer über die bainitische Struktur konnte zwischen Bainit im Anlass- und Ausgangszustand kein Unterschied festgestellt werden [GPB09a][GPB09b]. Zur metallkundlichen Interpretation liegen zwei Möglichkeiten für den Anstieg der Härte bzw. Dehngrenze nahe, einerseits Ausscheidung von Karbiden innerhalb der Latten, andererseits die Zersetzung von RA. Bei Untersuchungen wurde festgestellt, dass sich der C-Gehalt nicht mit Modellen von Gleichgewichtsrechnungen (bzw. Paraequilibrium) deckt, aber konstant über die Anlasszeit gleich bleibt [GMPCB04][BW82]. Eine Validierung zeigte [CMBGM07], dass der überschüssige Kohlenstoff im Ferrit an den Korngrenzen segregiert und dort gelöst bleibt [KC70]. Erst ab etwa 500 °C setzt eine Veränderung der Versetzungsstruktur ein [GMPCB04]. Karbide werden als Grund für den Anstieg der Dehngrenze ausgeschlossen [GPB09a]. Die zweite Überlegung zum Anstieg der Härte bzw. der Dehngrenze bezieht sich auf die weitere Zersetzung von (Rest)austenit durch isotherme Umwandlung in Bainit [CBM⁺02][Bha05a]. Hierbei wird davon ausgegangen, dass es zuvor zu einer unvollständigen Umwandlung bei der kontinuierlichen Abkühlung bzw. dem Abschrecken kommt. Bei dieser Annahme müssen drei Voraussetzungen erfüllt sein und im Zuge der Untersuchungen auftreten. Erstens eine signifikante Reduktion des Volumenanteils an RA, zweitens ein Anstieg des Kohlenstoff-Gehaltes im Austenit und schließlich dilatometrische Ausdehnung während des Anlassens [GPB09a].

Die Kerbschlagarbeit zeigt bei den Vergütungszuständen ein relativ konstantes Verhalten. Bei VS2 sinkt die Kerbschlagarbeit im Bereich des Anlassens des oberen Bainits (Q&T 440 °C) etwas ab. Ein deutlicher Anstieg ist bei einer Vergütungstemperatur von 700 °C mit etwa 82 J zu verzeichnen. VS3 zeigt einen deutlichen Abfall beim Anlassen im Bereich 300 und 390 °C (Q&T uB). VS4 weist tendenziell die höchste Kerbschlagarbeit gegenüber den Schmelzen 2 und 3 auf. Bei einer Anlassstemperatur von 460 °C (Q&T oB) kommt es zu einem Abfall unter 30 J. Es kann festgehalten werden, dass die Wärmebehandlungen im Bereich des oberen Bainit der VS4 zu niedrigeren Kerbschlagarbeiten neigen. Dies deckt sich auch mit generellen Tendenzen der Bainitmorphologien, bei denen Untersuchungen gezeigt haben, dass im Bereich des unteren Bainit höhere Kerbschlagarbeit erzielt werden kann als bei oberem Bainit [Bha01].

Das karbidfreie bainitische Gefüge bei der Wärmebehandlung $\lambda=2$ weist eine Kerbschlagarbeit von 48 J auf. Untersuchungen bezüglich der Übergangstemperatur haben hier eine $T_{\dot{U}27J}$ von -24 °C ergeben. Für die VS2 konnte eine $T_{\dot{U}27J}$ von -20 °C ermittelt werden. VS3 weist mit einer $T_{\dot{U}27J}$ von 14 °C eine sehr hohe Übergangstemperatur auf. Die as-quenched und die Anlasszustände liegen deutlich unterhalb der karbidfreien Güten. So zeigt das direkte Abschrecken as-quenched von VS2 eine $T_{\dot{U}27J}$ von -16 °C, von VS3 von -27 °C und von VS4 von -35 °C. Die Vergütungszustände liegen bei VS2 -36 °C, VS3 -60 °C und VS4 -48 °C. Auch das zusätz-

lich untersuchte Anlassverhalten $\lambda=2$ & Tempered 700 °C liegt mit VS2 -27 °C, VS3 -37 °C deutlich unter den Werten der Abkühlung nach $\lambda=2$. Einzig die Übergangstemperatur von VS4 $\lambda=2$ & Tempered 700°C ist mit -11 °C deutlich über der Kerbschlagarbeit der Abkühlung $\lambda=2$.

Die Betrachtung der Q&P-Gefüge und der isotherm eingestellten Bainitzustände zeigt, dass diese allgemein breiter streuen und tendenziell schlechtere Werte als die zuvor diskutierten Wärmebehandlungen aufweisen. Es ist der Trend zu erkennen, dass die Haltetemperaturen im unteren Bainitbereich zu besseren Eigenschaften führen, während im Bereich des oberen Bainit schlechtere Zugfestigkeiten, Bruchdehnungen und Kerbschlagarbeit verzeichnet werden können. Deutlich wird dies vor allem im Vergleich des PSE, wo der Q&P uB (unterer Bainit) zwischen 13,13–16,16 GPa% und beim iso uB zwischen 14,19–16,25 GPa% aufweist. Die Gefüge bei Haltetemperaturen im oberen Bainit Q&P oB und iso oB zeigen hier einen größeren Streubereich (8,85–13,25 GPa% und 5,2–11,1 GPa%), der jeweils deutlich unter den sonstigen Gefügen liegt. PSE ist das *Product of Strength and Elongation* (Zugfestigkeit*Bruchdehnung/1000 in [GPa%]) und wurde früher oft als Gütezahl definiert. Dieser Wert steht für die Kombination der beiden Eigenschaften Festigkeit und Zähigkeit und bietet die Möglichkeit einen guten Vergleich in dieser Hinsicht zu schaffen [Fe14]. Bei der gemeinsamen Betrachtung aller drei Schmelzen dieser vier Wärmebehandlungen entsteht der Eindruck, dass im Vergleich zu den anderen Gefügevarianten die Streubereiche weiter auseinander liegen.

6.2 Vergleich der Schmelzen 5, 6, 7 und 8

Aufbauend auf den Untersuchungen der ersten Schmelzen 2, 3 und 4 wurden Ergänzungsuntersuchungen mit den Schmelzen 5, 6, 7 und 8 durchgeführt. Wie schon zuvor sind alle Einzelwerte im Anhang B.3 aufgelistet. Unterstützend zur vorliegenden Diskussion sind im Anhang B.1 die Diagramme für die Schmelzen gemeinsam nach Wärmebehandlungen gegliedert abgebildet.

Die Idee der Untersuchung von Schmelze 7 und 8 ist, ein Legierungskonzept, das bei industriell genutzten Produkten Einsatz findet, hinsichtlich Nahtlosrohranwendung zu charakterisieren. Es sei an dieser Stelle nochmals der Hinweis gegeben, dass VS8 das gleiche Legierungskonzept ohne signifikanten Kupfer-Gehalt zu VS7 ist.

VS7 zeigt, dass die linearen Abkühlungen -9 und -3 °C/s, die zu karbidfreien Gefügen führen, im Vergleich zur VS8 zu niedrigeren Werten beim PSE neigen. Über die unterschiedlichen Wärmebehandlungen zeigt VS7 eine allgemein höhere Tendenz des PSE als VS8.

Die Kerbschlagarbeit nimmt bei den Gefügen der kontinuierlichen Abkühlungen zu längeren Abkühlzeiten hin ab. Selbiges ist auch bei der VS8 festzustellen. Das PSE weist bei den kontinuierlichen (exponentiell bzw. linear) Abkühlungen nach $\lambda=5$, $\lambda=2$ und -3 °C/s sehr hohe Werte auf. Hier wurde granularer Bainit festgestellt. Die Zugfestigkeit ist im Vergleich zur Schmelze ohne Kupfer (VS7) leicht höher, aber generell durch den niedrigen Kohlenstoffgehalt im Vergleich zu den anderen untersuchten Schmelzen relativ niedrig. Es zeigt sich, dass sich das Anlassen bezüglich der Zugfestigkeitsabnahme nur schwach auswirkt, gleichzeitig aber ein deutlicher Anstieg der Bruchdehnung zu verzeichnen ist. Erst die Vergütung bei 700 °C zeigt einen sanften

Rückgang der Zugfestigkeit. Das PSE entwickelt sich über die Vergütungstemperatur von 200, 500 und 700 °C von 7,75 über 8,03 zu 11,87 GPa%. Ein weiterer Vergleich ist mit den Werten aus der Literatur [CRH⁺12][HRUK11] anzustellen, wo eine Zugfestigkeit zwischen 700 und 870 MPa, eine Einschnürung von 60–71 % und eine Dehngrenze zwischen 520 und 700 MPa angegeben wird. Bei der linearen Abkühlung -9 °C/s liegt die Zugfestigkeit bei 801 MPa, die Einschnürung bei 61 % und die Dehngrenze zwischen 689 MPa [HRUK11]. Bei der Betrachtung der Wasserstoffversprödung über die CSR zeigen die linearen und exponentiellen Abkühlungen, die Q&P Zustände und die isotherm eingestellten Gefüge deutlich besseres Verhalten als die Vergütungszustände. Alle Werte liegen unter 0,52 %, während die Vergütungsgefüge zwischen 8,7 und 25,22 % Rissanteil im Gefüge aufweisen.

Die Zugfestigkeit der VS8 liegt im Allgemeinen noch etwas niedriger als bei der VS7. Bei den Anlasszuständen fällt wie schon bei VS2, 3 und 4 auf, dass die Zugfestigkeit nur leicht nachlässt, gleichzeitig aber auch die Bruchdehnung nur schwach zunimmt. Das PSE pendelt sich um 7,9 GPa% ein. Bei der VS8 bestätigt sich die Tendenz, dass je länger die Abkühlung zur Bainitformation Zeit hat, die Kerbschlagarbeit abnimmt. Tendenziell sinken hier auch die Zugfestigkeit und die Dehngrenze ab. Die beiden linearen Abkühlungen -9 und -3 °C/s mit degenerierten oberen Bainit und granularen Bainit, weisen sehr hohe Kerbschlagarbeit (173,5 und 93,9 J) bei gleichzeitig sehr guter Bruchdehnung von 10,85 und 16,8 % auf. Das PSE ist bei linearer Abkühlung -3 °C/s mit 12 GPa% nach der exponentiellen Abkühlung $\lambda=5$ am höchsten unter den verschiedenen Wärmebehandlungen der VS8, wobei hier $\lambda 5$ vor allem wegen der außergewöhnlichen Bruchdehnung von 25,6 % hervor sticht. Bei der CSR überrascht der as-quenched-Zustand. Dieser sollte als Ausreißer betrachtet werden, da die lineare Abkühlung -9 °C/s von der Gesamtzeit nur um 9 Sekunden abweicht und mit 0,06 % gegenüber 6,6 % deutlich niedriger liegt. Gleichzeitig muss aber auch auf die signifikant niedrigere Dehngrenze und Zugfestigkeit hingewiesen werden. Allgemein liegen die lineare Abkühlung -9 °C/s, die exponentiellen Abkühlungen $\lambda 2$ und $\lambda 5$ und der obere Bainit durch isothermes Halten mit der CSR unter 0,5 %.

Der Einfluss des Kupfers wird am ehesten bei der Betrachtung des Dehngrenzenverhältnisses deutlich, welches bei der VS7 immer ein wenig höher liegt als bei VS8.

Bei der VS6, mit doppelt so viel Kohlenstoff wie VS5 und den zuvor besprochenen Schmelzen 7 und 8 ist wenig überraschend ein deutlich höheres Niveau der Zugfestigkeit und des PSE zu finden. Die Bruchdehnung liegt allgemein zwischen 9 und 16 %, wobei die Wärmebehandlungen über kontinuierlichen Abkühlraten (exponentiell und linear) hervor stechen. Es zeigt sich, dass bei längerer Abkühlzeit die Bruchdehnung merklich steigt. Die Entwicklung über das PSE geht mit einer verhältnismäßig stärkeren Abnahme der Zugfestigkeit einher. Das Gefüge entwickelt sich hier von Martensit über granularen Bainit zu degenerierten Bainit mit M/A-Inseln und schließlich zu lattenartigen Bainit mit teilweise Perlitanteilen. Die Einschnürung als Maß für die Duktilität ist im Vergleich zu den Schmelzen mit Kohlenstoff 0,07 % im Bereich zwischen 49 und 63 % signifikant niedriger. Das Wasserstoffverhalten bewertet über die CSR ist im Allgemeinen deutlich schlechter als bei den Niedrig-Kohlenstoff-Güten. Das Dehngrenzenverhältnis bei den exponentiellen Abkühlungen ist mit 0,55 und 0,63 bei $\lambda=2$ und $\lambda=5$ verhältnismäßig niedrig.

Im direkten Vergleich der VS6 mit VS2 tritt bei der Zugfestigkeit die erwartete Tendenz auf

Grund des Kohlenstoff-Gehaltes auf. Die kohlenstoffreichere Schmelze 2 weist allgemein ein höheres Zugfestigkeitsniveau auf. Beim Verlauf der Bruchdehnung zeigt VS6 generell höhere Werte. Eine Ausnahme tritt hier beim as-quenched-Zustand auf, wo VS2 mit 10,95 % gegenüber 10,27 % knapp höher ist. Betrachtet man hier allerdings die lineare Abkühlung -9 °C/s (also mit kaum verlängerter Abschreckbedingung) ist die Tendenz zu den restlichen Werten gleichbleibend. Demnach sollte VS6 as-quenched als Ausreißer betrachtet werden. Im Vergleich des PSE ist die Tendenz der VS6 über alle Gefügemodifikationen höher als der VS2. Dieser Vergleich bestätigt sich auch zu allen anderen Schmelzen, weshalb VS6 hinsichtlich Festigkeits-Zähigkeits-Kombination als bevorzugte Schmelze der Untersuchungen angesehen werden kann. Das Dehngrenzenverhältnis ist generell auf einer sehr ähnlichen Höhe zwischen 0,7 und 0,9. Bei den Werten der CSR erscheint die Tendenz der Schmelzen zueinander von der unterschiedlichen Gefügemorphologie abzuhängen. Während bei der VS2 mit mehr Kohlenstoff die Vergütungszustände ein besseres Verhalten zu zeigen scheinen, erweckt VS6 diesen Eindruck bei bainitischen Gefügen. Es muss hierbei aber genau auf die unterschiedlichen Modifikationen geachtet werden, wie wird der Bainit erzeugt und in welcher Form wird der RA generiert. Wie bereits bei der Diskussion zu den Ergebnissen der VS2, 3 und 4 erläutert und in Kapitel 2.4 detailliert beschrieben, hat Austenit ein hohes Lösungsvermögen für Wasserstoff. Entscheidend ist aber, ob genug Zeit zur Aufnahme bleibt und ob dieser auch stabil im Austenit verbleiben kann oder bei Umwandlung wieder frei gesetzt wird.

Die VS5 hat den gleichen Kohlenstoff-Gehalt wie VS7 und 8, aber sonst das Legierungskonzept der VS2. Gegenüber den Schmelzen 7 und 8 weist die Schmelze 5 ein signifikant höheres Zugfestigkeitsniveau auf. Bei den kontinuierlichen Abkühlungen (linear und exponentiell) verliert die Dehngrenze mit längerer Abkühlzeit schneller an Beständigkeit, die Bruchdehnung steigt aber im Gegensatz dazu stärker an. Hierbei muss die Gefügeinterpretationen in den Abbildungen 5.39 und 5.41 in Erinnerung gerufen werden, wo mit zunehmender Abkühlzeit das Gefüge von einem Mischgefüge Martensit, unter und oberer Bainit, sich hin zu massiveren Ferritbereichen entwickelt. Auch hier zeigt sich das Dehngrenzenverhältnis wie bei VS7 und 8 als relativ niedrig. Bei den Vergütungsgefügen ist zu sehen, dass die Zugfestigkeit stärker mit der Anlasstemperatur nachlässt, aber die Bruchdehnung gleichzeitig stärker zunimmt.

Im Vergleich zur VS2 und VS6 zeigt sich ein niedrigeres Produkt aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung (PSE). Das Dehngrenzenverhältnis ist gegenüber der VS2 niedriger. Bruchdehnung und Einschnürung sind generell leicht höher als bei VS2. Hinsichtlich PSE wirkt sich der reduzierte Kohlenstoff positiv aus.

Die Q&P- und isothermen-Versuche weisen einen relativ breiten Streubereich auf und zeigen keine generellen Tendenzen. Der Trend, dass der Bereich des unteren Bainit gegenüber dem oberen Bainit besseres mechanisches Verhalten bringt, kann hier nicht bestätigt werden. Es zeigt sich vor allem bei der Wasserstoffversprödung, dass die niedrigeren Kohlenstoffgüten eine niedrigere CSR aufweisen.

Die karbidfreien Zustände mit granularen Bainit überzeugen mit ihren sehr guten Gesamteigenschaften. Unter dem Aspekt der möglichen Wärmebehandlung ohne zusätzliche Aggregate (Abkühlung am Hubrechenbett) bzw. der günstigen Gesamtbehandlung lässt sich hier ein klarer

Vorteil gegenüber den Anlasszuständen erkennen.

Eine generelle Betrachtung aller 14 Q&P – Versuche (Schmelze 2–8) zeigt, dass hier eine sehr präzise Wärmebehandlung und Handhabung der Versuche zur Erzielung reproduzierbarer Werte notwendig ist. Über alle Ergebnisse hinweg ist kein genereller Trend abzulesen. Es kann aber festgestellt werden, dass mit sinkendem Kohlenstoffgehalt die Steuerbarkeit zur Erreichung gewünschter Gefüge und Effekte einfacher wird.

6.3 Darstellung der Ergebnisse

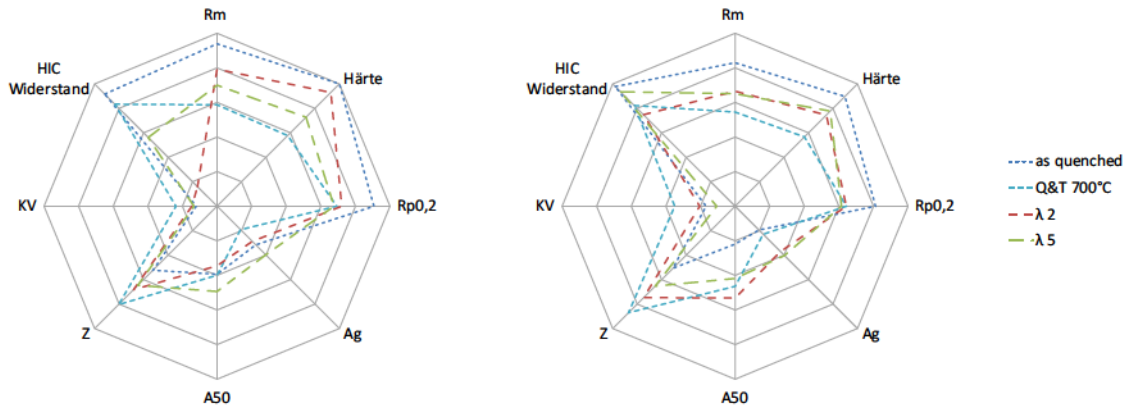
Abschließend soll anhand von Netzdiagrammen ein Vergleich für die ausgewählten Wärmebehandlungen as–quenched, $\lambda=2$, $\lambda=5$ (bzw. bei VS3 $\lambda=3$) und Q&T 700°C diskutiert werden. Diese Wärmebehandlungen sind nach der Bewertung in Kapitel 4 jene, mit denen eine Umsetzung der Schmelzen für den industriellen Maßstab am sinnvollsten erscheint. Auf Grund der fehlenden Daten für $\lambda=5$ der VS3 wird hier $\lambda=3$ zum Vergleich herangezogen. In den Diagrammen sind alle relevanten Kennwerte auf den jeweils höchsten ermittelten Wert aus allen Versuchen der Schmelzen 2–8 normiert. Somit ergeben sich relative Verläufe zueinander die einen einfachen Vergleich der Schmelzen erlauben.

Die Abbildungen 6.1 a und b zeigen den direkten Vergleich der Schmelzen 2 und 4. Schmelze 2 hat einen leicht höheren Kohlenstoff–Gehalt (0,26 zu 0,21 %) und einen etwas niedrigeren Chrom–Gehalt (1,0 zu 1,3 %). Die Silizium–Gehalte liegen in beiden Fällen bei 1,0 %. Der Trend des as–quenched– und Q&T–Gefüges über die mechanischen Kennwerte scheint bei beiden Schmelzen sehr ähnlich zu sein, wobei VS2 generell eher höhere Werte aufweist. Nur der HIC–Widerstand (CSR) ist etwas schwächer.

Der Trend bei den kontinuierlichen Abkühlungen zeigt hingegen deutlichere Unterschiede der Eigenschaften. Im Allgemeinen ist ein gesenktes Festigkeitsniveau bei gleichzeitig höherer Dehnung, besserer Duktilität (Brucheinschnürung) und mehr Kerbschlagarbeit zu verzeichnen. Es bestätigt sich der Trend, dass das gelöste Chrom einen positiven Effekt auf die Wasserstoffbeständigkeit und die Zähigkeit hat.

VS4 weist bei den karbidfreien Gefügen $\lambda=2$ eine bessere Bruchdehnung und eine höhere Resistenz gegen Wasserstoffversprödung auf. Gesamt betrachtet dominieren aber die as–quenched–Zustände in ihren Eigenschaften gegenüber den kontinuierlichen Abkühlungen.

