

## **Einfluss von Bor auf die Mikrostruktur**



**hoch-stickstoff-haltiger Stähle**

Die vorliegende Arbeit wurde am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben in Kooperation mit Böhler Edelstahl GmbH & Co.Kg durchgeführt.

**Leoben, Datum**

**Eidesstattliche Erklärung:**

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

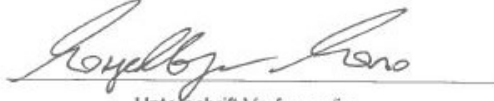
Leoben, Datum

Unterschrift Kandidat

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

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

Datum 05.09.2016

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Mario Alexander Mangelberger', written over a horizontal line.

Unterschrift Verfasser/in  
Mario Alexander, Mangelberger  
Matrikelnummer: 0635158

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Auswirkungen von Bor auf die Mikrostruktur eines hoch-stickstoff-haltigen austenitischen Stahl (P556) hinsichtlich kornfeinender Wirkung untersucht. Dafür wurden Schmelzen mit unterschiedlichem Borgehalt in unterschiedlichen Größen hergestellt sowie teilweise umgeformt. Des Weiteren wurde der Einfluss von Bor auf das Umform- und Rekristallisationsverhalten mittels „Gleeble“ eruiert. Zur Bewertung des Einflusses von Bor wurde die Korngröße, der Reinheitsgrad und der Ausscheidungszustand mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskop bestimmt sowie mechanische Eigenschaften und das Korrosionsverhalten getestet. Darüber hinaus wurde die Veränderung der Ausscheidungsneigung mittels Zeit-Temperatur-Ausscheidungsschaubildern untersucht. Die Untersuchungen zeigten, dass lediglich bei Kleinstschmelzen eine kornfeinende Wirkung von Bor zu beobachten war, während dieses Phänomen in größeren Blöcken (15 kg) sowie in den ausgeschmiedeten Stäben nicht beobachtet werden konnte.

Aus den Zeit –Temperatur-Ausscheidungsschaubildern konnte eine erhöhte Neigung zur  $\text{Cr}_2\text{N}$ -Bildung infolge des Zulegierens von Bor festgestellt werden.

## Abstract

This thesis deals with the influence of boron on the microstructure of a high nitrogen alloyed austenitic steel (P556), with emphasis on grain refinement. Therefore, melts with varying boron content and different sizes were produced and partly forged.

Furthermore, the influences of boron on the deformability and recrystallization behaviour were investigated using a so called "Gleeble". With the use of light optical microscopy as well as scanning electron microscopy the influence of boron on grain size, cleanliness and precipitation behaviour were investigated. In addition, the mechanical properties and the corrosion behaviour were tested. Finally, the influence on the precipitation behaviour was investigated using time-temperature-precipitation diagrams. The analysis indicated that grain refinement could be observed only on very small scale samples, whereas this phenomenon could not be observed on bigger blocks (15 kg) or on the forged material.

The time-temperature-precipitation diagrams lead to the conclusion that the addition of boron triggers the segregation of  $\text{Cr}_2\text{N}$  precipitates.

## Danksagung

Zuerst möchte ich mich herzlich bei der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG bedanken, die mir bereits in einem frühen Stadium meines Studiums die Möglichkeit geboten hat, als studentischer Mitarbeiter der F&E Praxiserfahrung zu sammeln und die theoretischen Studieninhalte in die Praxis umzusetzen.

Weiters möchte ich mich besonders bei der Forschungs- und Entwicklungsabteilung für das Bereitstellen der Diplomarbeitsthematik, sowie aller zur Durchführung erforderlichen Mittel bedanken. Hier gilt mein besonderer Dank Frau Dr. mont. Dipl. Ing. Kapp, die mir mit Ihrem Wissen und Ihrer Erfahrung nahezu rund um die Uhr zur Seite stand; Herrn Ing. Hausbauer, der die Parameterstudien, die Probenaufbereitung sowie die praktischen Versuche durchgeführt hat; Herrn Dr. Martinez, der neben den REM Untersuchungen auch noch wichtige Inputs und Ideen zur Thematik geliefert hat.

Großer Dank gilt auch der voestalpine Edelstahl GmbH, die mir einen frühzeitigen Berufseinstieg am Ende meines Studiums ermöglichte und genug Freiraum ließ um mein Studium und die Diplomarbeit erfolgreich zu Ende zu bringen.

Bedanke möchte ich mich auch bei meinen Studienkollegen und Freunden, die in den mühsamen Zeiten des Studiums an meiner Seite waren.

Mein besonderer Dank gilt natürlich meiner Familie und hier insbesondere meinen Eltern, die mir dieses Studium überhaupt erst ermöglicht haben und auf deren Unterstützung ich immer zählen konnte und kann.

Abschließend möchte ich mich auch noch bei meiner Freundin bedanken, die mich immer unterstützt und motiviert hat und viel Verständnis zeigte, wenn ich meinem Studium und der Diplomarbeit den Vorzug einräumen musste.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>II</b>
<b>Danksagung</b> .....	<b>III</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>IV</b>
<b>Formelzeichen</b> .....	<b>VII</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Literaturübersicht</b> .....	<b>2</b>
2.1 Einsatz hoch-stickstoff-haltiger Stähle .....	2
2.2 Mechanische Eigenschaften hoch-stickstoff-haltiger Stähle .....	2
2.3 Beeinflussung der Stapelfehlerenergie durch Stickstoff Zugabe .....	5
2.4 Korrosionsarten und Korrosionseigenschaften hoch-stickstoff-haltiger Stähle .....	6
2.4.1 Passivierung .....	7
2.4.2 Lochkorrosion .....	7
2.4.3 Interkristalline Korrosion .....	9
2.4.4 Spannungsrisskorrosion .....	10
2.5 Allgemeine Wirkungsweise von Legierungselementen .....	11
2.6 Spezifische Betrachtung von Bor als Legierungselement in Stählen .....	18
2.6.1 Löslichkeit von Bor in ferritischen und austenitischen Stählen .....	18
2.6.2 Verhalten von Bor bei der Wärmebehandlungen von Stählen .....	19
2.7 Ausscheidungsverhalten in austenitischen Stählen .....	21
2.8 Allgemeine Übersicht über Kornfeinungsmethoden bei Stählen .....	27
2.9 Herstellwege hoch-stickstoff-haltiger Stähle .....	33
2.9.1 Herstellung hoch-stickstoff-haltiger Stähle über die Konventionelle Route .....	34
2.9.2 Herstellung hoch-stickstoff-haltiger Stähle über die DESU-Route .....	35

<b>3</b>	<b>Thermocalc Rechnungen.....</b>	<b>35</b>
3.1	Auswahl der Elemente.....	36
3.2	Startbedingungen .....	36
3.3	Schlussfolgerung.....	41
<b>4</b>	<b>Systematische Variation von P556 mit Niob und Bor mittels Schleuderguss</b> .....	<b>41</b>
4.1	Herstellung der Schleudergussproben .....	41
4.2	Gefüge Charakterisierung der Schleudergussproben.....	42
4.3	Schlussfolgerung.....	53
<b>5</b>	<b>Systematische Variation von P556 mit Bor: Herstellung und</b> <b>Charakterisierung der kleintechnischen Gussblöcke.....</b>	<b>54</b>
5.1	Herstellung und Probenentnahme der kleintechnischen hergestellten Gussblöcke.....	54
5.2	Chemie .....	56
5.3	Gefüge.....	57
5.4	Schlussfolgerung.....	61
<b>6</b>	<b>Systematische Variation von P556 mit Bor: Herstellung und</b> <b>Charakterisierung der Schmiedestäbe.....</b>	<b>61</b>
6.1	Herstellung und Probenentnahme der Schmiedestäbe .....	61
6.2	Gefüge.....	63
6.3	Ergebnisse der mechanischen Prüfung der Schmiedestäbe .....	68
6.4	Reinheitsgraduntersuchungen der Schmiedestangen .....	71
6.5	Korrosionstests an Proben aus den Schmiedestangen .....	72
6.6	Schlussfolgerung.....	75
6.7	Gleeble Stauchversuche .....	75
6.8	Herstellung und Probenentnahme .....	76
6.9	Ergebnisse der Stauchversuche.....	76
6.10	Gefügecharakterisierung der Gleeblestauchversuche.....	80
6.11	Schlussfolgerung.....	84



6.12	Korngrößenbestimmung der Gleeblestauchproben nach ASTM E112 .....	85
6.12.1	Einfluss von Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit auf die Mikrostruktur und das Ausscheidungsverhalten der Gleeblestauchproben.....	87
<b>7</b>	<b>Zeit-Temperatur-Ausscheidungsverhalten der Schmiedestabproben am Dilatometer .....</b>	<b>89</b>
7.1	Herstellung und Probenentnahme der Dilatometer Wärmebehandlungsproben .....	89
7.2	Vorversuche für die Wärmebehandlungsversuche .....	90
7.3	Gefügecharakterisierung und Ausscheidungsverhalten der Dilatometerversuche.....	92
7.4	Schlussfolgerung.....	96
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>97</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>VIII</b>
	<b>Diagramme .....</b>	<b>XIII</b>
	<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>XIV</b>
	<b>References .....</b>	<b>XV</b>

## Formelzeichen

$R_m$	...	Zugfestigkeit
$R_{P0,2}$	...	Streckgrenze
$d$	...	Korngröße
$t$	...	Anzahl an Zwillinge in mm
$\sigma_0$	...	Reibspannung
$\sigma_{0,2}$	...	Streckgrenze
$k_y$	...	Korngrenzwiderstand
$T$	...	Temperatur
$\text{Log } K_N$	...	Stickstofflöslichkeit