In den Abbildungen 6.2 a und b ist der direkte Vergleich der Schmelzen 2 und 3 zu sehen. VS3 unterscheidet sich von VS2 durch einen halbierten Silizium–Gehalt. Die VS3 weist im Vergleich zu VS2 bei den as–quenched– und Q&T 700 °C–Güten leicht höhere Werte bei Zugfestigkeit, Härte und Dehngrenze auf. Gleichzeitig ist aber auch das Verhalten gegenüber Wasserstoffversprödung verbessert, was auf einen negativen Einfluss von Silizium schließen lässt. Hier ist auch deutlich zu sehen, dass das hohe Festigkeitsniveau nicht unmittelbar einen negativen Einfluss auf die Wasserstoffversprödung hat. Überlegungen haben dazu geführt, den Einfluss der Eigenspannungen über die Dilatation zu vergleichen (siehe Abbildung 6.3 a und b). Die Werte kommen aus der Ermittlung der ZTU–Schaubilder. Die as–quenched–Gefüge weisen in beiden Fällen eine



(a) Netzdiagramm der VS2.

(b) Netzdiagramm der VS4.

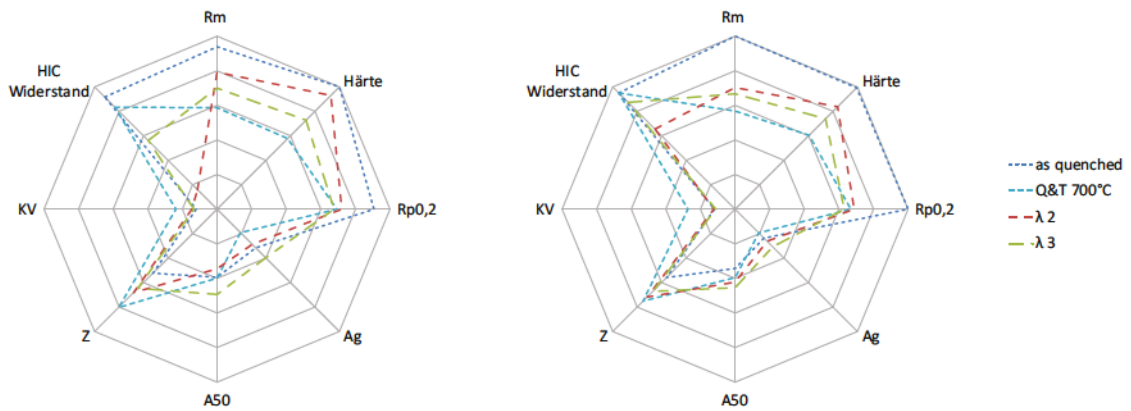
Abbildung 6.1: Vergleich der as-quenched, Q&T 700 °C, $\lambda=2$ und $\lambda=5$ Wärmebehandlungen der Versuchsschmelzen 2 und 4.

Dilatation von 0,35 % auf. Die kontinuierlichen Abkühlungen zeigen bei VS2 deutlich höhere Festigkeiten, jedoch gleichzeitig weit geringere Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung. Bei beiden Schmelzen tritt bei der Abkühlung mit $\lambda=2$ eine Dilatation von 0,23 %. Daher kann auch hier die Überlegung der Eigenspannungen über die Dilatation nicht bestätigt werden.

In den Abbildungen 6.4 a und b sind die Schmelzen 5 und 6 gegenüber gestellt. Der Vergleich soll auf soll auch auf VS2 bezogen werden, da VS5 und VS6 jeweils das gleiche Legierungskonzept wie VS2 mit reduzierten (VS5 0,07 % und VS6 0,15%) Kohlenstoff-Gehalt aufweisen. Die as-quenched Zustände nehmen entsprechend ihres Kohlenstoff-Anteils an Zugfestigkeit ab. Bei der Vergütung mit 700 °C ist dieser Trend im Vergleich von VS5 und VS6 nicht mehr ganz so deutlich zu erkennen. Auch die Bruchdehnung, Gleichmaßdehnung und Einschnürung weisen keine signifikanten Unterschiede auf. Deutlich gesteigert ist bei der VS6 die Kerbschlagarbeit gegenüber VS5 und VS2 beim vergüteten Zustand. Die Wasserstoffversprödung weist zwischen VS5 und VS6 keine signifikanten Unterschiede auf, gegenüber VS2 ist eine deutliche Verbesserung zu erkennen. Bei den kontinuierlichen Abkühlungen sind bei $\lambda=2$ die Verläufe zwischen VS5 und VS6 sehr ähnlich, wobei letztere Schmelze vor allem eine ausgeprägtere Zugfestigkeit aufweist. Auch die Kerbschlagarbeit ist bei VS6 gegenüber VS2 und VS5 höher. Die Wasserstoffversprödung ist zwar bei beiden Schmelzen für $\lambda=2$ deutlich besser als bei VS2, jedoch weit unter den as-quenched- oder Vergütungszuständen. Es fällt auf, dass der Kurvenverlauf und dessen Werte von $\lambda=2$ bei VS6 und VS5 ähnlich jenen von VS3 ist. VS3 zeigt eine höhere Dehngrenze, wobei VS6 und VS5 vor allem eine größere Gleichmaßdehnung aufweisen.

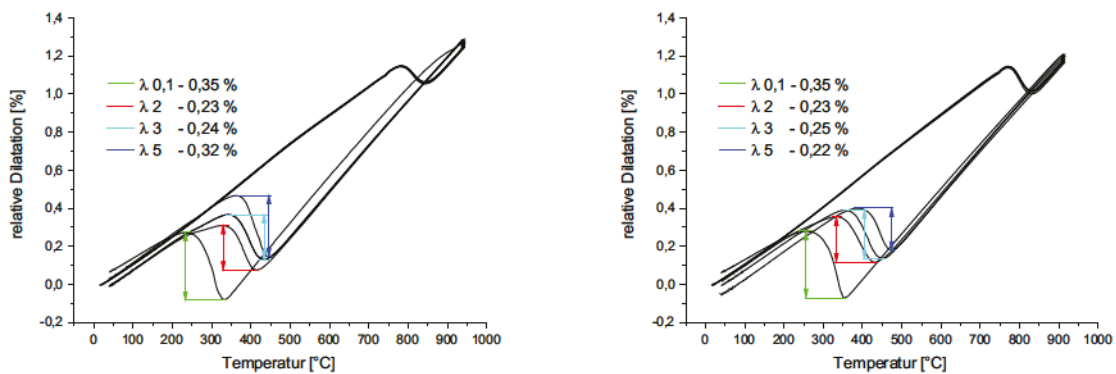
Bei den kontinuierlichen Abkühlungen $\lambda=5$ ist die Zugfestigkeit von VS2 gegenüber VS6 und diese nochmals signifikant gegenüber VS5 höher. Gleichzeitig ist allerdings die Wasserstoffversprödung von VS5 und VS6 deutlich höher. Auch die Dehnungen und die Einschnürung sind bei VS5 höher als bei VS6 und schließlich bei VS2.

In Abbildung 6.5 a und b sind die Schmelzen VS7 und VS8 verglichen, über die der Einfluss des Kupfers sichtbar wird. Die Schmelze 8 ohne Kupfer zeigt sowohl bei der as-quenched wie



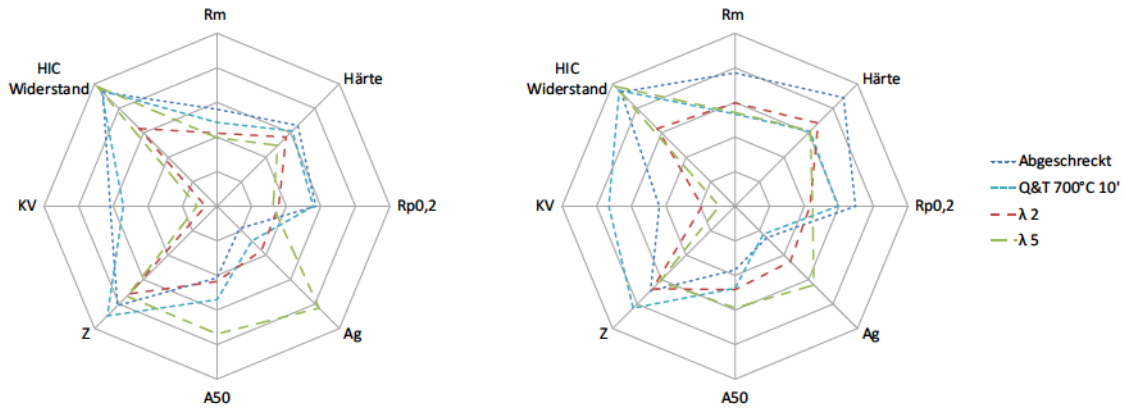
(a) Netzdiagramm der VS2. Die grüne strichpunktiierte Linie ist mit der kontinuierlichen Abkühlung $\lambda=5$ wärmebehandelt. (b) Netzdiagramm der VS3. Die grüne strichpunktiierte Linie ist mit der kontinuierlichen Abkühlung $\lambda=3$ wärmebehandelt.

Abbildung 6.2: Vergleich der as-quenched, Q&T 700 °C, $\lambda=2$ und kontinuierlichen Abkühlung $\lambda=5$ bei (a) und $\lambda=3$ bei (b) Wärmebehandlungen der Versuchsschmelzen 2 und 3.



(a) Dilatometerkurven der Versuchsschmelze 2. (b) Dilatometerkurven der Versuchsschmelze 3.

Abbildung 6.3: Vergleich der Dilatation aus den ZTU – Aufnahmen der Versuchsschmelzen 2 und 3.

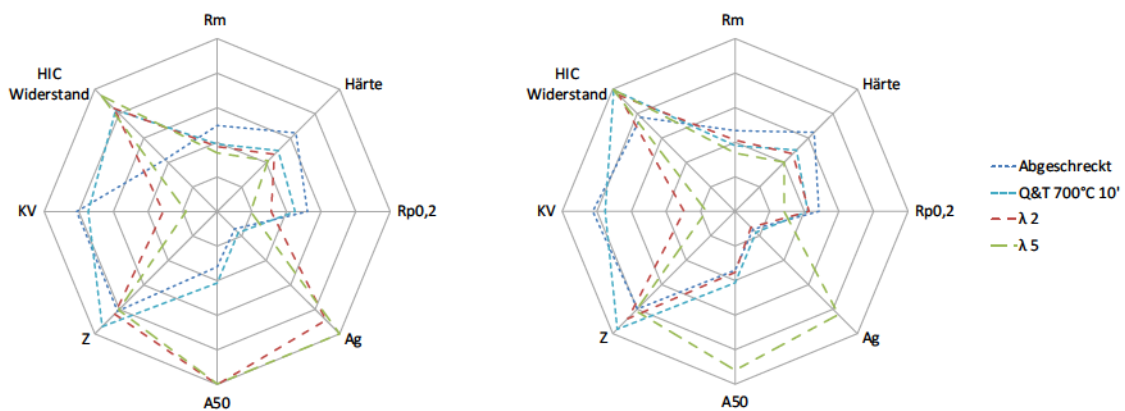


(a) Netzdiagramm der VS5.

(b) Netzdiagramm der VS6.

Abbildung 6.4: Vergleich der as-quenched, Q&T 700 °C $\lambda=2$ und $\lambda=5$ Wärmebehandlungen der Versuchsschmelzen 5 und 6.

der Vergütungs-Routen und den kontinuierlichen Abkühlungen ein deutlich besseres Verhalten gegen Wasserstoffversprödung. Das mechanische Verhalten ist durch das Kupfer kaum besser, jedoch wird vor allem bei den kontinuierlichen Abkühlungen der Einfluss auf die Dehnungen (Bruch- und Gleichmaßdehnung) deutlich.



(a) Netzdiagramm der VS7.

(b) Netzdiagramm der VS8.

Abbildung 6.5: Vergleich der as-quenched, Q&T 700 °C $\lambda=2$ und $\lambda=5$ Wärmebehandlungen der Versuchsschmelzen 7 und 8.

Im Vergleich zeigen die as-quenched-Gefüge die höchsten Festigkeiten bei relativ starkem Widerstandsverhalten gegen Wasserstoffversprödung. Des Weiteren wird deutlich dass die höheren und mittleren Kohlenstoff-Gehalte (VS2, VS3, VS4 und VS6) einen besseren Gesamteindruck machen. Auf den ersten Blick zeigt die mittlere Kohlenstoff-Güte VS6 (0,15 %) für das karbidfreie Gefüge mit ihrer Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung, dem Festigkeitsniveau und den Zähigkeitsverhalten den besten Eindruck.

7 Schlussfolgerungen

Durch die Untersuchungen an den verschiedenen Schmelzen, der Bewertung möglicher Wärmebehandlungen und der umfassenden Patentrecherche kann durch die vorliegende Arbeit ein ganzheitliches Bild zur Herstellung von karbidfreien bainitischen nahtlosen Rohren gezeichnet werden. Es konnten zuvor formulierte Ziele und Thesen bestätigt oder zumindest diskutiert werden.

Aus einer detaillierten Analyse des Herstellprozesses war es möglich, Einflüsse und Wirkung zur Ausbildung eines karbidfreien bainitischen Gefüges für nahtlose Rohre aufzuzeigen. So können die Legierungszusammensetzung und die Zeit – Temperatur – Führung als Hauptmerkmale identifiziert werden. Eine Bewertung der möglichen Wärmebehandlungsrouten zwischen isotherm eingestellten Bainit, Quenching and Partitioning und Bainit aus kontinuierlicher Abkühlung zeigt, dass mit bestehender Anlage durch Kombination der Zwischenerwärmung des Rohres und dem Hubrechenkühlbett ein im Vergleich kostengünstiger Prozess zur Erreichung eines karbidfreien Bainit realisiert werden kann. Die kontinuierliche Abkühlung bietet zusätzlich den Vorteil eines homogenen Gefüges. Unter Einbeziehung der Möglichkeit der Rohrschnellkühlung nach dem Streckreduzierwalzwerk für as- quenched Gefüge kann gezeigt werden, dass Zugfestigkeiten bis zu 1800 MPa und knapp 10 % Bruchdehnung bei 42% Einschnürung erreicht werden können (VS3). Dies führt zu einem Vergleichswert von 17 GPa% PSE. Alternativ kann mit einem leicht geänderten Legierungskonzept das mechanische Verhalten dahingehend gesteigert werden, dass die Zugfestigkeit bei knapp 1700 MPa und die Bruchdehnung bei rund 11 %, und ein PSE bei 18,3 GPa% liegt (VS2). Bei dem um etwa ein Viertel gesenkten Kohlenstoffgehalt der VS6 kann gezeigt werden, dass das PSE über die verschiedenen Gefügemodifikationen konstant höher liegt. Auch hier wird die gewünschte Dehngrenze von 900 MPa bei den Vergütungsgefügen erreicht.

Der Kern der Arbeit beschäftigte sich mit dem Vergleich unterschiedlicher bainitischer Mikrostrukturen mit Vergütungsgefügen zur Erzielung hoher Festigkeit bei gleichzeitig hoher Zähigkeit zur Anwendung als hochfestes Ölfeldrohr. Aus den Schmelzen war es möglich mit einem karbidfreien Gefüge Zugfestigkeiten von bis etwa 1200 MPa mit Bruchdehnungen im Bereich von 15 % und Einschnürung von 55 % zu erreichen.

Es konnte herausgearbeitet werden, dass die karbidfreien bainitischen Gefügestände aus der kontinuierlichen Abkühlung (granularer Bainit) wegen der Kombination ihrer mechanischen Eigenschaften und kostengünstigeren Herstellung ohne zusätzliche Aggregate (Abkühlung am Hubrechenbett) einen klaren Vorteil gegenüber den martensitischen Anlasszuständen bieten. Auch hier war ein PSE im Bereich von 17,5 GPa% erreichbar (VS4). Durch die verschiedenen Wege über die karbidfreie bainitische Güten eingestellt wurden kann klar dargestellt werden, dass die Gestalt des Restaustenits im Gefüge ein wesentlicher Parameter ist. Dieser beeinflusst in seiner Form und Größe das Gefüge und daraus folgend das Materialverhalten. Große blockförmige In-

seln an Austenit die zur Umwandlung neigen sollten möglichst vermieden werden. Der RA wird einerseits durch die Temperatur – Zeit – Prozessführung, andererseits durch die Komplexität der Legierungszusammensetzung Kohlenstoff, Silizium, Mangan und Chrom bestimmt. Der RA zeigt auch den Haupteinfluss auf die Wasserstoffversprödung und wirkt unterschiedlich durch die verschiedenen Gefügemodifikationen. Austenit kann als Speicher für Wasserstoff Vorteile bringen, setzt aber im Falle einer Umwandlung zu Martensit oder Bainit diesen frei und fördert somit das Risswachstum und die Versprödung. Dementsprechend zeigen Stähle mit Mischungsgefügen aus Martensit und Bainit ein gutes Verhalten gegenüber Wasserstoffversprödung bei gleichzeitig guter Festigkeit – Zähigkeits – Kombination, es muss aber auf die Art des vorliegenden Restaustenits geachtet werden. Gelöstes Chrom wirkt sich auf die Wasserstoffversprödung positiv aus. Es konnte gezeigt werden, dass bei niedrigem Silizium- und Bor-Gehalt die Wasserstoffversprödung verbessert ist. Aus Vergleichsuntersuchungen mit einer industriell angewandten Schmelze kann gezeigt werden, dass Kupfer bei karbidfreien bainitischen Morphologien aus der kontinuierlichen Abkühlung die Kerbschlagarbeit und das Festigkeits – Zähigkeitsverhalten negativ beeinflusst. Überlegungen des Einflusses der verminderten Dilatation aus der Bainitumwandlung gegenüber dem Martensitgefüge zu den Themen Rissempfindlichkeit oder Wasserstoffversprödung konnten keine Klärung bringen. Dies liegt vor allem darin begründet, dass die Ausprägung der Dilatometerkurven zwischen den Bainit – und Martensitgefügen keine deutlichen Unterschiede aufweisen. Des Weiteren wird der Bildungsmechanismus von Bainit gegenwärtig vornehmlich als displaziv angenommen. Dies entspricht in den Erläuterungen und Diskussion dem des Martensit, woraus auch hier keine Unterschiede festgemacht werden können.

Die Untersuchungen der Wärmebehandlung Quenching and Partitioning konnten keine reproduzierbaren und eindeutigen Ergebnisse bringen. Dies liegt vor allem an den relativ großen Geometrien der Proben die verwendet wurden, andererseits an der Prozessführung, wo versucht wurde mittels Wasser (Sprühnebel) ohne Salzbad die Temperatur zu steuern. Es konnte festgestellt werden, dass je höher der Kohlenstoff – Gehalt der Schmelze ist, der Prozess schwieriger zu kontrollieren ist und das mechanische Verhalten weit streut. Es kann aber auch gezeigt werden, dass diese Art der Wärmebehandlung eine sehr gute Möglichkeit bietet um hochfeste Gefüge mit karbidfreier bainitischer Mikrostruktur zu erzielen.

7.1 Ausblick

Die aktuellen Entwicklungen in der Stahlforschung versprechen eine immer bessere Kombination der Eigenschaften Festigkeit und Zähigkeit. Nach den ersten beiden Generationen der AHSS wird nun intensiv im Nanometerbereich versucht hochfeste Gefüge zu gestalten. Ein wichtiger Aspekt wird die Übertragbarkeit der wissenschaftlichen Ergebnisse und Erkenntnisse auf ein breites Spektrum an Produkten sein. Nahtlose Rohre nehmen in diesen Betrachtungen auch zukünftig eine wichtige Rolle für Anwendungen im Bereich der Ölfeld – oder Automobilindustrie ein. Gerade weil gegenwärtig eine konjunkturelle Stagnation weltweit vorherrscht, bietet die Verbesserung der mechanischen und chemischen Eigenschaften von Stahlanwendungen einen entscheidenden Wettbewerbsvorteil.

Zu den in dieser Arbeit vorgelegten Charakterisierungen unterschiedlicher Legierungskonzepte, der Darstellung von Wettbewerbsbedingungen und der Analyse zur industriellen Umsetzung eines bainitischen Rohres sind weitere Schritte von besonderem Interesse. Der Eine ist das Auswalzen eines Nahtlosrohres nach gegebener Güte und der in-situ-Einsatz eines solchen mittels eines Feldversuches. Eine Untersuchung weiterer Schmelzen mit Kohlenstoff-Gehalten zwischen 0,15 und 0,2 % können Aufschluss über den optimalen Anteil an Kohlenstoff für die Kombination Festigkeit-Zähigkeit geben. Zur metallkundlichen Beschreibung des Einflusses von Eigenspannungen aus der Bainitbildung auf die Wasserstoffversprödung bzw. Sauer gasbeständigkeit können weitere Untersuchungen Aufschluss bringen. Die Gleeble 3800 bietet hierzu die Möglichkeit unter Spannungsaufbringung das Umwandlungsverhalten der bainitischen Mikrostruktur zu analysieren. Des Weiteren können Untersuchungen mittels Synchrotron zu einem tieferen Verständnis der Eigenspannungen beitragen.

Literaturverzeichnis

- [Aad06] B.S. Aadnøy. *Mechanics of drilling*. Shaker, Aachen, 2006.
- [Aad09] B.S. Aadnøy. *Advanced drilling and well technology*. Society of Petroleum Engineers, Richardson, Texas, 2009.
- [Aar86] H.I. Aaronson. Bainite Reaction. *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, 1:263–266, 1986.
- [AKF04] J. Angeli, A.C. Kneissl, and E. Fürder. Ätztechniken für die Phasencharakterisierung von niedriglegierten, hochfesten Mehrphasenstählen. *Sonderbände der Praktischen Metallographie*, (36):231–241, 2004.
- [AL87] H.I. Aaronson and H.J. Lee. Another visit to the three definitions of bainite. *Scripta Metallurgica*, pages 1011–1016, 1987.
- [API90] API. Specification for Rotary Drilling Equipment, August 1990.
- [API95] API. Recommended Practice for Drill Stem Design and Operating Limits, Jänner 1995.
- [API01] API. Specification for Drillpipe (2002), Oktober 2001.
- [API05] API. Specification for Casing and Tubing, July 2005.
- [ARJSS90] H.I. Aaronson, W.T. Reynolds Jr., G.J. Shiflet, and G. Spanos. Bainite viewed three different ways. *Metall. Trans. A*, (A21):1343–1380, 1990.
- [AST04] ASTM International. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, 2004.
- [Aus78] J.B. Austin. Edgar Collins Bain 1891-1971: A Biographical Memoir. *National Academy of Sciences*, 1978.
- [BA] H.K.D.H. Bhadeshia and Its Alloys. Materials Science & Metallurgy Part II Course C9, Alloys.
- [BE10] T.D. Bigg and D.V. Edmonds. Microstructural Evolution during the Novel Quenching and Partitioning (Q&P) Heat Treatment of Steel. *Materials Science Forum*, 654-656:33–36, 2010.
- [Bea72] C.D. Beachem. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen embrittlement). *Metallurgical Transactions*, (3):437–451, 1972.

- [Bha79] H.K.D.H Bhadeshia. The lower bainite transformation and the significance of carbide precipitation. *Acta Metallurgica*, 28:1103–1114, 1979.
- [Bha96] H.K.D.H. Bhadeshia. New Bainitic Steels by design: Modelling and Simulation for Materials Design. *National Research Institute for Metals*, pages 227–232, 1996.
- [Bha01] H.K.D.H Bhadeshia. *Bainite in Steels: Transformations, Microstructure and Properties: Second Edition*, volume 735. IOM Communications Ld 1 Carlton House Terrace London SW1Y 3DB and IOM Communications, London, 2 edition, 2001.
- [Bha05a] H.K.D.H. Bhadeshia. 52nd Hatfield Memorial Lecture Large chunks of very strong steel. *Materials Science and Technology*, 21(11):1293–1302, 2005.
- [Bha05b] H.K.D.H. Bhadeshia. High Performance Bainitic Steels. *Materials Science Forum*, 500-501:63–74, 2005.
- [BHÅ09] A. Borgenstam, M. Hillert, and J. Ågren. Metallographic evidence of carbon diffusion in the growth of bainite. *Acta Materialia*, 57(11):3242–3252, 2009.
- [Bha10] H.K.D.H. Bhadeshia. A Personal Commentary on “Transformation of Austenite at Constant Subcritical Temperatures”. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 41(6):1351–1390, 2010.
- [Bha15] H.K.D.H. Bhadeshia. Natural Sciences Tripos Part III: M21:Steels: Year 4 - Part III / MAST - Courses, 2015.
- [BL73] H.G. Baumann and W.J. Löpmann. Stahlrohrfehler. *Bänder, Bleche, Rohre*, 14(10):417–429, 1973.
- [Ble14] W. Bleck. Advanced High Strength Steels for the automotive industry - from microstructures to nanostructures: Hochfeste kaltumformbare Stähle für die Automobilindustrie - von der Mikrostruktur zur Nanostruktur. *stahl und eisen*, 134(7):25–34, 2014.
- [BS90] B.L. Bramfitt and J.G. Speer. A perspective on the morphology of bainite. *Metallurgical Transactions A*, 21(3):817–829, 1990.
- [BS94] H.K. Birnbaum and P. Sofronis. Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture. *Materials Science and Engineering: A*, 176(1-2):191–202, 1994.
- [BS15] H.K.D.H. Bhadeshia and D.-W. Suh. Is low phosphorus content in steel a product requirement? *Ironmaking & Steelmaking*, 42(4):259–267, 2015.
- [Buc02] B. Buchmayr. *Werkstoff- und Produktionstechnik mit Mathcad: Modellierung und Simulation in Anwendungsbeispielen*. Springer, Berlin, 2002.
- [Buc15] B. Buchmayr. Aktuelle Entwicklungstrends und zukünftige Herausforderungen

- im Bereich der Umformtechnik. *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, 2015.
- [Bucck] B. Buchmayr. Bainitic forging steels. *Materials Science and Technology*, in Druck.
- [BW82] H.K.D.H. Bhadeshia and A.R. Waugh. Bainite: An atom-probe study of the incomplete reaction phenomenon. *Acta Metallurgica*, 30(4):775–784, 1982.
- [CB96] L.C. Chang and H.K.D.H. Bhadeshia. Microstructure of lower bainite formed at large undercoolings below bainite start temperature. *Materials Science and Technology*, 12:233–236, 1996.
- [CBM⁺02] F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia, K.J.A. Mawella, D.G. Jones, and P. Brown. Very strong low temperature bainite. *Materials Science and Technology*, 18(3):279–284, 2002.
- [CF75] R. Chatterjee-Fischer. Überblick über die Umwandlung in der Bainitstufe und ihre Anwendung. *DRAHT-Fachzeitschrift*, 1975(12):618–621, 1975.
- [Cha04] L.C. Chang. Microstructures and reaction kinetics of bainite transformation in Si-rich steels. *Materials Science and Engineering, A* 368(1-2):175–182, 2004.
- [CL82] W. Y. Choo and J.-Y. Lee. Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron. *Metall. Tran.*, 13A:135–140, 1982.
- [CMBGM07] F. Caballero, M. Miller, S. Babu, and C. Garcia-Mateo. Atomic scale observations of bainite transformation in a high carbon high silicon steel. *Acta Materialia*, 55(1):381–390, 2007.
- [CRH⁺12] F.G. Caballero, H. Roelofs, St. Hasler, C. Capdevila, J. Chao, J. Cornide, and C. Garcia-Mateo. Influence of bainite morphology on impact toughness of continuously cooled cementite free bainitic steels. *Materials Science and Technology*, 28(1):102–195, 2012.
- [Das14] Dassault Systèmes, editor. *Abaqus 6.14 Documentation*, volume IV. Dassault Systèmes Simulia Corp., Providence,, 2014.
- [DBK30] E.S. Davenport, E.C. Bain, and N.J. Kearney. Transformation of austenite at constant subcritical temperatures. volume 90, pages 117–154. 1930.
- [DGSB85] S. Denis, E. Gautier, A. Simon, and G. Beck. Stress–phase-transformation interactions – basic principles, modelling and calculation of internal stresses. *Materials Science and Technology*, 1(10):805–814, 1985.
- [DIN94] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Begriffe der Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen, Januar 1994.
- [DIN01] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Metallische Werkstoffe Zugversuch Teil 1: Prüfverfahren bei Raumtemperatur, Dezember 2001.

- [DIN03] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Stahl Mikrophotographische Bestimmung der scheinbaren Korngröße, September 2003.
- [DMLC⁺08] E. De Moor, S. Lacroix, A.J. Clarke, J. Penning, and J. Speer. Effect of Retained Austenite Stabilized via Quench and Partitioning on the Strain Hardening of Martensitic Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39A:2586–2595, 2008.
- [Ehr90] S. Ehrlich. *Umwandlungsverhalten und Gefüge des bainitisch-austenitischen Stahls 80 Si 10*. PhD thesis, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, 1990.
- [EJH⁺11] S. Engineer, P. Janssen, M. Härtel, C. Hampel, and F. Randelhoff. Technological Properties of the New High-Strength Bainitic Steel 20MnCrMo7: Ein neuer hochfester bainitischer Stahl / A new high-strength bainitic steel. In *Proceedings of the 3rd International Conference on Steels in Cars and Trucks*, pages 404–411. 2011.
- [EML52] W. Eilender, R. Mintrop, and W. Lutz. *Untersuchungen über die Zwischenstufenvergütung von Warmarbeitsstählen*. Stahl und Eisen, 72 edition, 1952.
- [Fe14] U. Fritsching and et. al., editors. *EcoForge - Prozessintegrierte Wärmebehandlung bainitischer Stähle*. Garbsen, 2014.
- [Fie13] L.C.D. Fielding. The Bainite Controversy. *Materials Science and Technology*, 29(4):383–399, 2013.
- [FSH⁺14] L. Fielding, E.J. Song, D.-K. Han, H.K.D.H. Bhadeshia, and D.-W. Suh. Hydrogen diffusion and the percolation of austenite in nanostructured bainitic steel. *Proceedings of the Royal Society A 470*, 2014(A470):1–32, 2014.
- [GM05] A.A. Gorni and P.R. Mei. Development of alternative as-rolled alloys to replace quenched and tempered steels with tensile strength in the range of 600–800 MPa. *Journal of Materials Processing Technology*, 162-163:298–303, 2005.
- [GMPCB04] C. Garcia-Mateo, M. Peet, F.G. Caballero, and H.K.D.H. Bhadeshia. Tempering of hard mixture of bainitic ferrite and austenite. *Materials Science and Technology*, 20(7):814–818, 2004.
- [Got01] G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde: Mit 26 Tabellen*. Springer-Lehrbuch. Springer, Berlin [u.a.], 2. edition, 2001.
- [GP09] C.H. Gür and J. Pan. *Handbook of thermal process modeling of steels*. CRC Press and IFHTSE/International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering, Boca Raton, 2009.
- [GPB09a] G. Gomez, T. Pérez, and H. K. D. H. Bhadeshia. Air cooled bainitic steels for strong, seamless pipes Part 1 – alloy design, kinetics and microstructure. *Materials Science and Technology*, 25(12):1501–1507, 2009.
- [GPB09b] G. Gomez, T. Pérez, and H. K. D. H. Bhadeshia. Air cooled bainitic steels for

- strong, seamless pipes Part 2 – properties and microstructure of rolled material. *Materials Science and Technology*, 25(12):1508–1512, 2009.
- [GPB10] G. R. Gomez, T. E. Pérez, and H.K.D.H. Bhadeshia. High strength bainitic steel for OCTG applications, 2010.
- [HHR07] H. Hallberg, P. Hakansson, and M. Ristinmaa. A constitutive model for the formation of martensite in austenitic steels under large strain plasticity. *International Journal of Plasticity*, 23(7):1213–1239, 2007.
- [Hil57] M. Hillert. The role of interfacial energy during solid state phase transformations. *Jernkontorets Annaler*, (141):757–789, 1957.
- [Hir80] J.P. Hirth. Effect of hydrogen on the properties of iron and steel. *Metallurgical Transactions A*, 11:861–890, 1980.
- [HKKW07] F. Hairer, A. Karellova, C. Kremaszky, and E. Werner. Gefügeätzung für Komplexphasenstähle - Posterbeitrag, 2007.
- [HNS11] H. Hoffmann, R. Neugebauer, and G. Spur. *Handbuch Umformen*. Hanser, Carl, München, 2. edition, 2011.
- [Hol15a] M. Holy. Stahl als "Herzstück" der EU. *Industriemagazin*, 01.06.2015.
- [Hol15b] M. Holy. Die Stahlbranche ist alarmiert. *Industriemagazin Verlag GmbH*, 14.08.2015.
- [HRUK11] S. Hasler, H. Roelofs, U. Urlaub, and J. Kruse. New Bainitic Steel for Cold Heading Applications. In *3rd International Conference on Steels in Cars and Trucks*, pages 307–314. 2011.
- [ISO15] ISO. Procedures for testing casing and tubing connections, 2002-12-15.
- [ISO21] ISO/CD. Drilling and production equipment — Part 1: Drill stem design and operating limits, 2004-04-21.
- [ISO09] ISO. Steel – Hardenability test by end quenching (Jominy test), 1999-09-09.
- [Jac04] P.J. Jacques. Transformation-induced plasticity for high strength formable steels. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8(3-4):259–265, 2004.
- [KA67] K. R. Kinsman and H. I. Aaronson. Transformation and Hardenability in Steels. Ann Arbor, Michigan, 1967.
- [Kai15] R. Kaiser. *FE-Modell zur Berechnung der spannungsinduzierten Restaustenit-Umwandlung am Dichtsitz beim Verschrauben von Rohren: Abschlussbericht zur Modellerstellung*. Institut für Mechanik, 11 2015.
- [KBR11] J. Klarner, B. Buchmayr, and W. Rainer. ToughTubes® - extrem feinkörnige nahtlose Stahlrohre. *BHM*, 156(5):168–174, 2011.

- [KC52] T. Ko and S.A. Cotrell. The formation of bainite. *Journal of The Iron and Steel Institute*, (172):307–313, 1952.
- [KC70] D. Kalish and M. Cohen. Structural changes and strengthening in the strain tempering of martensite 1970, 6, 156–166. *Materials Science and Engineering*, (6):156–166, 1970.
- [Kla09] J. Klarner. *Thermomechanische Behandlung beim Walzen von nahtlosen Stahlrohren*. PhD thesis, Montanuniversität Leoben, Leoben, November 2009.
- [Kla12] M. Klawns. *Untersuchungen von Reibungskoeffizienten für OCTG-Gewindefette unter hohen Flächenpressungen*. PhD thesis, Technischen Universität Clausthal, Clausthal, 2012.
- [KM59] D. Koistinen and R. Marburger. A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels. *Acta Metallurgica*, 7(1):59–60, 1959.
- [Ko53] T. Ko. The Formation of Bainite in an EN 21 Steel. *Journal of The Iron and Steel Institute*, pages 16–18, 1953.
- [Kol15] A. Kolbinger. Ölpreis (Brent), ISIN: XC0009677409 WKN: 967740, 2015.
- [KS30] G.V. Kurdjumov and G. Sachs. Über den Mechanismus der Stahlhärtung. *Z.Phys.*, 64:325–343, 1930.
- [KT06] J. Klarner and P. Thieven. Mehr Flexibilität durch Gerüste mit anstellbaren Walzen für Streckreduzierwalzwerke. *stahl und eisen*, 126, 2006.
- [KT07] J. Klarner and H. Teuschl. Strategie zur Flexibilisierung des Walzgerüsteinsatzes beim Streckreduzieren von Rohren. In B. Buchmayr, editor, *Seminar Rohrherstellung und -verarbeitung*, pages 87–102, 2007.
- [Kur76] G.V. Kurdjumov. Martensite Crystal Lattice, Mechanism of Austenite – Martensite Transformation and behavior of carbon atoms in martensite. *Metallurgical Transactions A*, 7A:999–1011, 1976.
- [KWB12] C. Keul, V. Wirths, and W. Bleck. New bainitic steels for forgings. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 12(2):119–125, 2012.
- [LD89] J. Leblond and J. Devaux. Mathematical modelling of transformation plasticity in steels I: Case of ideal-plastic phases. *International Journal of Plasticity*, 5(6):551–572, 1989.
- [Lie14] D. Liedtke. Bainitisieren: Kontinuierliches oder isothermisches Umwandeln in der Bainitstufe. *Bainitisieren in Theorie und Praxis*, Bremen, 21.10.2014.
- [LKLZ14] X. Y. Long, J. Kang, B. Lv, and F.C. Zhang. Carbide-free bainite in medium carbon steel. *Materials & Design*, 64:237–245, 2014.

- [LL84] H.G. Lee and J.-Y. Lee. Hydrogen trapping by TiC particles in iron. *Acta Metallurgica*, 32(1):131–136, 1984.
- [Lob15] D. Lober. Ätzmittel nach Bechet-Beaujard, 10.12.2015.
- [Lün91] A. Lünenbürger. *Zum Unwandlungs- und Verformungsverhalten bainitisch-austenitischer Siliziumstähle*. PhD thesis, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, 1991.
- [May10] S. Mayer. Einfluss der bainitischen Umwandlung auf die mechanischen Eigenschaften von Warmarbeitsstählen. *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, 155(9):388–393, 2010.
- [md/14] md/k. Frackingboom und Schwellenländer treiben Stahlrohrnachfrage. *stahl und eisen*, 134(3):20–22, 2014.
- [ME14] C. Merkel and S. Enigneer. Hochfester bainitischer Stahl 20MnCrMo7 für Umformanwendungen. *SchmiedeJOURNAL*, 2014:38–41, September 2014.
- [MH61] S.J. Matas and R.F. Hehemann. The structure of bainite in hypereutectoid steels. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 221:179–185, 1961.
- [MJT58] J. Morlet, H. Johnson, and A. Troiano. A new concept of hydrogen embrittlement in steel. *Journal of The Iron and Steel Institute*, 189:37–44, 1958.
- [MM78] A. Massip and L. Meyer. Grobblech und Warmband aus bainitischen Stählen mit sehr niedrigem Kohlenstoffgehalt. *stahl und eisen*, 98/19:989–996, 1978.
- [Möl80] H. Möltner. Wanddickenregelung beim Streckreduzieren von Rohren. *Bänder Bleche Rohre*, 2, 1980.
- [MVP11] E. Miyama, C. Voit, and M. Pohl. Zementitnachweis zur Unterscheidung von Bainitstufen in modernen, niedriglegierten Mehrphasenstählen. *Praktische Metallographie*, 48(5):261–272, 2011.
- [MZ11] E. Macherauch and H.-W. Zoch. *Praktikum in Werkstoffkunde: 91 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik ; mit 23 Tabellen*. Studium. Vieweg et Teubner, Wiesbaden, 11., vollst. überarb. und erw. edition, 2011.
- [NAC03] *Standard test method: Evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen-induced cracking*, volume TM0284-2003 of NACE standard. NACE International, Houston, Tex., 2003.
- [ÖNO01] ÖNORM. Metallische Werkstoffe - Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy - Teil 1: Prüfverfahren (ISO 148-1:2009), 2010-12-01.
- [OOK74] Y. Ohmori, H. Ohtani, and T. Kunitake. Tempering of the Bainite and the Bainite/Martensite Duplex Structure in a Low-Carbon Low-Alloy Steel. *Metal Science*, (8):357–366, 1974.

- [PKS07] R. Pschera, J. Klarner, and C. Sommitsch. Finite Elemente Analyse der Reibungsbedingungen beim Schrägwalzen mit Diescher-Scheiben. In B. Buchmayr, editor, *Seminar Rohrherstellung und -verarbeitung*, pages 59–69, 2007.
- [PMLO02] Y.D. Park, I.S. Maroef, A. Landau, and D.L. Olson. Retained austenite as a hydrogen trap in steel welds. *Welding Journal*, pages 27–35, Februar 2002.
- [Poi91] P. Pointner. *Der Trenntemperaturbereich in Experiment und Theorie*. PhD thesis, Montanuniversität Leoben, Leoben, Mai 1991.
- [PSZ⁺13] E. Paravicini Bagliani, M.J. Santofimia, L. Zhao, J. Sietsma, and E. Anelli. Microstructure, tensile and toughness properties after quenching and partitioning treatments of a medium-carbon steel. *Materials Science and Engineering: A*, 559:486–495, 2013.
- [Rob29] J.M. Robertson. The microstructure of rapidly cooled steel. *J. Iron. Steel Inst.*, (119):391–424, 1929.
- [Röt05] B. Röthler. *Möglichkeiten zur Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften von kaltgewalzten TRIP-Stählen*. PhD thesis, Technische Universität München, München, 2005.
- [Ryu12] J.H. Ryu. *Hydrogen Embrittlement in TRIP and TWIP Steels*. PhD thesis, Pohang University of Science and Technology, Pohang, Korea, 29. 05. 2012.
- [SAME05] J. Speer, F.C.R. Assunção, D. K. Matlock, and D. Edmonds. The “Quenching and Partitioning” Process: Background and Recent Progress. *Materials Research*, 8(4):417–423, 2005.
- [SBS13] E.J. Song, H.K.D.H. Bhadeshia, and D.-W. Suh. Effect of hydrogen on the surface energy of ferrite and austenite. *Corrosion Science*, 77:379–384, 2013.
- [Sch91] U. Schriever. *Untersuchungen zur Wirkungsweise der Elemente Bor, Titan, Zirkon, Aluminium und Stickstoff in wasservergüteten, schweissbaren Baustählen*. Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Generaldirektion Wissenschaft, Forschung und Entwicklung, Luxemburg, 1991.
- [Sch10] G. Schulze. *Die Metallurgie des Schweissens: Eisenwerkstoffe - Nichteisenmetallische Werkstoffe*. VDI-Buch. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 4., neu bearbeitete edition, 2010.
- [Sch15] A. Schwarz. Die große Stahl-Statistik 2015, 2015.
- [SCK⁺07] D.H. Sherman, S.M. Cross, S. Kim, F. Grandjean, G.J. Long, and M.K. Miller. Characterization of the Carbon and Retained Austenite Distributions in Martensitic Medium Carbon, High Silicon Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38(8):1698–1711, 2007.
- [SCP15] S. Sackl, H. Clemens, and S. Primig. Investigation of the Self Tempering Effect

- of Martensite by Means of Atom Probe Tomography. *Practical Metallography*, 52(7):374–383, 2015.
- [SDMC15] J.G. Speer, E. De Moor, and A.J. Clarke. Critical Assessment 7: Quenching and partitioning. *Materials Science and Technology*, 31(1):3–9, 2015.
- [SFA90] G. Spanos, H.S. Fang, and H.I. Aaronson. A Mechanism for the Formation of Lower Bainite. *Metallurgical Transactions A*, 21(6):1381–1390, 1990.
- [SGL⁺03] N. Saunders, Z.M. Guo, X. Li, A.P. Miodownik, and J.-Ph. Schillé. Using JMat-Pro to Model Materials Properties and Behavior. *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, pages 60–65, 2003.
- [SHH79] W. Schwenzfeier, A. Herzog, and J. Hohenwarter. *Walzwerktechnik: Ein Leitfa-den für Studium und Praxis*. Springer-Verlag, Wien and New York, 1979.
- [SMCS03] J. Speer, D. K. Matlock, B.C. de Cooman, and J.G. Schroth. Carbon partitioning into austenite after martensite transformation. *Acta Materialia*, 51(9):2611–2622, 2003.
- [SS13] T. Sourmail and V. Smanio. Optimisation of the mechanical properties of air cooled bainitic steel components through tailoring of the transformation kinetics. *Materials Science and Engineering: A*, 582:257–261, 2013.
- [SW68] G.R. Srinivasan and C.M. Wayman. Transmission electron microscope studies of the bainite transformation in iron-chromium-carbon alloys. *Acta Metallurgica*, 16(5):609–620, 1968.
- [Tho13] S.W. Thompson. Microstructural characterization of an as-quenched HSLA-100 plate steel via transmission electron microscopy. *Materials Characterization*, 77:89–98, 2013.
- [Ver84] *Werkstoffkunde Stahl: Band 1: Grundlagen*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1984.
- [Vet96] H. Vettters. Transformation of austenite into bainitic ferrite and martensite. *steel research*, 67(10):408–411, 1996.
- [Vet11] H. Vettters. Morphologie Bainitischer Gefüge. 2011.
- [VM77] O. Vöhringer and E. Macherauch. Struktur und mechanische Eigenschaften von Martensit. *HTM*, 32(4):153–168, 1977.
- [Wir14] Wirtschaftsvereinigung Stahlrohre e. V. Jahresbericht 2013: Kurzfassung. Kaiserwerther Straße 137, 40474 Düsseldorf, 2014.
- [Wir15] Wirtschaftsvereinigung Stahlrohre e.V. Jahresbericht 2014, 2015.
- [WJ32] F. Wever and W. Jellinghaus. Transformation kinetics of austenite: II. dilatometry investigations of austenite decomposition. *Mitteilungen des Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch*, (14):85, 1932.