# 1 Einleitung

Die Firma Böhler Edelstahl GmbH & Co KG stellt Halbzeug aus hoch-stickstoffhaltigen CrMn-Stählen her. Der Einsatzbereich dieser Stähle liegt vor allem im Bereich der Erdölindustrie, beispielsweise als Bohrstangenkomponenten, Kappenringen und Befestigungskomponenten. Neben einer hohen Festigkeit und Zähigkeit müssen diese Stähle auch noch stark korrosionsbeständig sein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss von Bor auf die Mikrostruktur der Böhler Edelstahl Marke P556 untersucht. Durch die Zugabe von Bor sollte es zu einer Kornfeinung kommen. Damit einhergehend, wenn man das Gesetz von Hall-Petch betrachtet, sollten sich die mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit und Zähigkeit verbessern. Da die Zugabe von Bor innerhalb des Löslichkeitsbereiches von Austenit für Bor blieb, sollte es auch zu keinerlei Ausscheidungen diverser bor-haltigen Nitride oder Karbide kommen, die einen negativen Effekt auf die Korrosionsbeständigkeit haben würden.

Um einen Einfluss von Bor auf die Mikrostruktur feststellen zu können, wurde einerseits das Gussgefüge von einem Vergleichsblock und je einem Block mit 20 und 40 ppm Bor untersucht. Außerdem wurden drei Blöcke, je einer ohne Bor, einer mit 20 ppm und einer mit 40 ppm Bor Hammer geschmiedet. Es erfolgte wieder eine Charakterisierung dieses Schmiedegefüges sowie eine Erprobung der mechanischen Eigenschaften und des Korrosionsverhalten. Weiters wurden Gleeble-Proben, für Stauchversuche und Dilatometer-Proben für die Erstellung eines Zeittemperatur-Schaubildes entnommen. Auch bei diesen Proben erfolgte wieder eine Charakterisierung des Gefüges. Dabei wurde die Korngröße gemessen und das Gefüge auf  $\text{CrN}_2$ -Ausscheidungen untersucht.

Da die Messung der Korngröße keine Kornfeinung erbrachte und sowohl Proben ohne Bor als auch Proben, die mit Bor legiert wurden, Ausscheidungen an den Korngrenzen aufweisen, wurde der Versuch unternommen die Ausscheidungen am Rasterelektronenmikroskop, sowie am High-resolution Rasterelektronenmikroskop zu charakterisieren.

## 2 Literaturübersicht

### 2.1 Einsatz hoch-stickstoff-haltiger Stähle

Stickstofflegierte CrMn-Stähle finden ihre Hauptanwendung bei Bohrstrangkomponenten für die Erdölbohrung, Kappenringen und korrosionsbeständigen Befestigungselementen. Sie unterscheiden sich von CrNi-Stählen durch eine erhöhte Festigkeit bei gleicher Zähigkeit [7].

Die Entwicklung rostfreier austenitischer Stähle begann in den frühen sechziger Jahren, wobei anfangs nur geringe Streckgrenzen bis  $200 \text{ N/mm}^2$  im lösungsgeglühten Zustand realisierbar waren. Mit der Verwendung von Stickstoff als Legierungselement stiegen die Streckgrenzen schnell an, ohne dass die Materialien ihre Zähigkeit einbüßten [8].

Der Begriff "hoch-stickstoff-haltige Stähle" hat keine genauen Stickstoffwerte als Definition, aber allgemein versteht man darunter Austenite mit einem Stickstoffgehalt von mehr als 0.4 Gew.% und bei Martensiten mehr als 0.08 Gew.%. Die hohen Stickstoffgehalte führen zu einer Reihe herausragender Eigenschaften [9].

- Hohe Streckgrenze, Zugfestigkeit und Kerbschlagzähigkeit
- Hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber dehnungsinduzierter Martensitbildung
- Niedrige magnetische Permeabilität
- Stabilisierung des austenitischen Gitters
- Gute Widerstandsfähigkeit gegenüber lokaler Korrosion
- Biokompatibilität bei Nickel-freien CrMnN-Stählen

### 2.2 Mechanische Eigenschaften hoch-stickstoff-haltiger Stähle

Die bemerkenswerteste Eigenschaft hoch-stickstoff-haltiger Stähle ist die einzigartige Kombination von guter Zähigkeit bei hoher Festigkeit, hierbei insbesondere der geringe Verlust an Bruchzähigkeit bei großer Steigerung der Streckgrenze.

Im Folgenden wird der Einfluss von Stickstoff auf die unterschiedlichen Verfestigungsmechanismen beschrieben [10]:

- Mischkristallverfestigung

Der Einfluss durch Mischkristallverfestigung auf die Zugfestigkeit und Streckgrenze wurde durch Irvine et al. [1] in zwei experimentell ermittelten Formeln beschrieben, siehe **Formel (1)** und **Formel (2)**.

$$R_{p0.2} = 63.5 + 496\%N + 356.5\%C + 20.1\%Si + 3.7\%Cr + 14.6\%Mo + 18.6\%V + 4.5\%W + 40.3\%Nb + 26.3\%Ti + 12.7\%Al + 2.5\%\delta + 7.1t^{-1/2}t^{-1/2} \quad (1)$$

$$R_m = 449.5 + 852.5\%N + 542.4\%C + 37.2\%Si - 1.5\%Ni + 18.5\%Mo + 77.5\%Nb + 46.5\%Ti + 18.6\%Al + 2.2\%\delta + 7.1t^{-1/2}t^{-1/2} \quad (2)$$

In **Formel 1** und **2** ist  $\delta$  der Anteil an  $\delta$ -Ferrit in Vol.%,  $d$  die Korngröße in mm und  $t$  die Anzahl an Zwillingen in mm. Aus diesen Formeln folgt, dass Stickstoff 1,5-mal effektiver wirkt als Kohlenstoff in Bezug auf das Verfestigungsverhalten des Austenits.