- [WVdWVdZ00] J. Wang, P.J. Van der Wolk, and S. Van der Zwaag. On the influence of alloying elements on the bainite reaction in low alloy steels during continuous cooling. In *Journal of Materials Science*, volume 35, pages 4393–4404. 2000.
- [XJY89] S. Xiukui, X. Jian, and L. Yiyi. Hydrogen permeation behavior in metastable austenitic stainless steels 321 and 304. *Acta Metallurgica*, 37(8):2171–2176, 1989.
- [YB09] H. Yang and H.K.D.H. Bhadeshia. Austenite grain size and the martensite-start temperature. *Scripta Materialia*, 60(7):493–495, 2009.
- [Zaj05] S. Zajac. *Quantitative structure-property relationships for complex bainitic microstructures: Final report*, volume 21245 of *Technical steel research. Physical metallurgy*. EUR-OP, Luxembourg, 2005.
- [Zap41] C.A. Zapffe. Hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steel. *AIME* 145, pages 225–271, 1941.

A Werkstoffe

A.1 Chemische Zusammensetzung der untersuchten Versuchsschmelzen 1-8

Tabelle A.1: Chemische Analyse der Versuchsschmelzen (VS) 1-8 in Gew.-%.

Element	VS1	VS2	VS3	VS4	VS5	VS6	VS7	VS8
C	0.247	0.26	0.25	0.21	0.07	0.15	0.07	0.07
Si	1.45	1.00	0.5	0.98	1.00	1.00	0.21	0.21
Mn	1.93	1.49	1.46	1.47	1.49	1.49	1.86	1.86
P	0.008	0.007	0.007	0.006	0.007	0.007	0.007	0.007
S	0.0072	0.0077	0.0075	0.0053	0.0077	0.0077	0.007	0.007
Al	0.01	0.025	0.021	0.022	0.025	0.025	0.03	0.03
Cr	1.29	1.00	0.99	1.3	1.00	1.00	0.11	0.11
Mo	0.67	0.52	0.51	0.5	0.52	0.52	0.02	0.02
Ni	0.016	0.011	0.011	0.012	0.011	0.011	0.1	0.1
V	0.108	0.11	0.11	0.12	0.11	0.11	0.04	0.04
Nb	0.0031	0.002	0.002	0	0.002	0.002	-	-
Ti	0.0023	0.002	0.001	0	0.002	0.002	0.08	0.08
B	0.0037	0.0009	0.0007	0.0006	0.0009	0.0009	0.0015	0.0015
Ca	0.0006	0.0002	0.0004	0.0002	0.0002	0.0002	-	-
N	0.005	0.0058	0.0059	0.0064	0.0058	0.0058	0.01	0.01
Cu	-	-	-	-	-	-	0.19	-

Tabelle A.2: Berechnungsergebnisse der entscheidenden Phasenumwandlungspunkte der Versuchsschmelzen 1-8 aus thermodynamischen Modellen nach Buchmayr, 2002 [Buc02].

Umwandlungspunkt [°C]	VS1	VS2	VS3	VS4	VS5	VS6	VS7	VS8
Ac_1 nach Brandis	749	746	746	751	751	749	726	726
Ac_3 nach Brandis	913	887	860	897	934	915	877	876
M_S								
nach Steven	344	360	367	380	449	413	461	460
nach Andrews	370	373	379	400	477	433	471	470
nach Jaffee & Hollomon	350	371	376	383	436	409	443	444
uB_S Minimum	329	329	358	333	366	351	414	413
uB_S Maximum	444	444	457	451	466	457	481	481

A.2 Berechnungen zu den Versuchsschmelzen 1-8

A.2.1 Berechnungsmodelle zu Phasenumwandlungspunkten nach verschiedenen Ansätzen

A.2.2 Berechnete Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubilder mittels JMatPro®

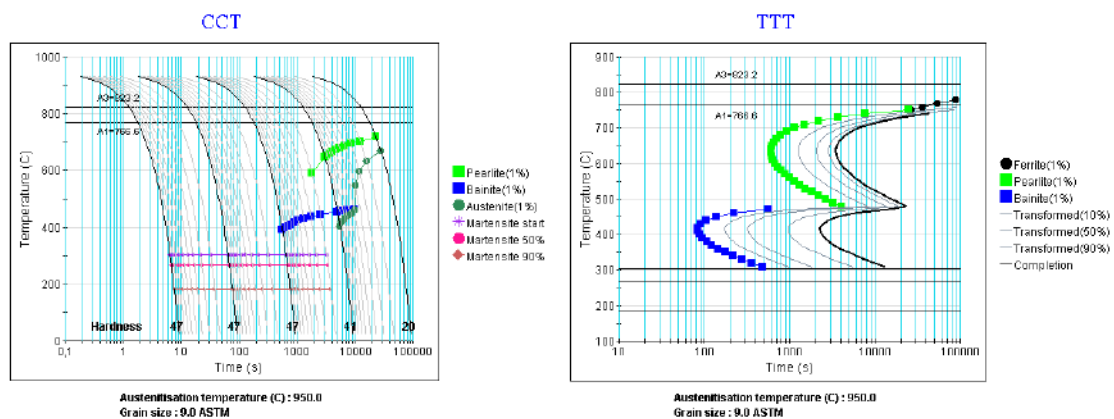


Abbildung A.1: ZTU-Schaubilder aus JMatPro®-Berechnungen der Versuchsschmelze 1, links kontinuierlich, rechts isotherm.

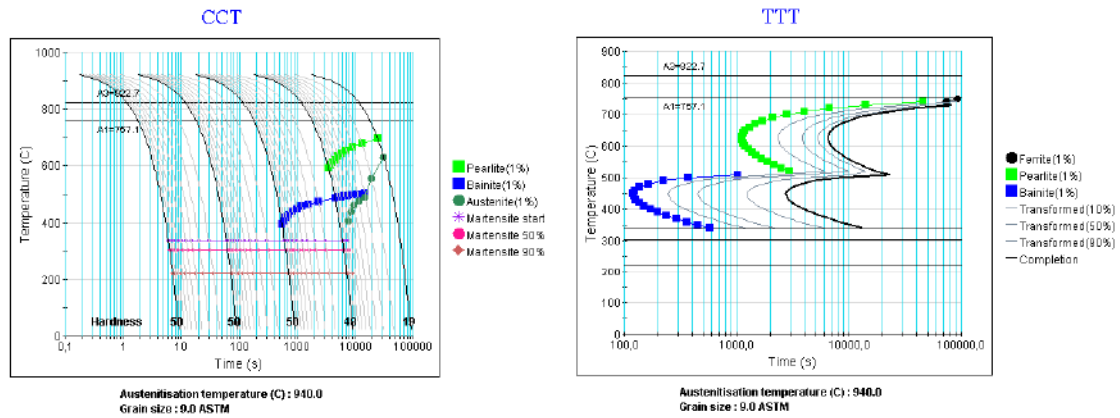


Abbildung A.2: ZTU-Schaubilder aus JMatPro®-Berechnungen der Versuchsschmelze 2, links kontinuierlich, rechts isotherm.

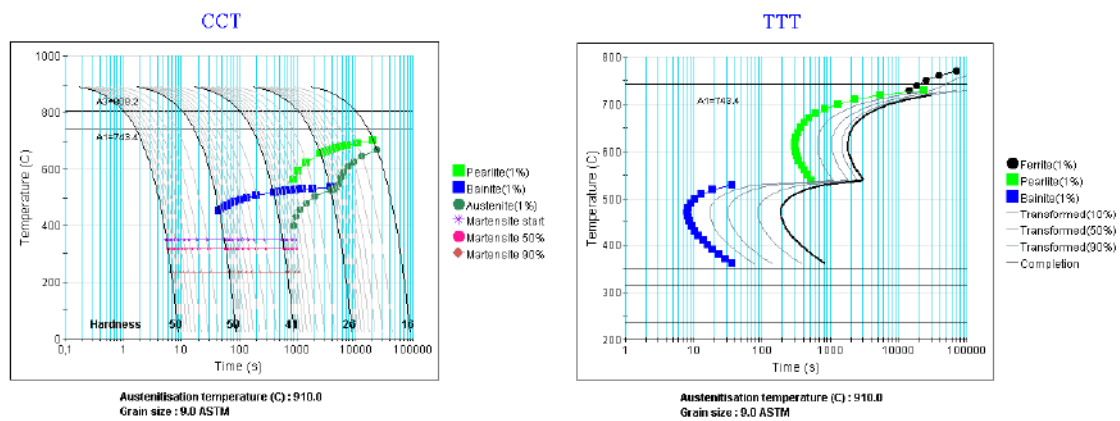


Abbildung A.3: ZTU-Schaubilder aus JMatPro®-Berechnungen der Versuchsschmelze 3, links kontinuierlich, rechts isotherm.

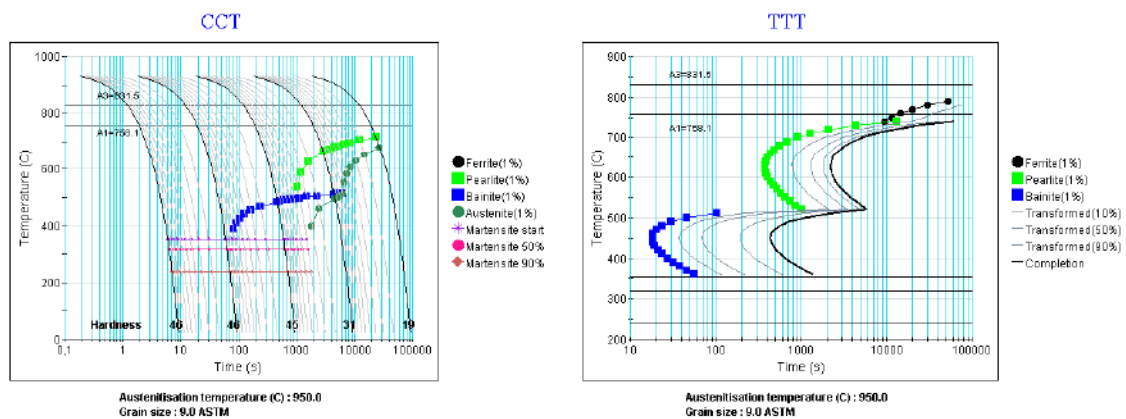


Abbildung A.4: ZTU-Schaubilder aus JMatPro®-Berechnungen der Versuchsschmelze 4, links kontinuierlich, rechts isotherm.

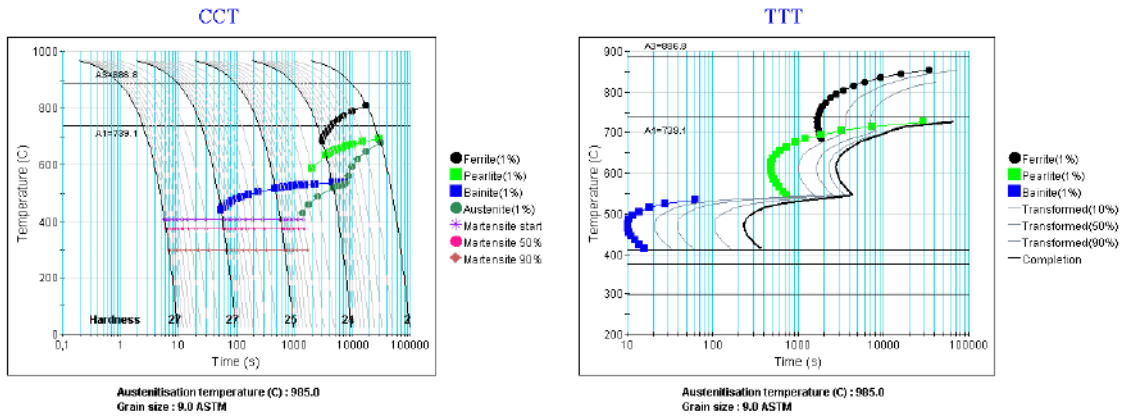


Abbildung A.5: ZTU-Schaubilder aus JMatPro®-Berechnungen der Versuchsschmelze 5, links kontinuierlich, rechts isotherm.

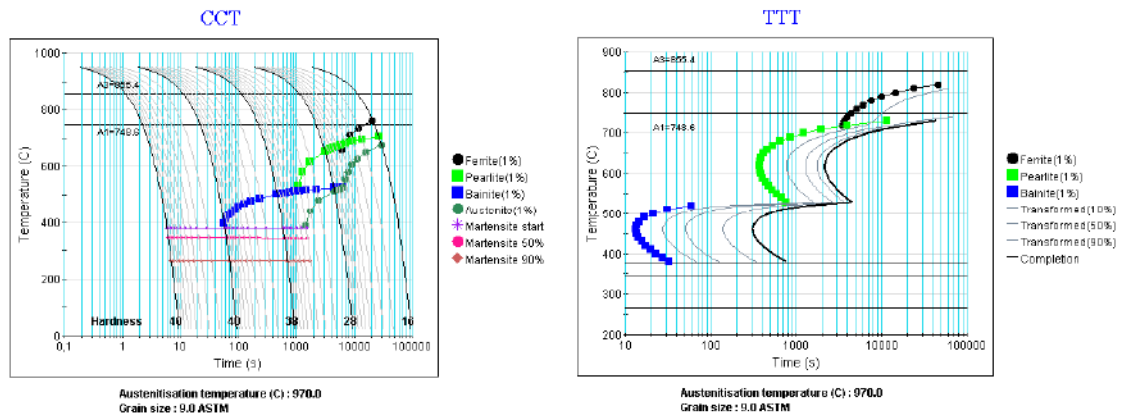


Abbildung A.6: ZTU-Schaubilder aus JMatPro®-Berechnungen der Versuchsschmelze 6, links kontinuierlich, rechts isotherm.

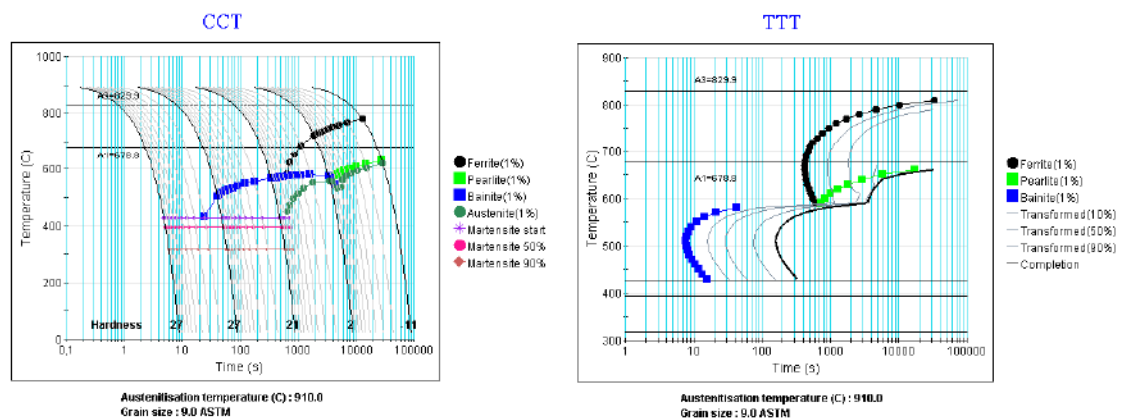


Abbildung A.7: ZTU-Schaubilder aus JMatPro®-Berechnungen der Versuchsschmelze 7, links kontinuierlich, rechts isotherm.

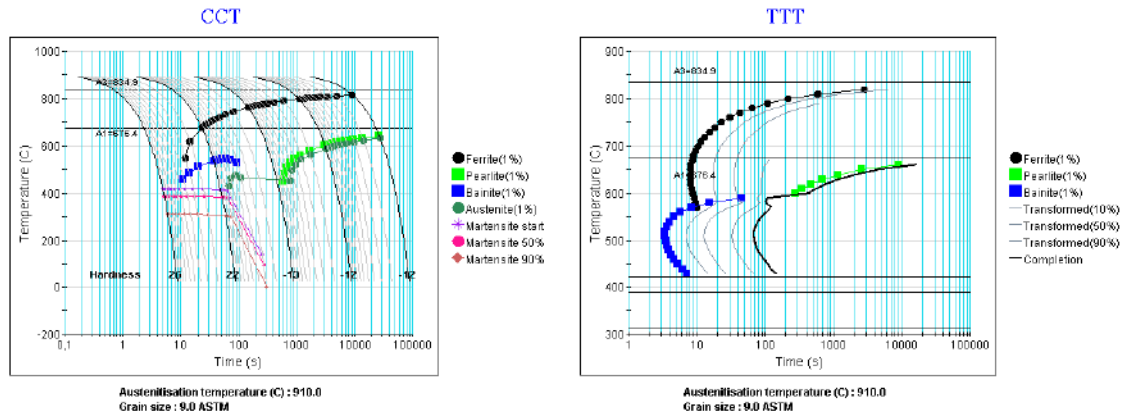


Abbildung A.8: ZTU-Schaubilder aus JMatPro®-Berechnungen der Versuchsschmelze 8, links kontinuierlich, rechts isotherm.