Die Streckgrenzensteigerung der Mischkristallverfestigung lässt sich in zwei Effekte unterteilen. In den athermischen Anteil  $R_a$  und den temperaturabhängigen Teil  $R_T$  [1]. Die athermische Verfestigung beruht auf der Annahme, dass interstitielle Atome als Hindernis für Versetzungsbewegung dienen. Diesen Mechanismus kann man bei der Wechselwirkung zwischen Chrom und Stickstoff beobachten. Chrom tendiert dazu, in Stählen eine Zufallsverteilung zu haben, fügt man Stickstoff hinzu, beginnt Chrom Cluster zu bilden, dies wiederum führt zu einer Nahordnung im Stahl. Vergleicht man die Wirkung von Stickstoff und Kohlenstoff in austenitischen Stählen, besteht der Unterschied darin, dass sich Stickstoff, im Gegensatz zu Kohlenstoff, gleichmäßig verteilt und damit eine Nahordnung von substitutionellen Mischkristallatomen führt, welche als Versetzungshindernis fungieren [1].

Der temperaturabhängige Anteil, unterhalb der Temperatur für Eigendiffusion, besteht aus drei Prozessen [1]:

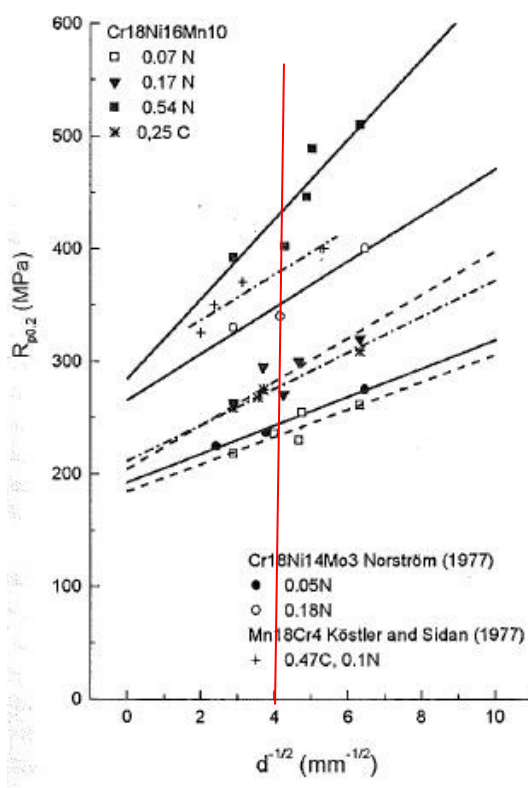
- Die Wechselwirkung zwischen Stufenversetzungen und Sekundärversetzungen (Waldversetzungen, also Versetzungen nicht coplanarer Gleitebenen).
- Die Wechselwirkung zwischen Schraubenversetzungen und Waldversetzungen.
- Thermisch aktivierte Erzeugung von Leerstellen durch Jogs und Schraubenversetzungen.

- Korngrenzenverfestigung

Im Vergleich zu Kohlenstoff wirkt sich Stickstoff überdurchschnittlich auf den Koeffizienten  $k$  der Hall-Petch Gleichung aus. Die Hall-Petch Gleichung beschreibt die Auswirkung der Reibspannung  $\sigma_0$  und Korngröße  $d$  auf die Streckgrenze  $\sigma_{0.2}$  ( $\sigma_{0.2} = R_e$ ), siehe **Formel (3)**. Der Faktor  $k_y$  beschreibt den Korngrenzwiderstand [11].

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \sigma_{0.2} = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (3)$$

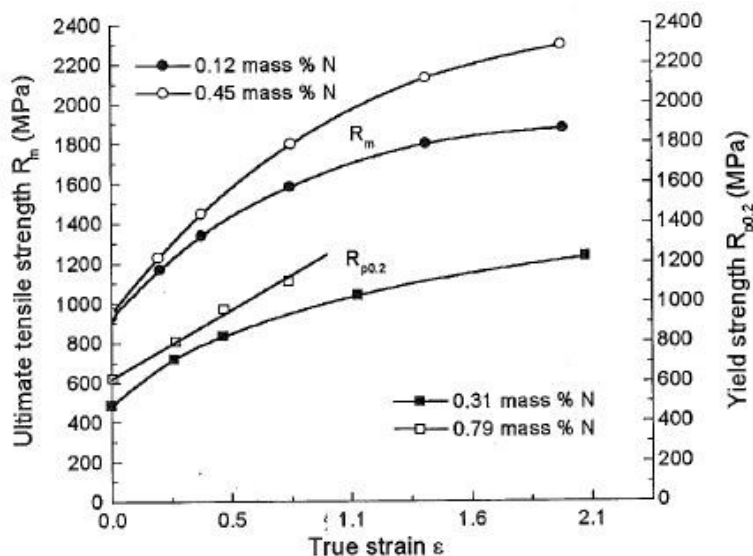
Die graphische Darstellung der Hall-Petch Gleichung wird in **Abbildung 2-1** dargestellt. Zwei Werkstoffe, Cr18Ni16Mn10 und Cr18Ni14Mo3, wurden mit Stickstoff und Kohlenstoff legiert. Ersichtlich ist ein starker Anstieg der Korngrenzenfestigkeit mit sinkender Korngröße. Ebenfalls ersichtlich ist der  $R_{P0,2}$  Anstieg bei steigendem Stickstoff-Gehalt. Der angeführte Werkstoff Cr18Ni16Mn10 erfährt einen Anstieg des Festigkeitslevels von ungefähr 220MPa mit 0,07% Stickstoff auf etwa 400 MPa mit 0,54% Stickstoff, gekennzeichnet durch die rote Linie in **Abbildung 2-1**. Kohlenstoff übt einen weit kleineren Einfluss als Stickstoff aus.



**Abbildung 2-1** Auswirkung von Stickstoff- und Kohlenstoff-Gehalten auf  $R_{P0,2}$  [1]

- Kaltverfestigung

Die Kombination der beiden Verfestigungsmechanismen Mischkristall- und Kaltverfestigung ermöglichen das Erreichen hoher Festigkeiten, wie aus **Abbildung 2-2** ersichtlich wird [1].



**Abbildung 2-2** Auswirkung von Stickstoff auf  $R_m$  und  $R_{p0.2}$  über wahre Dehnung [1]

Stickstoff führt zu einem erheblichen Kaltverfestigungsvermögen in CrMn- und CrNiMn-Stählen mit niedrigem Nickel-Gehalt. In Stählen mit hohem Nickel-Gehalt jedoch führt Stickstoff zu keiner deutlichen Festigkeitszunahme, da hier eine höhere Stapelfehlerenergie vorliegt und es zu keiner Zwillingsbildung kommt. Zwillinge spielen in Austeniten eine ähnliche Rolle wie Zementit in perlitischen Stählen, allerdings werden Zwillinge durch große Dehnungen zerstört. Dem entgegen wirkt Stickstoff, da er die Stapelfehlerenergie vermindert und damit mechanische Zwillingsbildung erleichtert [1].

### 2.3 Beeinflussung der Stapelfehlerenergie durch Stickstoff Zugabe

Stapelfehler, also Abweichungen bzw. Fehlorderungen in der Anordnung atomarer Ebenen in der Kristallstruktur, bestehen aus aufgespaltenen partiellen Versetzungen und können über die Stapelfehlerenergie charakterisiert werden. Diese steht dabei für die thermodynamische Stabilität der Kristallstruktur und es gilt, dass sich Versetzungen bei sinkender Stapelfehlerenergie vermehrt aufteilen. Untersuchungen zur Stapelfehlerenergie in Stickstoff-legierten Stählen führten zu unterschiedlichen

Ergebnissen. Während nachgewiesen werden konnten, dass ein erhöhter Stickstoffgehalt in einem Cr18Ni10 Stahl zu einer Erniedrigung der Stapelfehlerenergie führt, zeigen andere Studien an Cr18Ni16Mn10 Stählen eine Erhöhung der Stapelfehlerenergie mit steigendem Stickstoffgehalt. Eine Studie an austenitischen CrNi-, CrNiMn- und NiMn-Stählen zeigte wiederum einen Anstieg der Stapelfehlerenergie bei erhöhter Zugabe von Kohlenstoff und Nickel, während sie durch Mangan, Silizium und Stickstoff sank. Dieses Verhalten legt nahe, dass die Stapelfehlerenergie abhängig ist von der Anzahl an freien Elektronen in der Legierung. Je höher die Anzahl an freien Elektronen desto niedriger ist die Stapelfehlerenergie und desto größer ist die Anzahl der sich spaltenden Versetzungen [1].

## **2.4 Korrosionsarten und Korrosionseigenschaften hoch-stickstoffhaltiger Stähle**

Während eine Verbesserung der korrosiven Eigenschaften bei allgemeiner Korrosion nicht sicher bestätigt werden kann, verbessert Stickstoff die Widerstandsfähigkeit gegen lokale Korrosionsangriffe wie interkristalline Korrosion, Lochfraß und Spannungsrisskorrosion erheblich [1].

Die positive Wirkung von Stickstoff auf die Korrosionseigenschaften bleibt nur erhalten, solange die Löslichkeit von Stickstoff im jeweiligen Stahl nicht überschritten wird. Wird das Löslichkeitsmaximum überschritten, bilden sich  $\text{Cr}_2\text{N}$ -Ausscheidungen und die Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion wird herabgesetzt [12].