B Tabellen und Diagramme

Verwendete Abkürzungen innerhalb der Tabellen und Diagrammen:

- A_g : Gleichmaßdehnung
- A_{50} : Bruchdehnung
- CSR: Crack Sensitive Ratio
- γ : Austenitisierungsbedingungen
- G: Korngrößenkennzahl
- HRC: Härte nach Rockwell
- iso: isothermes Halten
- K_v : Kerbschlagarbeit,
- λ : Symbol für die Abkühlzeit der kontinuierlichen Abkühlung zwischen 800 und 500 °C
- oB: individuelle Temperatur je Schmelze zur Einstellung des oberen Bainit
- PSE: Product of Strength and Elongation (Gütezahl)
- Q&P: Quenching and Partitioning
- Q&T: Vergütung (Quenching and Tempering)
- R_m : Zugfestigkeit
- $R_{p0,2}$: Dehngrenze
- SD: Standardabweichung
- $T_{Ü27J}$: Übergangstemperatur
- uB: individuelle Temperatur je Schmelze zur Einstellung des unteren Bainit,
- VS: Versuchsschmelze
- Z: Brucheinschnürung
- ' : Haltezeit in Minuten
- °C/s: Grad Celsius pro Sekunde

B.1 Ergebnisse der physikalischen und chemischen Untersuchungen aus Zug-, Kerbschlagbiegeversuch, Härtemessung und Hydrogen Induced Cracking Test

B.1.1 Zugfestigkeit

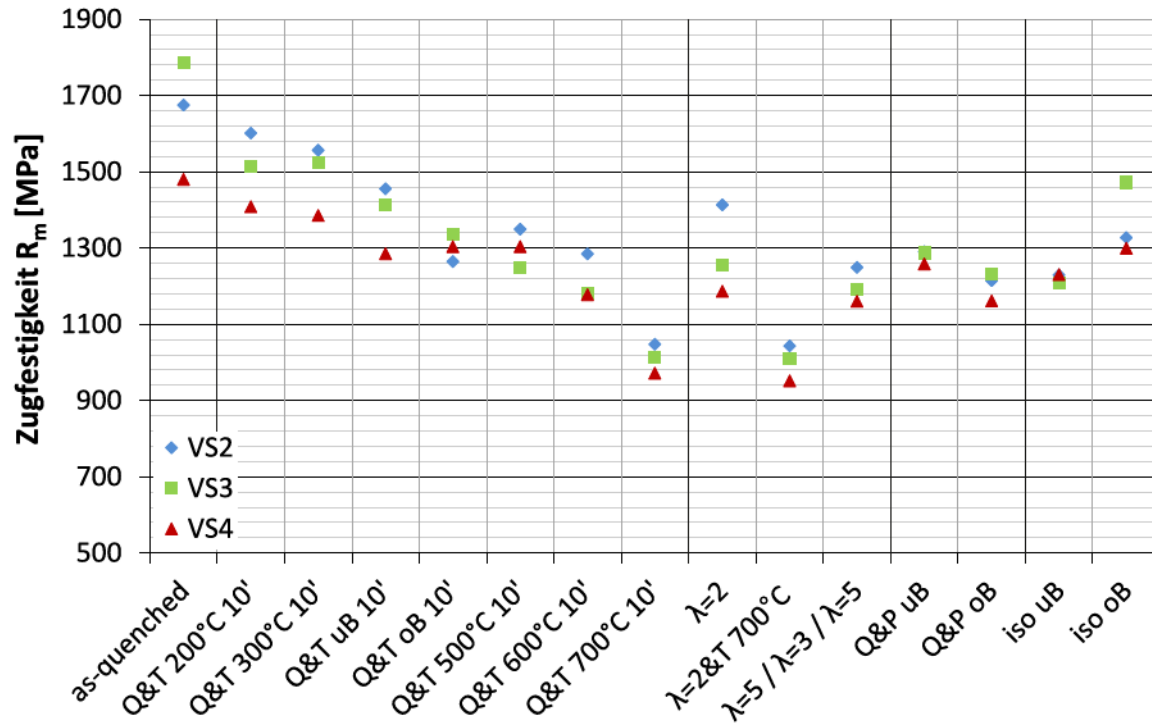


Abbildung B.1: Darstellung der Zugfestigkeit der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 über die untersuchten Wärmebehandlungen nach B.1.

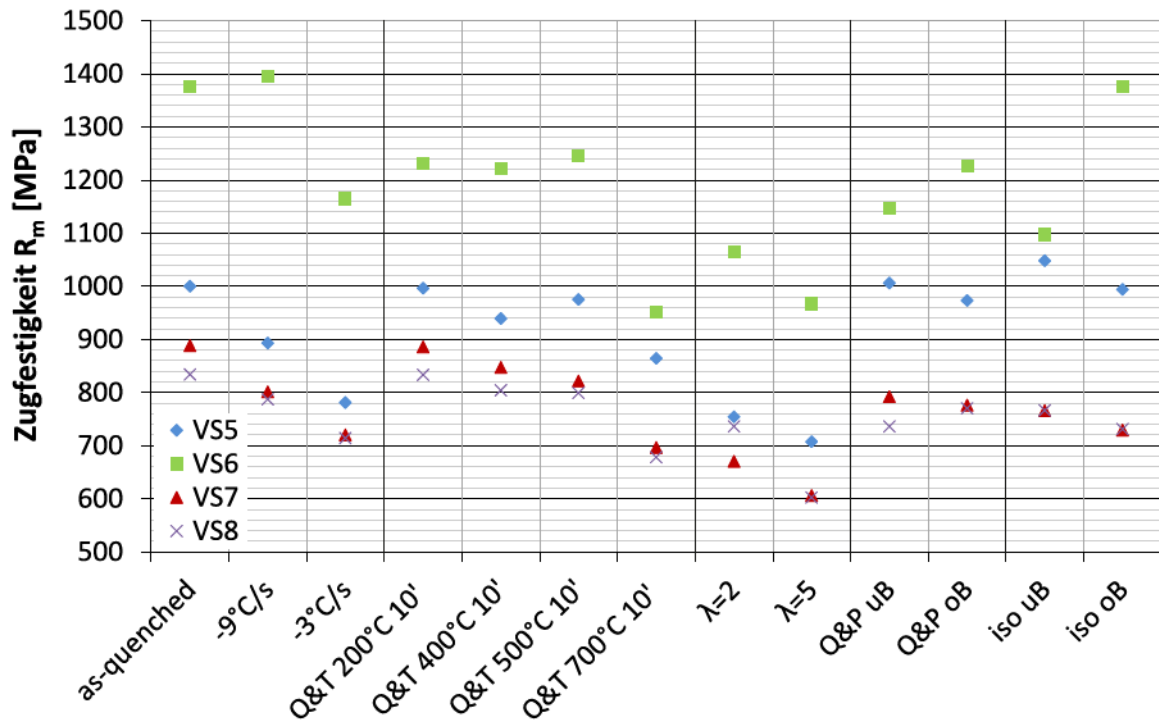


Abbildung B.2: Darstellung der Zugfestigkeit der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8 über die untersuchten Wärmebehandlungen nach B.2.

B.1.2 Dehngrenze

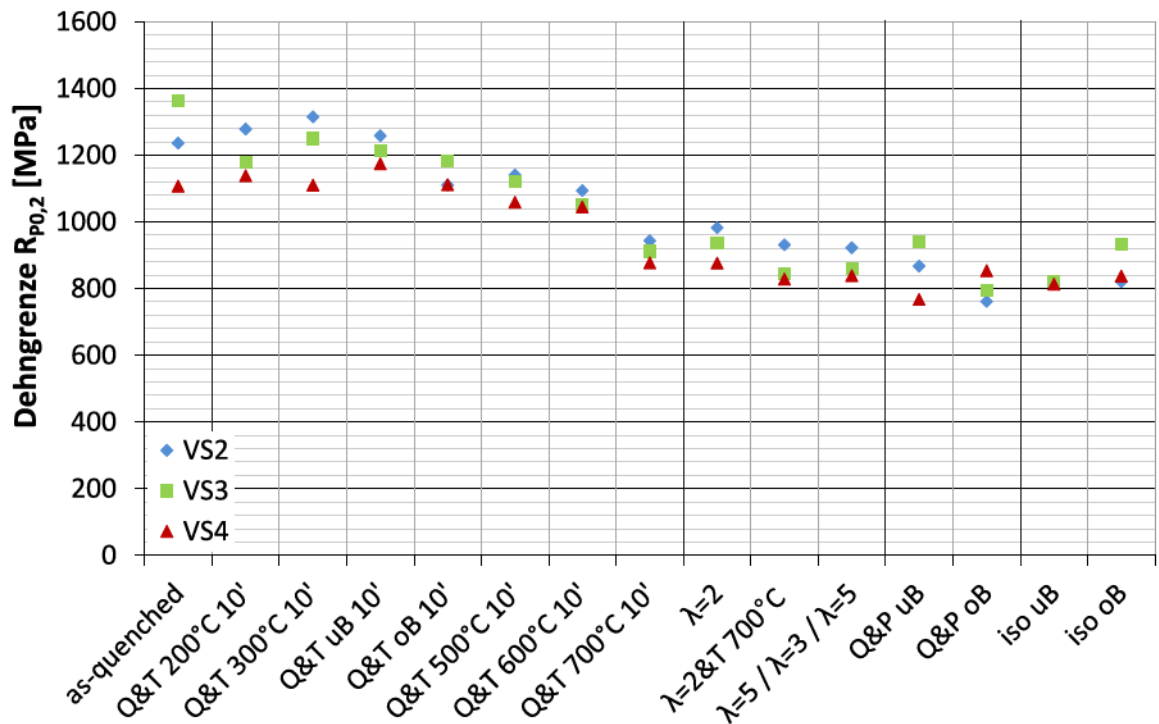


Abbildung B.3: Darstellung der Dehngrenze der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 über die untersuchten Wärmebehandlungen nach B.1.

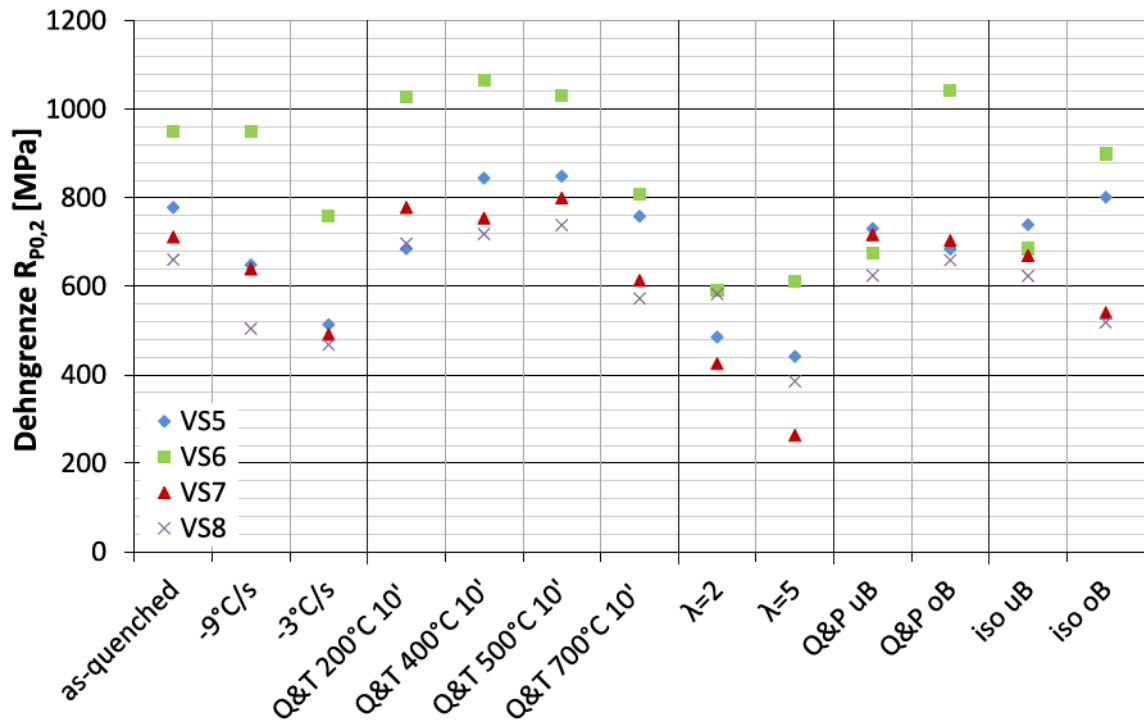


Abbildung B.4: Darstellung der Dehngrenze der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8 über die untersuchten Wärmebehandlungen nach B.2.

B.1.3 Dehngrenzenverhältnis

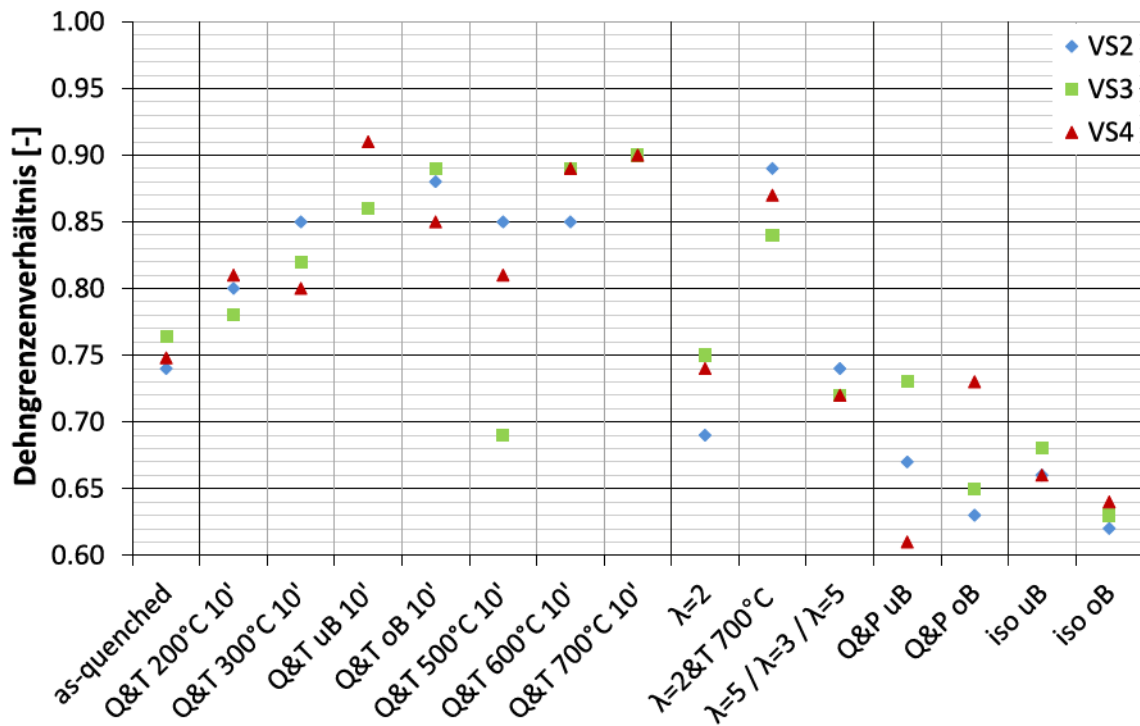


Abbildung B.5: Darstellung des Dehngrenzenverhältnisses der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 über die untersuchten Wärmebehandlungen nach B.1.

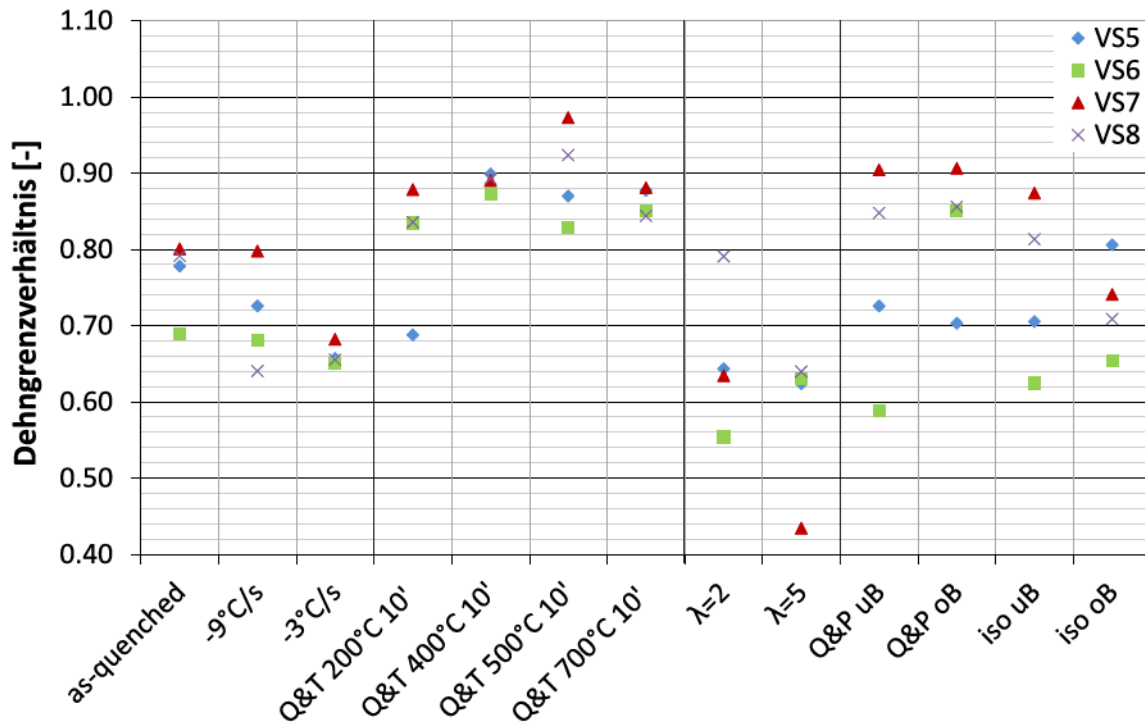


Abbildung B.6: Darstellung des Dehngrenzverhältnisses der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8 über die untersuchten Wärmebehandlungen nach B.2.

B.1.4 Bruchdehnung

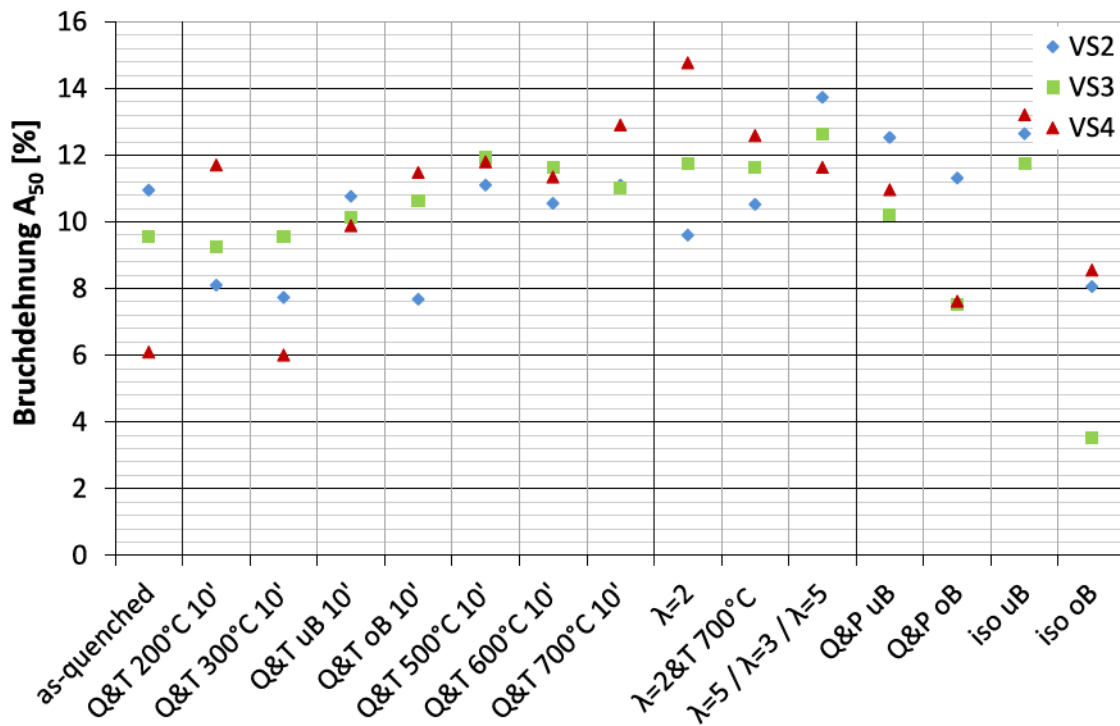


Abbildung B.7: Darstellung der Bruchdehnung der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 über die untersuchten Wärmebehandlungen nach B.1.

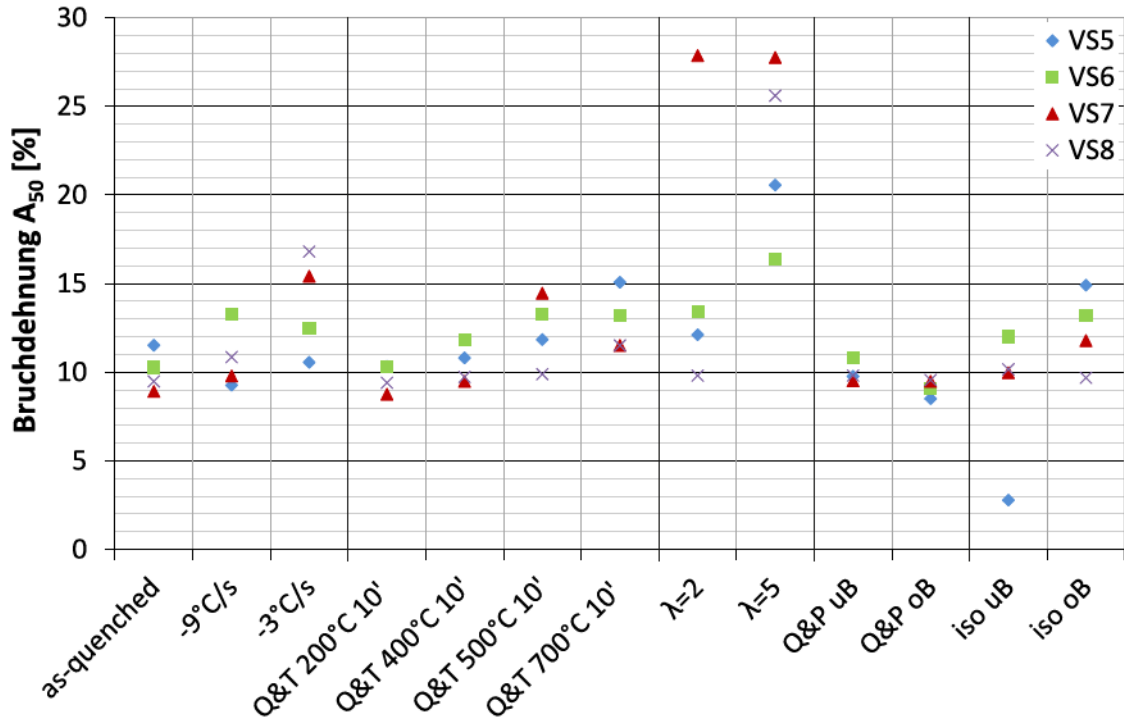


Abbildung B.8: Darstellung der Bruchdehnung der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8 über die untersuchten Wärmebehandlungen nach B.2.