Die positive Wirkung von Stickstoff gegen lokale Korrosion kann auf vier Wirkungsweisen zurückgeführt werden [13].

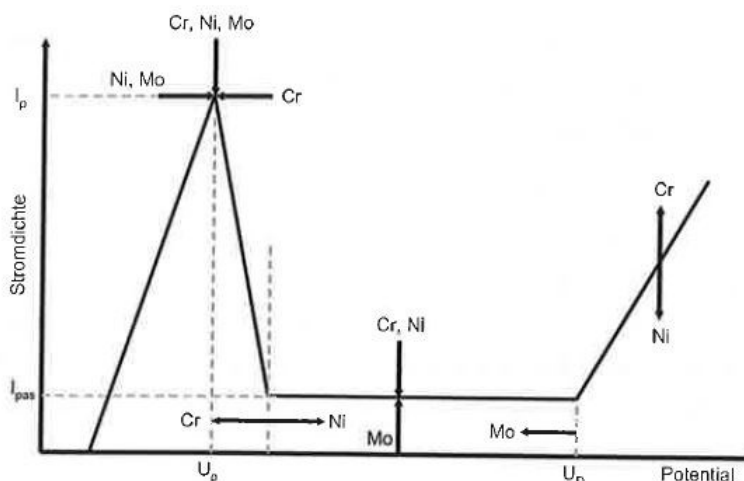
- Stickstoffanreicherung durch anodische Segregation
- Bildung einer Schutzschicht aus Nitriden
- Passivierung bei laufender Loch- oder Risskorrosion durch Bildung von Ammoniumionen
- Bildung von Nitraten oder Nitriten, die als lokale Inhibitoren wirken



### 2.4.1 Passivierung

Passivierung im Allgemeinen entsteht durch die Bildung einer dünnen, dichten Oberflächenschicht mit einer bestimmten Dicke, spezifischer chemischen Zusammensetzung, charakteristischen Kristall- und Defektstrukturen sowie spezifischen elektrischen Eigenschaften. Diese Schicht dient als Diffusionsbarriere. [13].

Die schematisch dargestellte Stromdichte-Potential-Kurve in **Abbildung 2-3** gibt Aufschluss über die Auswirkung verschiedener Legierungselemente auf das Passivierungsverhalten.



**Abbildung 2-3** Wirkung verschiedener Legierungselemente auf die Stromdichte-Potential Kurve [2]

So ist in **Abbildung 2-3** ersichtlich, dass Chrom, Nickel und Molybdän die Passivierungsstromdichte  $I_p$  absenken. Während Chrom und Nickel auch die Passivstromdichte  $I_{pas}$  senken, erhöht Molybdän diese jedoch.

In FeCrNiMo-Stählen reduziert Stickstoff das Passivierungspotential  $U_p$  und die nötige kritische Spannungsdichte für die Passivierung. Dies geschieht durch die Anreicherung von Stickstoff durch anodische Segregation in Form von Nitridphasen in der Passivschicht. Durch diese erhöhte Stickstoffkonzentration verstärkt sich die Anwesenheit von Molybdän und Chrom in der Oberflächenschicht [13].

### 2.4.2 Lochkorrosion

Um die Eignung eines Werkstoffes gegen Lochkorrosion festzustellen, wurde der Pitting Resistance Equivalent Number (PREN)-Wert entwickelt, siehe **Formel (4)** [1].

$$\text{PREN} = \%Cr + 3.3\%Mo + k\%N \quad (4)$$

Für den Faktor k werden verschiedene Werte vorgeschlagen, wobei der Wert 16 am häufigsten verwendet wird, jedoch können auch die Werte 27 und 30 gefunden werden.

Der aus **Formel (4)** ermittelte PREN-Wert berücksichtigt jedoch die Wechselwirkung zwischen Molybdän und Stickstoff nicht. Um diesen Effekt mit einzubeziehen, wurde die PREN-Formel um einen weiteren Term erweitert, siehe **Formel (5)** [1].

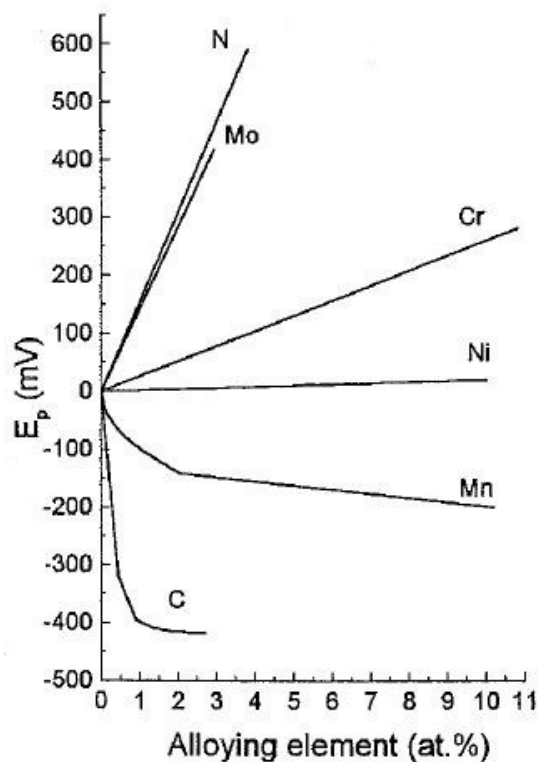
$$\text{PREN} = \%Cr + 3.3\%Mo + 37\%N + 4.5(\%Mo)(\%N) \quad (5)$$