B.1.5 Einschnürung

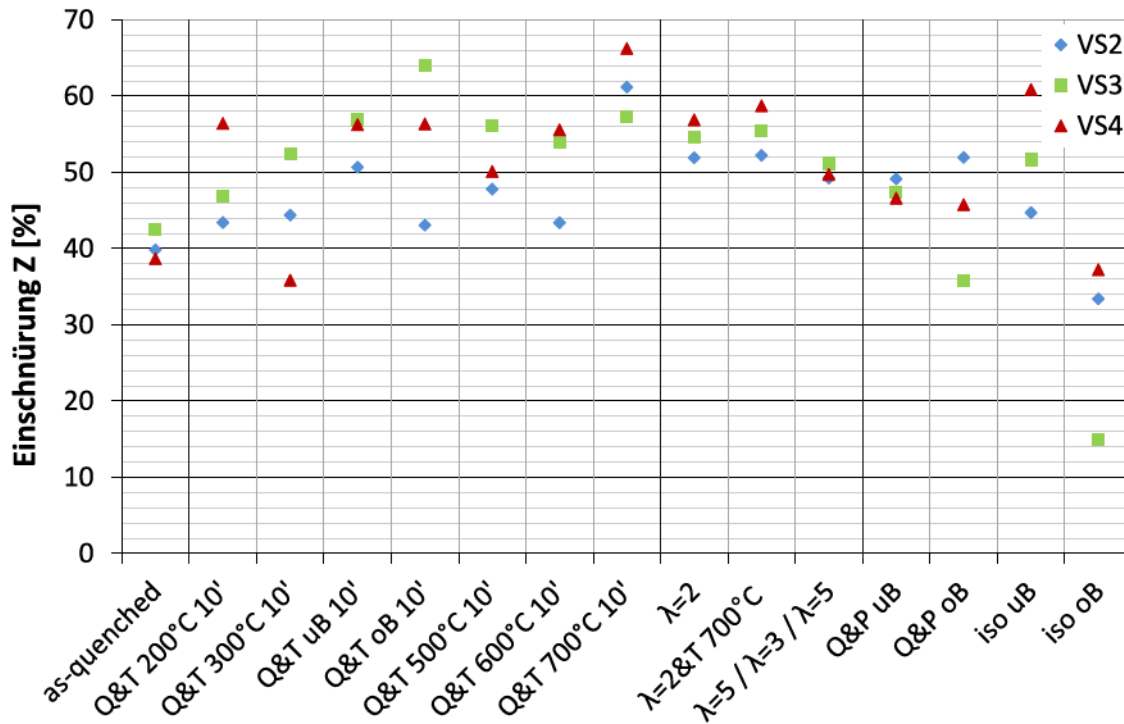


Abbildung B.9: Darstellung der Brucheinschnürung der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 über die untersuchten Wärmebehandlungen nach B.1.

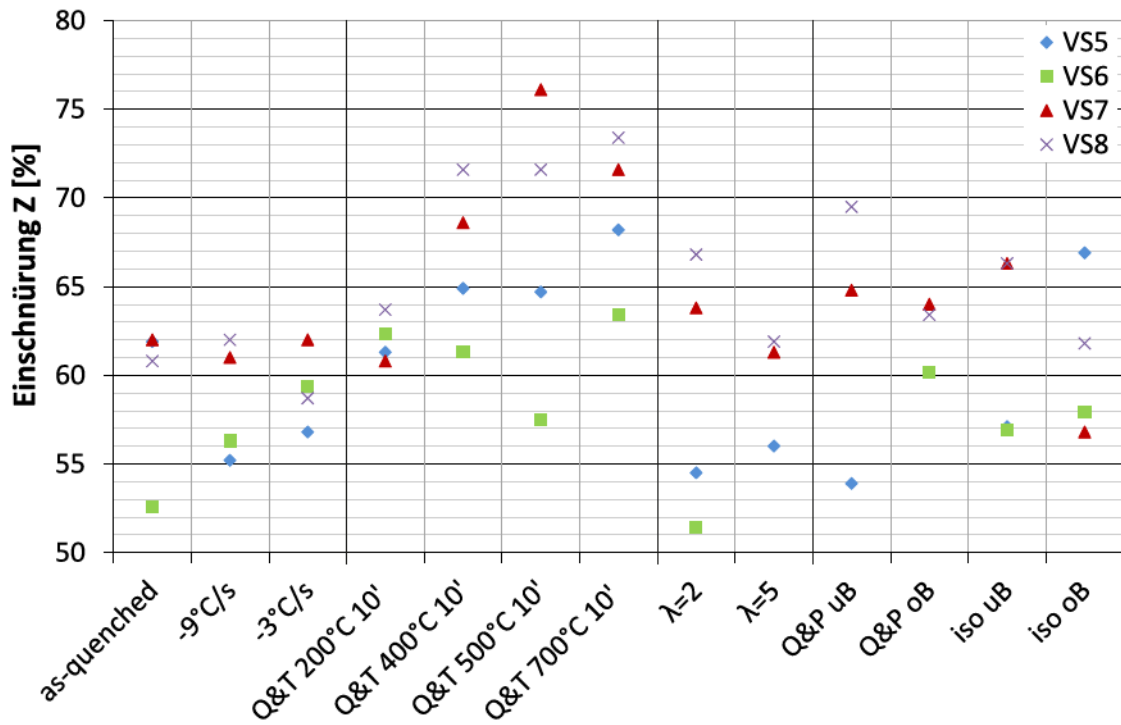


Abbildung B.10: Darstellung der Brucheinschnürung der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8 über die untersuchten Wärmebehandlungen nach B.2.

B.1.6 Kerbschlagarbeit

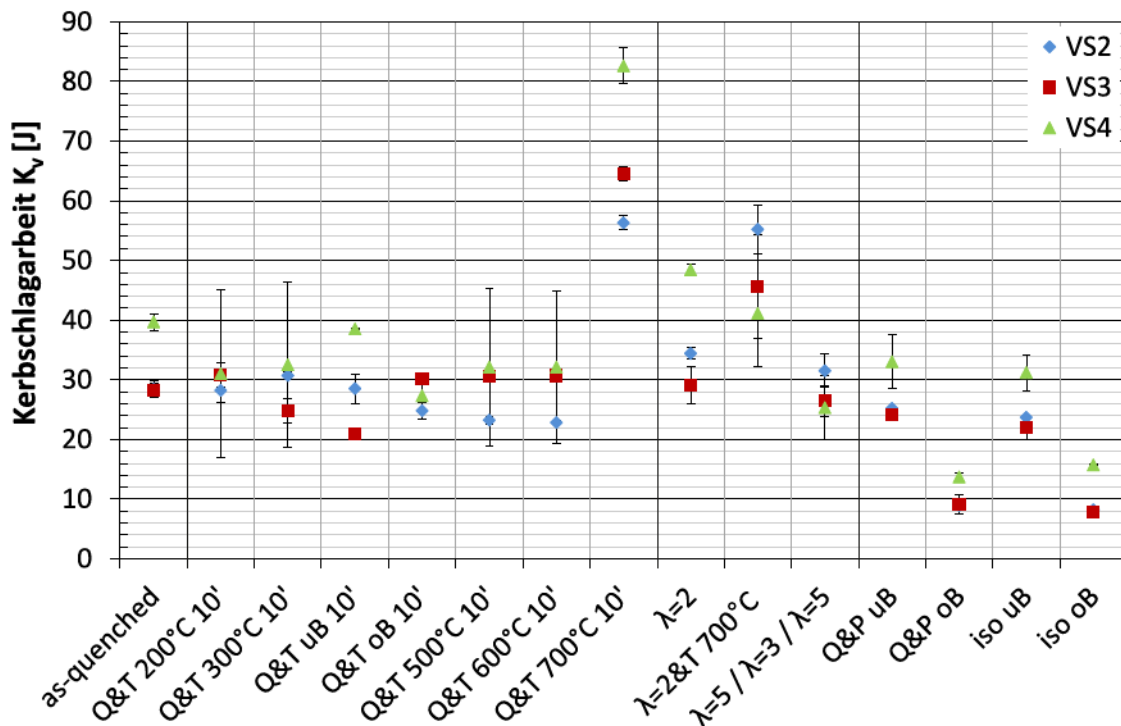


Abbildung B.11: Darstellung der Kerbschlagarbeit der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 über die untersuchten Wärmebehandlungen nach B.1.

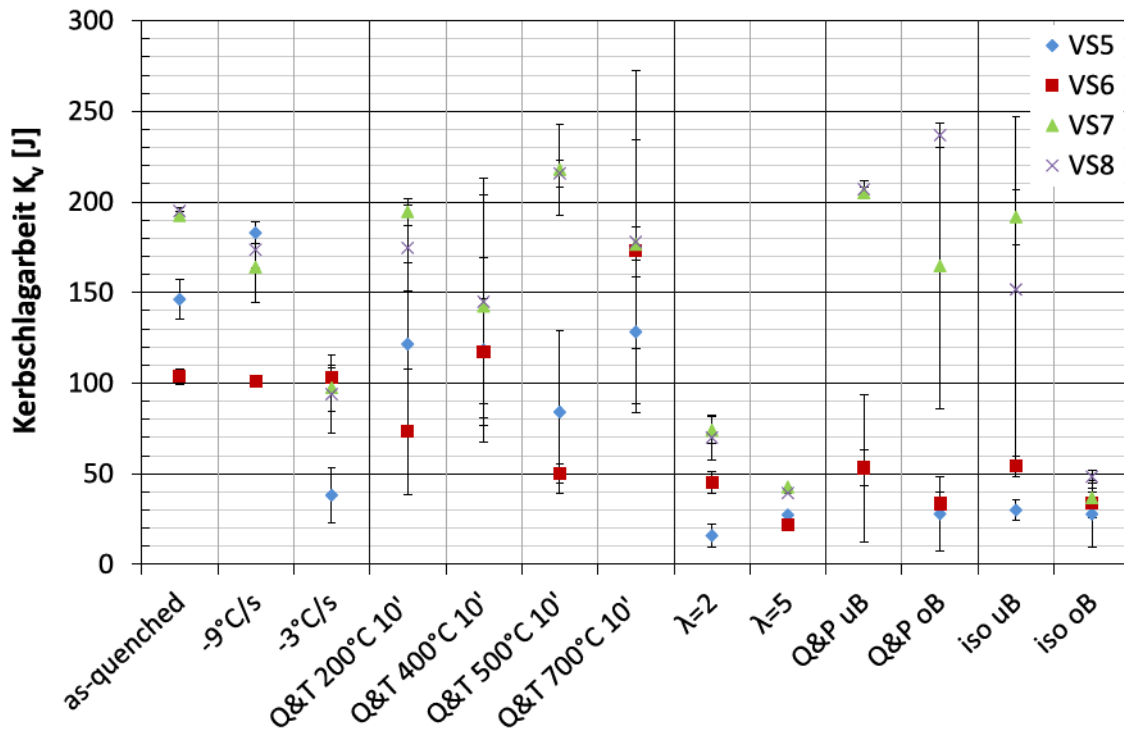


Abbildung B.12: Darstellung der Kerbschlagarbeit der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8 über die untersuchten Wärmebehandlungen nach B.2.

B.1.7 Übergangstemperatur

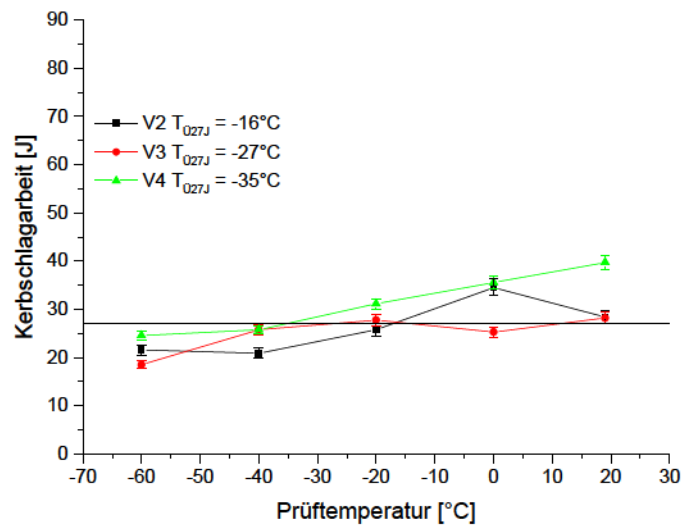


Abbildung B.13: Übergangstemperatur der as-quenched-Zustände der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4.

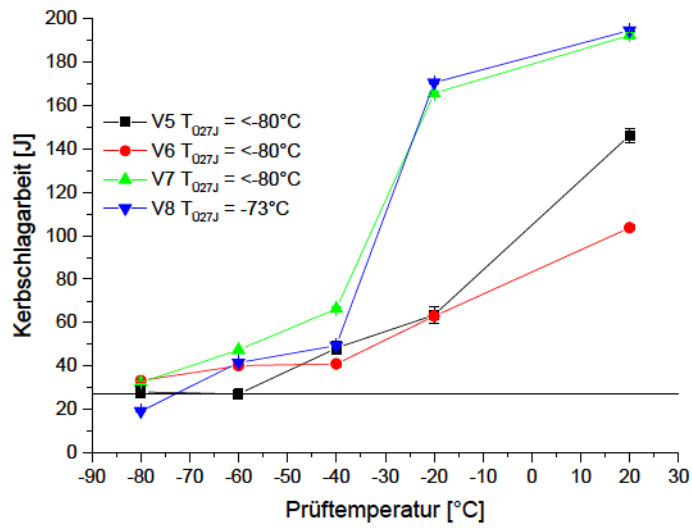


Abbildung B.14: Übergangstemperatur der as-quenched-Zustände der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8.

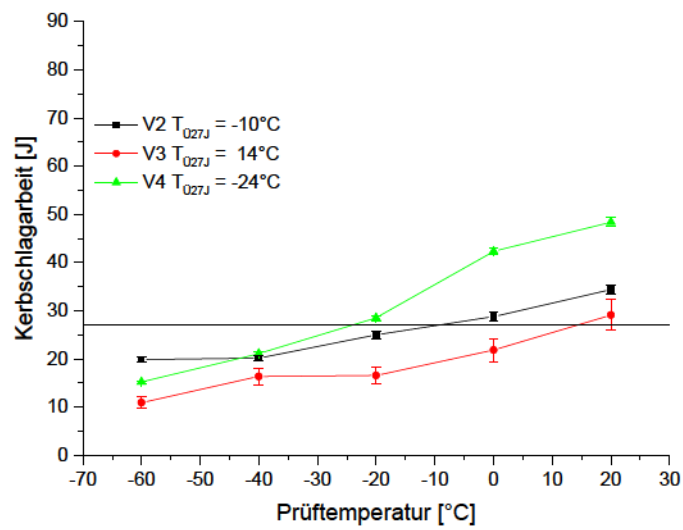


Abbildung B.15: Übergangstemperatur der $\lambda=2$ -Abkühlungen der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4.

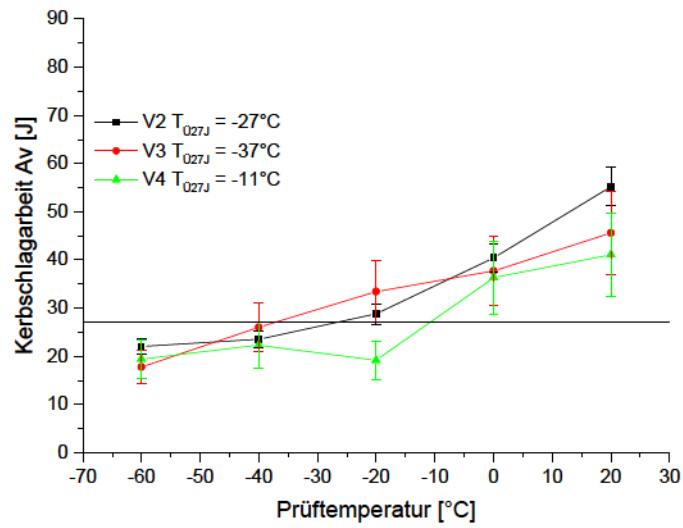


Abbildung B.16: Übergangstemperatur der $\lambda=2$ & T 700 °C–Zustände der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4.

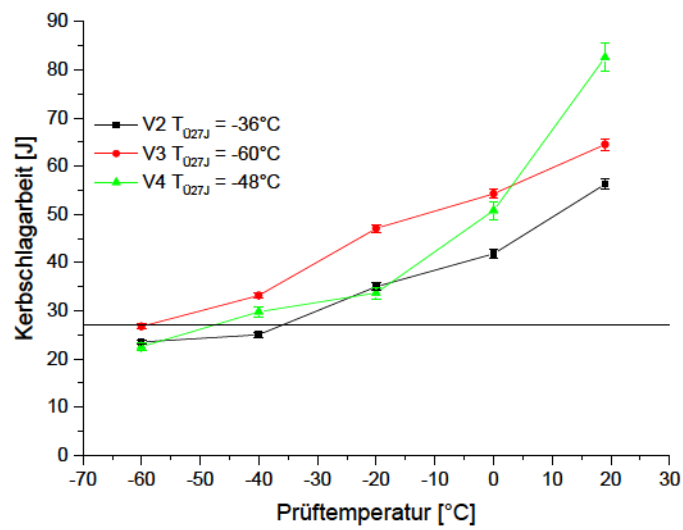


Abbildung B.17: Übergangstemperatur der Q&T 700 °C–Zustände der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4.

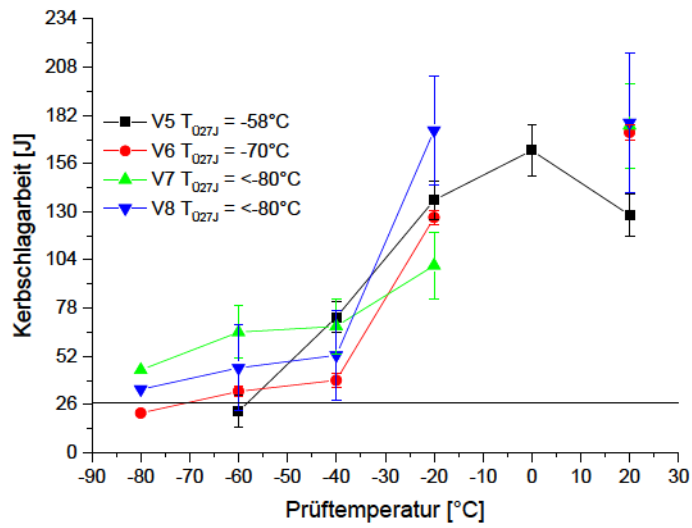


Abbildung B.18: Übergangstemperatur der Q&T 700 °C – Zustände der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8.

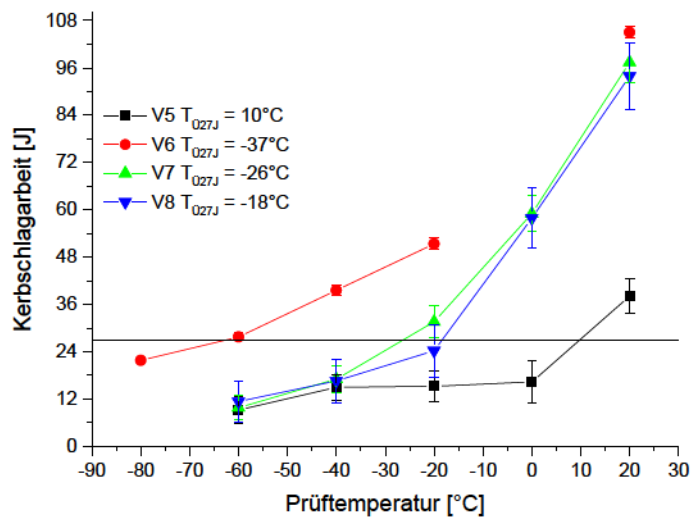


Abbildung B.19: Übergangstemperatur der linearen Abkühlung mit $-3\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8.

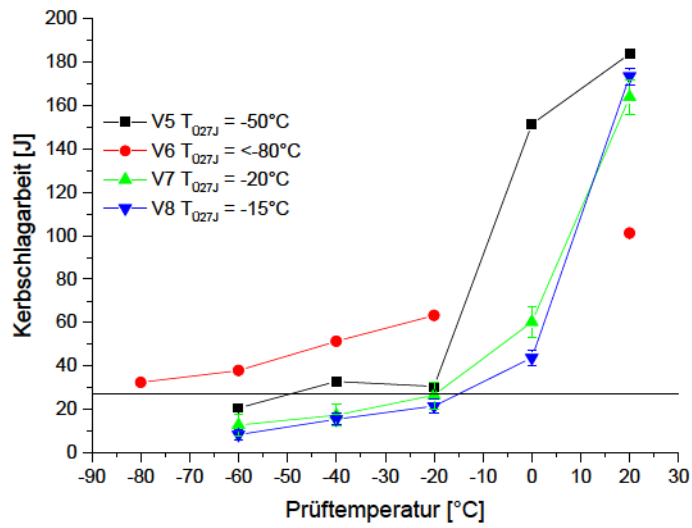


Abbildung B.20: Übergangstemperatur der linearen Abkühlung mit $-9\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8.