Für CrMnN-Stähle, im speziellen, wurde die MARC Formel entwickelt. Diese berücksichtigt weiters die Elemente Kohlenstoff, Mangan und Nickel, siehe **Formel (6)** [14].

$$\text{MARC} = \%Cr + 3.3\%Mo + 20\%C + 20\%N - 0.5\%Mn - 0.25\%Ni \quad (6)$$

Die negativen Auswirkungen von Mangan auf die Lochkorrosion sind vor allem auf die Bildung von MnS-Einschlüssen zurückzuführen, welche als Initiationsstellen für Lochkorrosion dienen [13].

Die Auswirkungen einiger wichtiger Legierungselemente auf das Lochkorrosionspotential sind in **Abbildung 2-4** dargestellt.

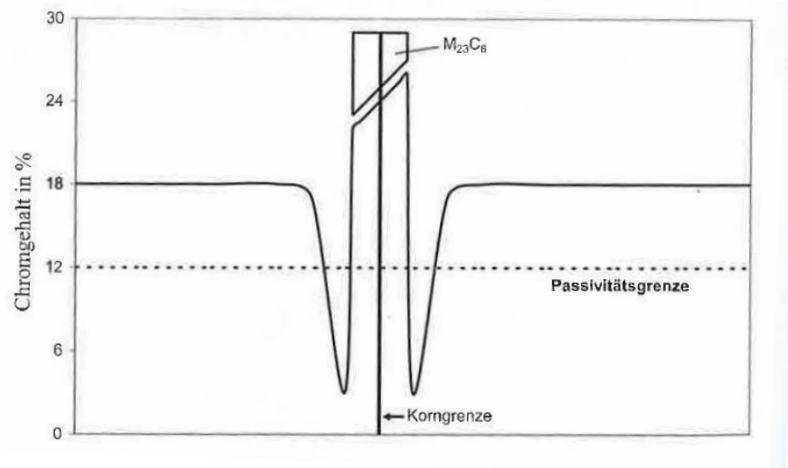


**Abbildung 2-4** Auswirkungen verschiedener Legierungselemente auf das Lochkorrosionspotential [1]

Die Auswirkung von Stickstoff auf das Lochkorrosionspotential in **Abbildung 2-4** sind dadurch zu erklären, dass Stickstoff Ammonium- oder Nitrat-Ionen erzeugt. Die Ammonium-Ionen erhöhen den pH-Wert im Loch und führen dadurch zu einer Repassivierung, während die Nitrat-Ionen die Passivschicht an der Oberfläche stabilisieren. Chrom und Molybdän haben dabei einen synergistischen Effekt mit Stickstoff [13].

### 2.4.3 Interkristalline Korrosion

Der Hauptgrund für Interkristalline Korrosion bei rostfreien Stählen ist die Chrom-Verarmung an den Korngrenzen, wie in **Abbildung 2-5** dargestellt. Diese ist meist eine Folge der Bildung von Chromkarbiden (z.Bsp.:  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) und führt in korrosiven Medien zu einem selektiven Angriff der Korngrenzen [1].



**Abbildung 2-5** Bildung von  $M_{23}C_6$  Karbiden und Chromverarmung um die Korngrenze [2]

Die Zugabe von Stickstoff kann sich auf verschiedene Arten auf die lokale Chromverarmung auswirken [13].

- Behinderung der Chromkarbid-Bildung
- Aktivitätsänderung von Chrom im Gleichgewicht mit den Karbiden
- Verbesserung der Passivierung durch Stickstoff
- Behinderung der Bildung von  $\alpha'$ -Martensit entlang der Korngrenzen, da Stickstoff einen Austenit-stabilisierenden Effekt hat

Die Löslichkeitsgrenze von Stickstoff darf dabei nicht überschritten werden, da es sonst zu  $Cr_2N$ -Ausscheidungen, wie in **Kapitel 2.4** beschrieben, kommt.

#### 2.4.4 Spannungsrisskorrosion

Die Spannungsrisskorrosion (SCC = stress corrosion cracking) ist eine besondere Form der durch Umwelteinflüsse verursachten Korrosion. Neben Spannungsrisskorrosion (SCC) gehören, Korrosionsermüdung (CF = corrosion fatigue) und Wasserstoffversprödung (HF = hydrogen fatigue) ebenfalls in diese Gruppe [13].