B.1.8 Product of Strength and Elongation (PSE)

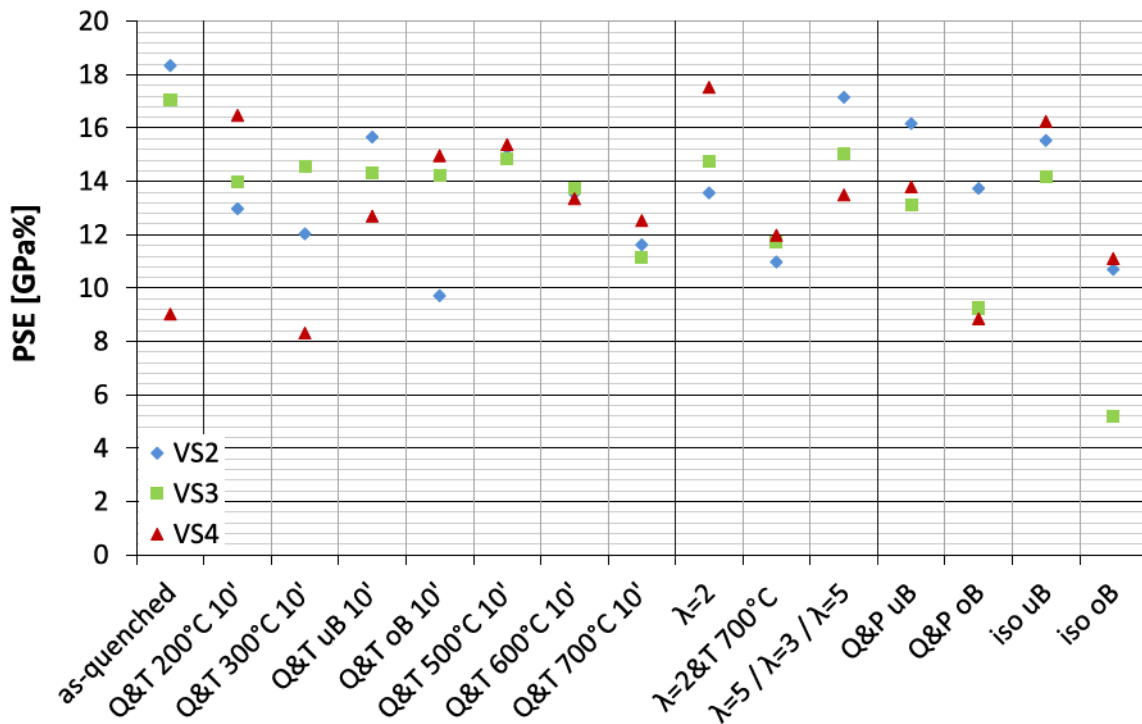


Abbildung B.21: Darstellung des Produktes aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung (Product of Strength and Elongation PSE) der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 über die untersuchten Wärmebehandlungen nach B.1.

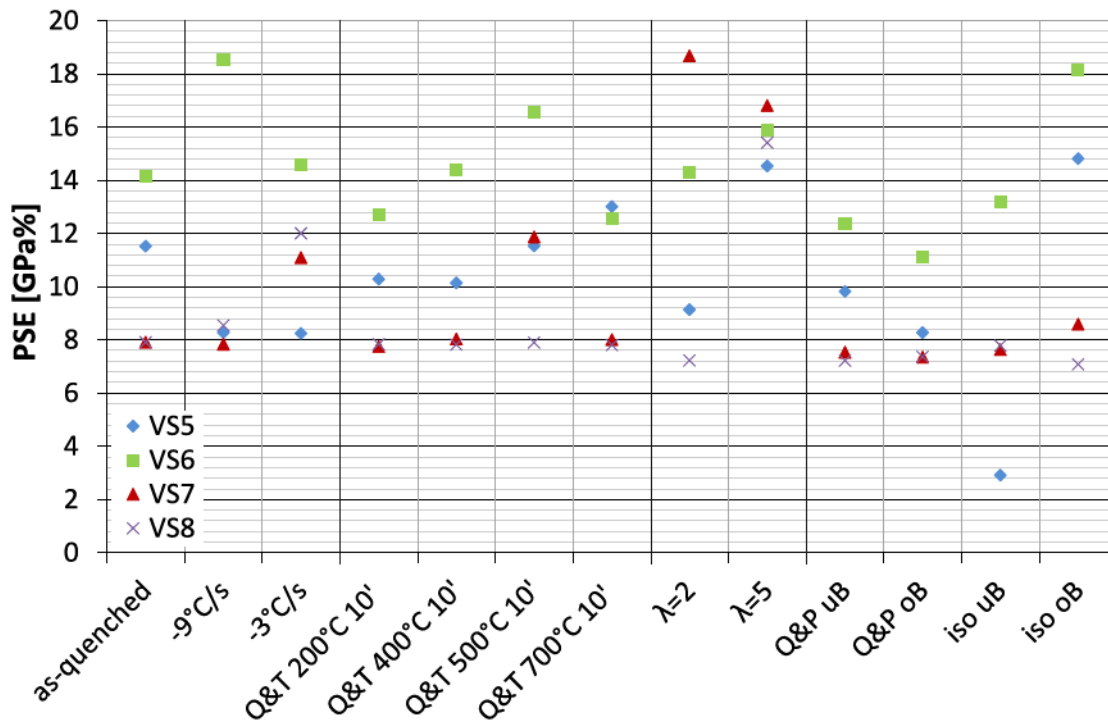


Abbildung B.22: Darstellung des Produktes aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung (Product of Strength and Elongation PSE) der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8 über die untersuchten Wärmebehandlungen nach B.2.

B.1.9 Crack Sensitivity Ratio (CSR)

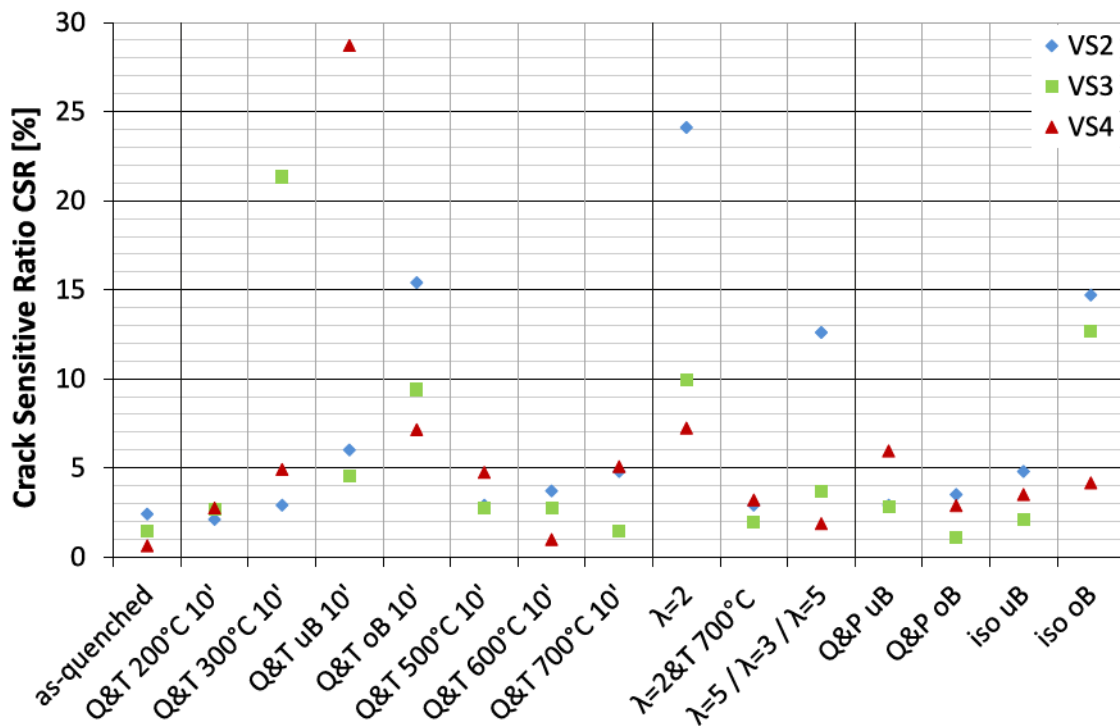


Abbildung B.23: Darstellung der Crack Sensitive Ratio (CSR) der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 über die untersuchten Wärmebehandlungen nach B.1.

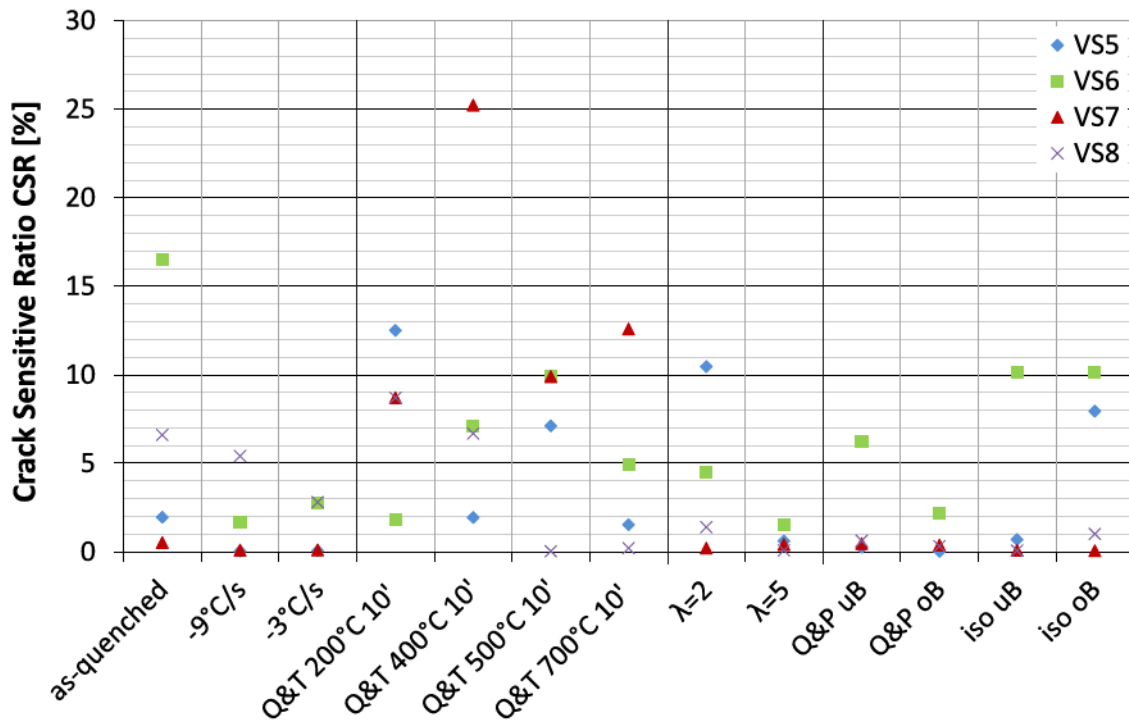


Abbildung B.24: Darstellung der Crack Sensitive Ratio (CSR) der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8 über die untersuchten Wärmebehandlungen nach B.2.

B.1.10 Durchhärtpbarkeit aus Jominy – Versuchen

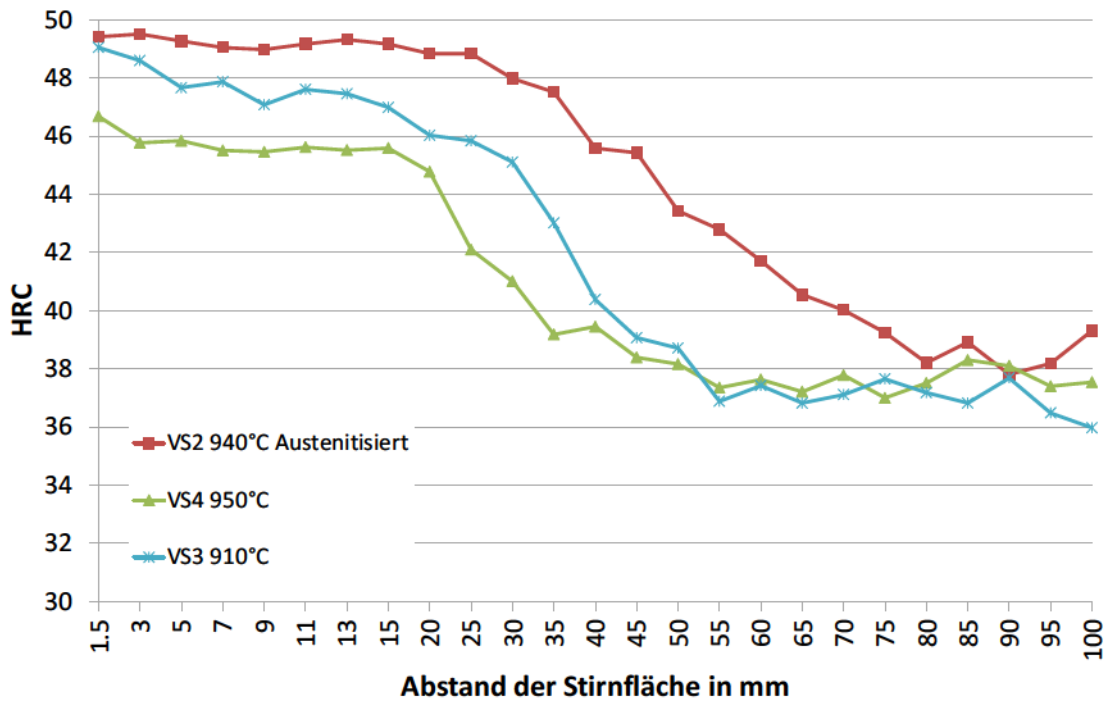


Abbildung B.25: DDurchhärtpbarkeitskurven aus dem Jominy – Versuch der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 mit Austenitisierungstemperatur laut Legende.

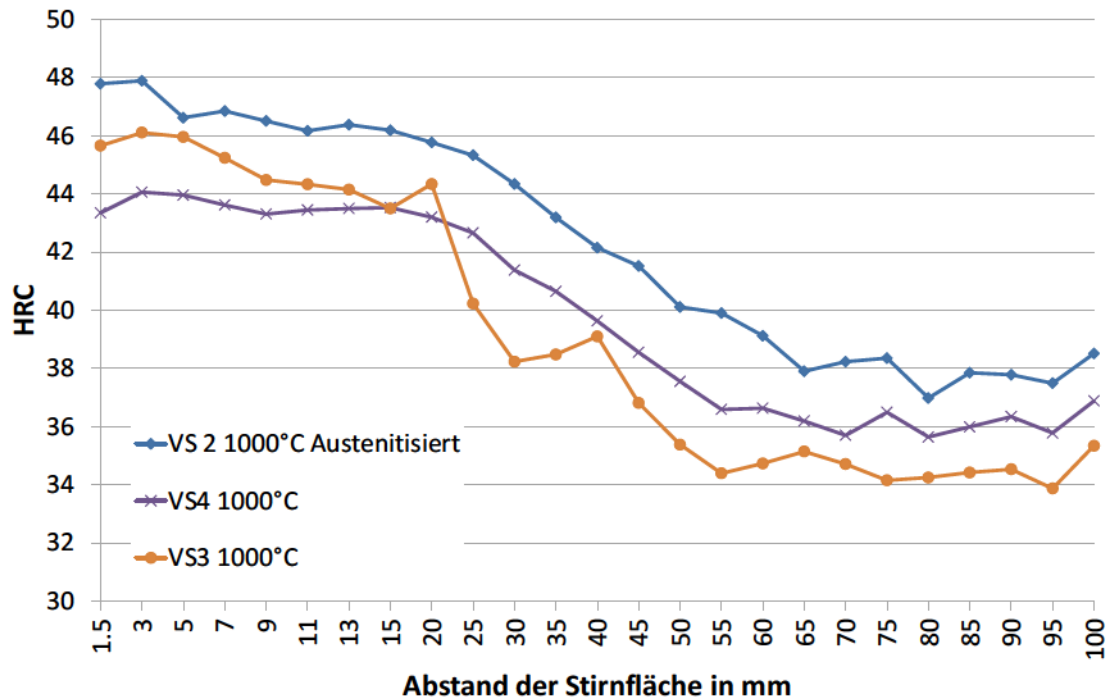


Abbildung B.26: Durchhärtebarkeitskurven aus dem Jominy – Versuch der Versuchsschmelzen 2, 3 und 4 mit Austenitisierungstemperatur 1000 °C.

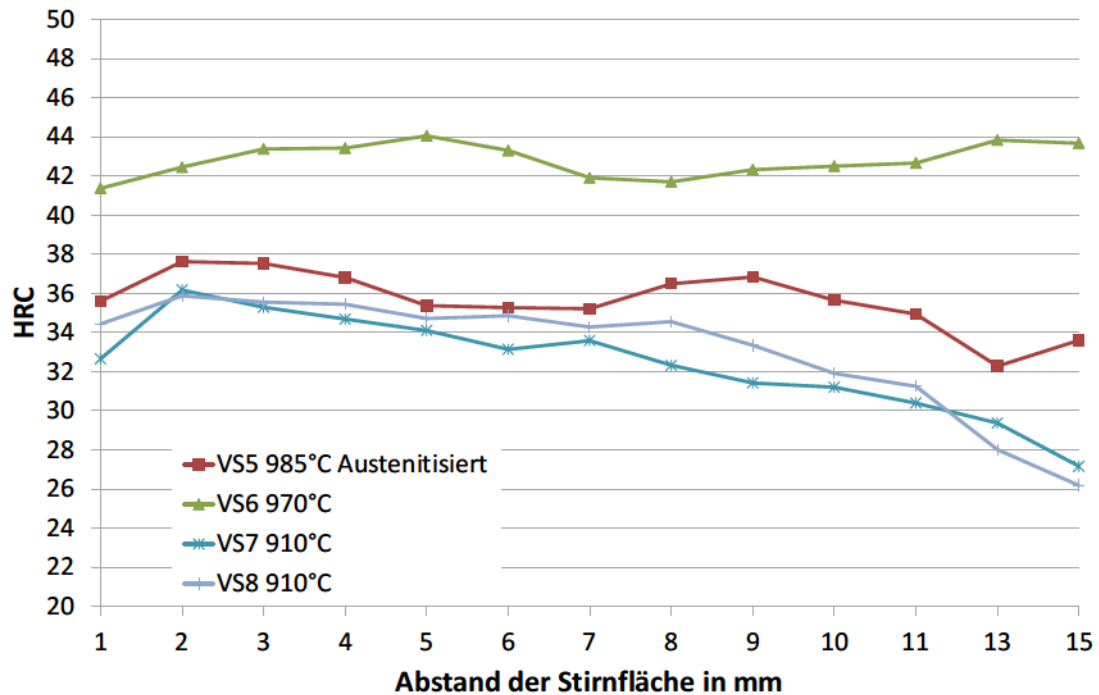


Abbildung B.27: Durchhärtebarkeitskurven aus dem Jominy – Versuch der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8 mit Austenitisierungstemperatur laut Legende.

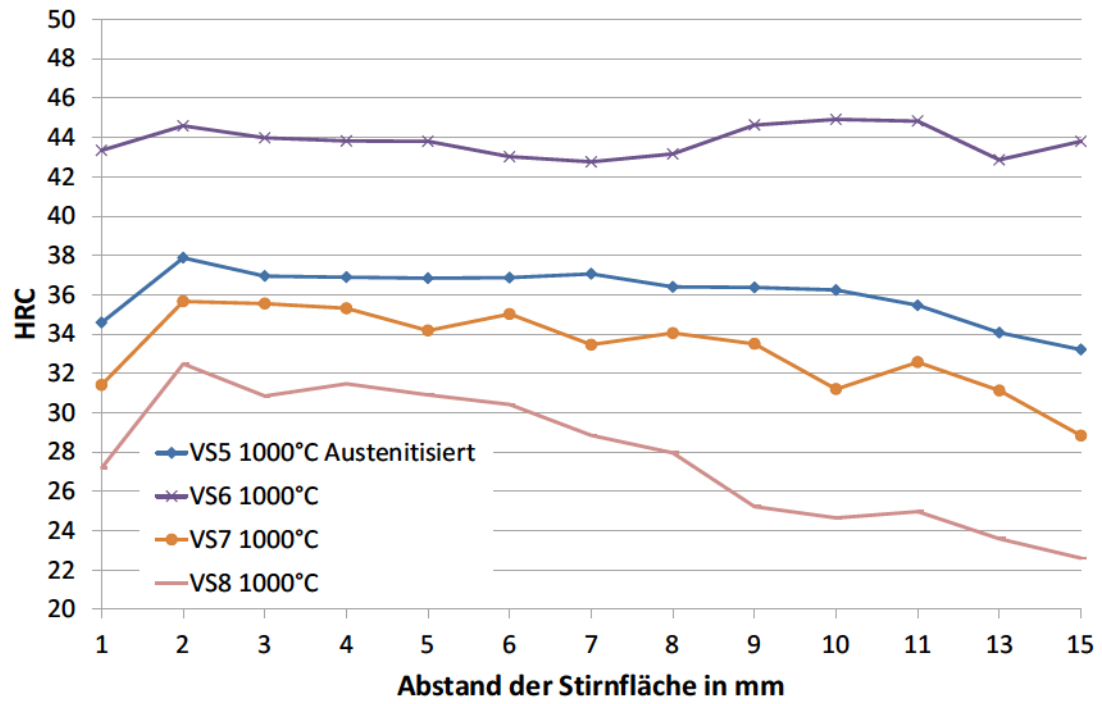


Abbildung B.28: Durchhärtebarkeitskurven aus dem Jominy – Versuch der Versuchsschmelzen 5, 6, 7 und 8 mit Austenitisierungstemperatur 1000 °C.

B.2 Durchgeführte Wärmebehandlungen

Tabelle B.1: Übersicht der verschiedenen Wärmebehandlungen von Versuchsschmelze 2, 3 und 4 mit den verfahrensrelevanten Temperaturen und Abkühlzeiten.

Wärmebehandlung	VS2		VS3		VS4	
	as-quenched		as-quenched		as-quenched	
Abschrecken mit Luft 90 Sekunden						
Vergütung bei 200 °C	Q&T 200°C 10'		Q&T 200°C 10'		Q&T 200°C 10'	
Vergütung bei 300 °C	Q&T 300°C 10'		Q&T 300°C 10'		Q&T 300°C 10'	
Vergütung bei Temperatur für unteren Bainit	Q&T 400°C 10'		Q&T 390°C 10'		Q&T 400°C 10'	
Vergütung bei Temperatur für oberen Bainit	Q&T 440°C 10'		Q&T 470°C 10'		Q&T 460°C 10'	
Vergütung bei 500 °C	Q&T 500°C 10'		Q&T 500°C 10'		Q&T 500°C 10'	
Vergütung bei 600 °C	Q&T 600°C 10'		Q&T 600°C 10'		Q&T 600°C 10'	
Vergütung bei 700 °C	Q&T 700°C 10'		Q&T 700°C 10'		Q&T 700°C 10'	
exponentielle Abkühlung schneller		$\lambda=2$		$\lambda=2$		$\lambda=2$
exponentielle Abkühlung & Anlassen bei 700°C		$\lambda=2$ & 700°C 10'		$\lambda=2$ & 700°C 10'		$\lambda=2$ & 700°C 10'
exponentielle Abkühlung langsamer		$\lambda=5$		$\lambda=3$		$\lambda=5$
Quenching & Partitioning unterer Bainit	Q&P 400°C 10'		Q&P 390°C 10'		Q&P 400°C 10'	
Quenching & Partitioning oberer Bainit	Q&P 440°C 10'		Q&P 470°C 10'		Q&P 460°C 10'	
isothermes Halten unterer Bainit	iso 400°C 10'		iso 390°C 10'		iso 400°C 10'	
isothermes Halten oberer Bainit	iso 440°C 10'		iso 470°C 10'		iso 460°C 10'	

Tabelle B.2: Übersicht der verschiedenen Wärmebehandlungen von Versuchsschmelze 5, 6, 7 und 8 mit den verfahrensrelevanten Temperaturen und Abkühlzeiten.

Wärmebehandlung	VS5	VS6	VS7	VS8
Abschrecken mit Luft 90 Sekunden	as-quenched	as-quenched	as-quenched	as-quenched
lineare Abkühlung schnell	-9°C/s	-9°C/s	-9°C/s	-9°C/s
lineare Abkühlung langsam	-3°C/s	-3°C/s	-3°C/s	-3°C/s
Vergütung bei 200 °C	Q&T 200°C 10'	Q&T 200°C 10'	Q&T 200°C 10'	Q&T 200°C 10'
Vergütung bei 300 °C	Q&T 400°C 10'	Q&T 400°C 10'	Q&T 400°C 10'	Q&T 400°C 10'
Vergütung bei 500 °C	Q&T 500°C 10'	Q&T 500°C 10'	Q&T 500°C 10'	Q&T 500°C 10'
Vergütung bei 700 °C	Q&T 700°C 10'	Q&T 700°C 10'	Q&T 700°C 10'	Q&T 700°C 10'
exponentielle Abkühlung schneller	$\lambda=2$	$\lambda=2$	$\lambda=2$	$\lambda=2$
exponentielle Abkühlung langsamer	$\lambda=5$	$\lambda=5$	$\lambda=5$	$\lambda=5$
Quenching & Partitioning unterer Bainit	Q&P 500°C 4'	Q&P 420°C 6'	Q&P 430°C 5'	Q&P 420°C 8'
Quenching & Partitioning oberer Bainit	Q&P 525°C 7'	Q&P 500°C 9'	Q&P 485°C 10'	Q&P 485°C 10'
isothermes Halten unterer Bainit	iso 500°C 4'	iso 420°C 6''	iso 430°C 5'	iso 420°C 8'
isothermes Halten oberer Bainit	iso 525°C 7'	iso 500°C 9'	iso 485°C 10'	iso 485°C 10'

B.3 Einzelergebnisse der physikalischen und chemischen Untersuchungen aus Zug-, Kerbschlagbiegeversuch, Härtemessung und Hydrogen Induced Cracking Test

Tabelle B.3: Ergebnisse aus Kerbschlagbiegeversuch, Härtemessung, Hydrogen-Induced-Cracking-Test und Zugversuch der Versuchsschmelze 2.

VS2	KV [J]	Härte		CSR [%]	Rp _{0,2} [MPa]	Rm [MPa]	A _g [%]	A ₅₀ [%]	Z [%]	PSE [GPa%]	$\frac{Rp_{0,2}}{Rm}$ [-]
		[HV5]	SD								
$\gamma = 940^\circ\text{C } 5 \text{ Min}$											
as-quenched	28,4	1,4	8	2,4	1236	1675	4,55	10,95	39,82	18,34	0,74
Q&T 200°C	28,2	1,9	8	2,1	1278	1601	2,6	8,1	43,41	12,97	0,80
Q&T 300°C	30,7	0,6	12	2,9	1315	1556	1,8	7,73	44,38	12,03	0,85
Q&T 400°C 10'	28,5	2,5	10	6,0	1258	1455	2,45	10,76	50,64	15,66	0,86
Q&T 440°C 10'	24,8	1,3	6	15,4	1110	1264	2,1	7,68	43,07	9,71	0,88
Q&T 500°C	23,2	0,7	2	2,9	1140	1349	3,4	11,1	47,77	14,97	0,85
Q&T 600°C	22,8	0,3	7	3,7	1094	1284	3,9	10,55	43,38	13,55	0,85
Q&T 700°C	56,3	1,2	2	4,8	943	1047	2,76	11,1	61,17	11,62	0,90
$\lambda = 2$	34,4	1,0	6	24,1	982	1413	4,14	9,6	51,88	13,56	0,69
$\lambda = 2 \& T 700^\circ\text{C}$	55,2	4,0	6	2,9	931	1043	2,67	10,52	52,20	10,97	0,89
$\lambda = 5$	31,5	2,8	8	12,6	922	1249	5,72	13,73	49,23	17,15	0,74
Q&P 400°C 10'	25,2	1,4	7	2,9	867	1290	5,45	12,53	49,12	16,16	0,67
Q&P 440°C 10'	8,9	1,1	9	3,5	761	1214	4,63	11,31	51,93	13,73	0,63
iso 400°C 10'	23,7	0,6	12	4,8	813	1229	5,9	12,64	44,68	15,53	0,66
iso 440°C 10'	8,2	0,9	24	14,7	821	1327	4,42	8,06	33,38	10,70	0,62

Tabelle B.4: Ergebnisse aus Kerbschlagbiegeversuch, Härtemessung, Hydrogen-Induced-Cracking-Test und Zugversuch der Versuchsschmelze 3.

VS3	KV		Härte		CSR	Rp _{0,2}	R _m	A _g	A ₅₀	Z	PSE	$\frac{R_{p0,2}}{R_m}$
	[J]	SD	[HV5]	SD								
$\gamma = 910 \text{ } ^\circ\text{C}$ 5 Min												
as-quenched	28,2	1,2	516	2	1,44	1363	1785	3,4	9,55	42,54	17,05	0,76
Q&T 200°C	30,8	2,1	478	2	2,65	1178	1513	2,85	9,25	46,86	14,00	0,78
Q&T 300°C	24,8	2,1	473	2	21,34	1250	1523	2,63	9,57	52,39	14,58	0,82
Q&T 390°C 10'	21,0	0,8	431	6	4,52	1214	1413	2,27	10,14	56,88	14,33	0,86
Q&T 470°C 10'	30,2	0,6	392	12	9,40	1182	1335	2,59	10,64	64,07	14,20	0,89
Q&T 500°C	30,6	0,1	391	5	2,73	1122	1247	3,45	11,92	56,09	14,86	0,69
Q&T 600°C	30,7	0,4	401	5	2,77	1052	1180	5,31	11,65	53,90	13,75	0,89
Q&T 700°C	64,5	1,2	314	8	1,42	912	1012	2,79	11,02	57,24	11,15	0,90
$\lambda=2$	29,1	3,2	436	24	9,91	938	1255	3,77	11,74	54,66	14,73	0,75
$\lambda=2\&T$ 700°C	45,6	8,7	310	5	1,97	846	1009	3,45	11,64	55,47	11,74	0,84
$\lambda=3$	26,4	2,6	384	12	3,66	860	1190	4,43	12,65	51,14	15,05	0,72
Q&P 390°C 10'	24,1	0,6	413	4	2,80	942	1287	3,95	10,2	47,40	13,13	0,73
Q&P 470°C 10'	9,1	1,6	451	5	1,09	795	1232	3,43	7,51	35,84	9,25	0,65
iso 390°C 10'	22,0	2,1	416	5	2,09	821	1207	4,73	11,76	51,66	14,19	0,68
iso 470°C 10'	7,8	0,8	470	6	12,65	933	1472	2,9	3,53	14,95	5,20	0,63

Tabelle B.5: Ergebnisse aus Kerbschlagbiegeversuch, Härtemessung, Hydrogen-Induced-Cracking-Test und Zugversuch der Versuchsschmelze 4.

VS4	KV [J]	Härte		CSR [%]	Rp _{0,2} [MPa]	Rm [MPa]	A _g [%]	A ₅₀ [%]	Z [%]	PSE [GPa%]	$\frac{Rp_{0,2}}{Rm}$ [-]
		[HV5]	SD								
$\gamma = 950\text{ °C } 5\text{ Min}$											
as-quenched	39,7	1,4	467	0,62	1107	1480	2,8	6,09	38,66	9,01	0,75
Q&T 200°C	31,0	14,0	454	2,74	1138	1408	2,7	11,7	56,40	16,47	0,81
Q&T 300°C	32,5	13,8	443	4,91	1110	1385	2,3	6	35,84	8,31	0,80
Q&T 400°C 10'	38,5	0,1	436	28,7	1174	1285	2,45	9,88	56,24	12,70	0,91
Q&T 460°C 10'	27,3	2,5	416	7,14	1111	1303	3,31	11,48	56,35	14,96	0,85
Q&T 500°C	32,1	13,3	410	4,74	1059	1303	4,1	11,8	50,10	15,38	0,81
Q&T 600°C	32,1	12,7	398	0,97	1044	1177	3,03	11,34	55,56	13,35	0,89
Q&T 700°C	82,6	3,0	295	5,07	877	971	3,3	12,9	66,23	12,53	0,90
$\lambda = 2$	48,4	0,9	388	7,23	876	1186	5,34	14,77	56,88	17,52	0,74
$\lambda = 2 \& T 700\text{ °C}$	41,1	8,9	331	3,19	828	951	3,41	12,59	58,71	11,97	0,87
$\lambda = 5$	25,3	5,4	404	1,86	838	1160	5,8	11,63	49,69	13,49	0,72
Q&P 400°C 10'	33,0	4,5	434	5,95	767	1258	5,53	10,96	46,58	13,79	0,61
Q&P 460°C 10'	13,7	0,6	449	2,88	853	1161	3,11	7,62	45,76	8,85	0,73
iso 400°C 10'	31,2	3,0	424	3,50	813	1230	4,55	13,21	60,86	16,25	0,66
iso 460°C 10'	15,7	0,1	440	4,15	837	1299	3,87	8,55	37,21	11,11	0,64

Tabelle B.6: Ergebnisse aus Kerbschlagbiegeversuch, Härtemessung, Hydrogen-Induced-Cracking-Test und Zugversuch der Versuchsschmelze 5.

VS5	K _V	Härte		CSR	R _{p0,2}	R _m	A _g	A ₅₀	Z	PSE	$\frac{R_{p0,2}}{R_m}$
		[HV5]	SD								
$\gamma = 985^\circ\text{C } 5 \text{ Min}$											
as-quenched	146,2	11,1	13	1,94	778	1000	2,63	11,52	61,90	11,52	0,78
-9°C/s	182,9	5,9	8	0,03	648	893	4,15	9,26	55,2	8,27	0,73
-3°C/s	38,1	15,3	11	0,05	513	781	4,12	10,55	56,80	8,24	0,66
Q&T 200°C 10'	121,5	44,7	11	12,50	685	996	2,88	10,32	61,30	10,28	0,69
Q&T 400°C 10'	118,4	51,1	12	1,94	844	939	3,95	10,8	64,90	10,14	0,90
Q&T 500°C 10'	84,0	45,0	9	7,11	848	975	2,78	11,83	64,70	11,53	0,87
Q&T 700°C 10'	128,2	39,3	17	1,53	758	864	2,21	15,06	68,20	13,01	0,88
$\lambda=2$	15,9	6,3	11	10,46	485	754	3,37	12,11	54,50	9,13	0,64
$\lambda=5$	27,2	-	15	0,61	441	707	4,09	20,55	56,00	14,53	0,62
Q&P 500°C 4'	53,3	40,7	15	0,25	730	1006	5,22	9,76	53,90	9,82	0,73
Q&P 525°C 7'	27,8	20,3	13	0,02	684	973	11,99	8,5	47,40	8,27	0,70
iso 500°C 4'	29,9	5,7	8	0,69	739	1048	3,3	2,78	57,10	2,91	0,71
iso 525°C 7'	27,7	18,4	10	7,94	801	994	3,09	14,9	66,90	14,81	0,81

Tabelle B.7: Ergebnisse aus Kerbschlagbiegeversuch, Härtemessung, Hydrogen-Induced-Cracking-Test und Zugversuch der Versuchsschmelze 6.

VS6	K _V	Härte		CSR	R _{p0,2}	R _m	A _g	A ₅₀	Z	PSE	$\frac{R_{p0,2}}{R_m}$
		[HV5]	SD								
γ= 970 °C 5 Min											
as-quenched	103,7	461	10	16,50	949	1376	3,71	10,27	52,60	14,13	0,69
-9°C/s	101,2	475	6	1,69	949	1394	4,3	13,3	56,30	18,54	0,68
-3°C/s	102,9	402	8	2,77	758	1165	4,6	12,5	59,40	14,56	0,65
Q&T 200°C 10'	73,1	441	15	1,83	1028	1232	4,5	10,3	62,30	16,55	0,83
Q&T 400°C 10'	117,5	440	23	7,12	1065	966	3,9	11,8	61,30	15,84	1,10
Q&T 500°C 10'	50,4	396	13	9,95	1032	1246	2,8	13,3	57,50	16,57	0,83
Q&T 700°C 10'	172,8	318	3	4,89	809	951	2,8	13,2	63,40	12,55	0,85
λ=2	45,2	353	5	4,52	590	1065	4,6	13,43	51,40	14,3	0,55
λ=5	21,8	320	10	1,54	610	967	3,3	16,4	46,70	15,86	0,63
Q&P 420°C 6'	53,2	423	14	6,20	674	1147	6,5	10,8	49,00	12,39	0,59
Q&P 500°C 9'	33,4	407	13	2,16	1042	1226	9,26	9,06	60,20	11,11	0,85
iso 420°C 6''	54,2	407	13	10,15	685	1097	4,8	12	56,90	13,16	0,62
iso 500°C 9'	33,6	431	11	10,15	899	1376	3	13,2	57,90	18,16	0,65

Tabelle B.8: Ergebnisse aus Kerbschlagbiegeversuch, Härtemessung, Hydrogen-Induced-Cracking-Test und Zugversuch der Versuchsschmelze 7.

VS7	KV	Härte		CSR	Rp _{0,2} [MPa]	Rm [MPa]	A _g [%]	A ₅₀ [%]	Z [%]	PSE [GPa%]	$\frac{R_{p0,2}}{R_m}$ [-]
		SD	SD								
γ= 910 °C 5 Min											
as-quenched	192,5	2,5	334	9	711	888	2,04	8,91	62,00	7,91	0,80
-9°C/s	163,9	19,7	340	13	639	801	4,33	9,78	61,00	7,83	0,80
-3°C/s	97,4	12,8	276	13	491	720	2,3	15,4	62,00	11,09	0,68
Q&T 200°C 10'	194,6	7,4	308	12	778	885,8	2,71	8,75	60,80	7,75	0,88
Q&T 400°C 10'	142,5	61,8	277	4	754	847	3,91	9,48	68,60	8,03	0,89
Q&T 500°C 10'	217,8	24,9	273,167	10	799	821,5	1,78	14,45	76,10	11,87	0,97
Q&T 700°C 10'	176,5	57,7	259	8	613	696	1,45	11,51	71,60	8,01	0,88
λ=2	74,1	7,5	243	5	425	670	3,05	27,86	63,80	18,67	0,63
λ=5	42,6	-	216	6	263	605,6	2,48	27,75	61,30	16,81	0,43
Q&P 430°C 5'	41,1	8,9	299	10	716	792	12,78	9,51	64,80	7,53	0,90
Q&P 485°C 10'	164,6	78,8	284	12	703	775,8	14,39	9,48	64,00	7,35	0,91
iso 430°C 5'	191,7	15,4	273	9	669	765,6	1,8	9,96	66,30	7,63	0,87
iso 485°C 10'	36,7	3,3	267	8	540	729	1,84	11,78	56,80	8,59	0,74

Tabelle B.9: Ergebnisse aus Kerbschlagbiegeversuch, Härtemessung, Hydrogen-Induced-Cracking-Test und Zugversuch der Versuchsschmelze 8.

VSS	K _V		Härte		CSR	R _{p0,2} [MPa]	R _m [MPa]	A _g [%]	A ₅₀ [%]	Z [%]	PSE [GPa%]	$\frac{R_{p0,2}}{R_m}$ [-]
	[J]	SD	[HV5]	SD								
$\gamma = 910 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ } 5 \text{ Min}$												
as-quenched	195,0	2,1	336	12	6,60	660	834	2,1	9,48	60,80	7,91	0,79
-9°C/s	173,5	9,9	335	14	0,06	504	787	4,45	10,85	62	8,54	0,64
-3°C/s	93,9	21,5	285	18	1,00	468	714	2,37	16,8	58,70	12	0,66
Q&T 200°C 10'	174,5	23,5	310	12	5,41	696	833	3,35	9,4	63,70	7,83	0,84
Q&T 400°C 10'	144,9	68,5	287	9	2,80	718	804	8,34	9,73	71,60	7,82	0,89
Q&T 500°C 10'	215,7	7,5	268	6	8,70	738	799	2,2	9,88	71,60	7,89	0,92
Q&T 700°C 10'	177,9	94,3	261	10	6,67	572	678	1,44	11,51	73,40	7,8	0,84
$\lambda=2$	70,0	12,3	245	14	0,03	582	736	1,26	9,81	66,80	7,22	0,79
$\lambda=5$	39,3	-	209	6	0,20	385	602	2,46	25,59	61,90	15,41	0,64
Q&P 420°C 8'	41,1	8,9	300	6	1,39	624	736	1,87	9,8	69,50	7,21	0,85
Q&P 485°C 10'	236,8	6,8	284	9	0,08	659	770	12,15	9,56	63,40	7,36	0,86
iso 420°C 8'	151,7	95,7	270	7	0,61	623	766	1,85	10,16	66,30	7,78	0,81
iso 485°C 10'	48,3	3,7	265	8	0,31	518	731	1,8	9,68	61,80	7,08	0,71

Tabelle B.10: Ergebnisse aus der Austenitkorngrößenbewertung nach individueller Austenitierungstemperatur mittels planimetrischer Messmethode. Der Abgleich der G-Werte wurde mit den interpolierten Werten der Tabellen nach ASTM International ASTM E112–13 und DIN EN ISO 643 vorgenommen und in μm umgerechnet.

	VS 2	VS 3	VS 4	VS 5	VS 6	VS 7	VS 8
Austenitierungstemperatur [°C]	940	910	950	985	970	910	910
G – Wert	13,38	13,60	10,77	10,73	10,40	11,56	10,74
mittlerer Korndurchmesser nach							
ASTM [μm]	4,08	3,03	8,3	8,82	9,7	6,54	8,65
DIN [μm]	3,91	2,85	8,12	8,65	9,53	6,36	8,47
Elongation	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00	0,99

Tabelle B.11: Ergebnisse aus der Austenitkorngrößenbewertung nach einheitlicher Austenitierungstemperatur bei 1000 °C mittels planimetrischer Messmethode. Der Abgleich der G-Werte wurde mit den interpolierten Werten der Tabellen nach ASTM International ASTM E112–13 und DIN EN ISO 643 vorgenommen und in μm umgerechnet.

	VS 1	VS 2	VS 5	VS 6	VS 7	VS 8
Austenitierungstemperatur [°C]	1000	1000	1000	1000	1000	1000
G – Wert	8,44	8,42	9,90	9,67	10,12	10,24
mittlerer Korndurchmesser nach						
ASTM [μm]	19,18	18,83	11,1	11,8	10,4	9,7
DIN [μm]	19,18	19,35	11,28	11,98	10,93	9,53
Elongation		0,99	0,99	0,99	1,00	0,99