Die verschiedenen Effekte der Legierungselemente auf den Widerstand gegen SCC sind noch nicht vollständig geklärt. Bekannt ist jedoch, dass ab einem Nickelgehalt über 18% eine gewisse Resistenz auftritt. Eine Steigerung des Chrom-Gehaltes von 18% auf 25% bringt zwar keinerlei Verbesserung bei Spannungsrisskorrosion mit sich, aber erhöht den Widerstand gegen Lochkorrosion. Die Zugabe von Molybdän hingegen führt zu einer erheblichen Verbesserung, da es die Bildung lokaler

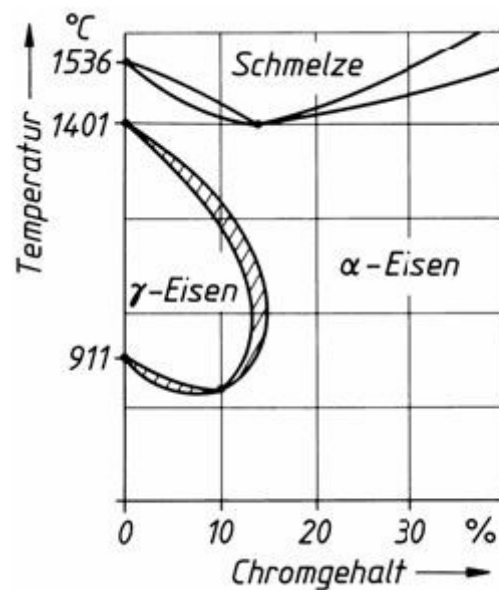
Korrosion behindert und auch das Wachstum eines bereits existierenden Risses unter Spannung hemmt [1].

## 2.5 Allgemeine Wirkungsweise von Legierungselementen

In der Stahlindustrie werden verschiedenste Elemente zur gezielten Beeinflussung diverser mechanischer Eigenschaften genutzt, um den Werkstoff an seinen Einsatzzweck anzupassen.

- Chrom

Chrom gehört mit Silizium, Molybdän und anderen Elementen zur Gruppe der Ferritstabilisierer. Die Einschnürung des Austenitgebiet durch die Wirkung des Elements Chrom ist so stark, dass Sorten mit mehr als 13 m-% Chrom ohne Umwandlung direkt zu  $\alpha$ -Eisen erstarren, wie in **Abbildung 2-6** ersichtlich [3].



**Abbildung 2-6** Zustandsschaubild Fe-Cr [3]

In Kombination mit anderen Legierungselementen kann sich jedoch die Wirkungsweise verändern. Die Kombination aus mittlerem Kohlenstoff-Gehalt mit hohem Chrom-Gehalt beispielsweise bindet Chrom- und Kohlenstoff-Atome in Form von Karbiden. Diese Chrom-Atome stehen dann allerdings nicht mehr zur Beeinflussung des  $\gamma$ -Gebiets zur Verfügung [3].

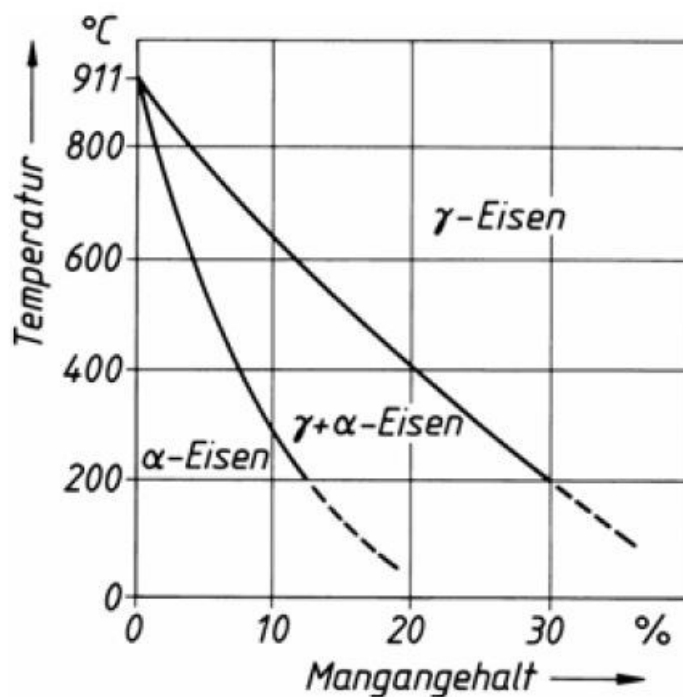
Neben seinem Einfluss auf das Stahlgefüge wirkt Chrom auch auf die mechanischen Eigenschaften ein, es erhöht die Zugfestigkeit, steigert die Härte durch Karbidbildung, verbessert die Warmfestigkeit und ist das wichtigste

Legierungselement für rost- und säurebeständige Stähle, da es bei Gehalten von über 12 m-% eine Passivschicht ausbildet [2].

Wie in **Abbildung 2-12** ersichtlich, übt Chrom mit Nickel einen besonderen Einfluss auf das Stahlgefüge aus.

- Mangan

Wie Nickel, Cobalt und Stickstoff erweitert auch Mangan das Austenitgebiet, indem es die  $A_3$ -Temperatur nach unten versetzt, wie aus **Abbildung 2-7** hervorgeht. Dies führt bei höheren Gehalten zu einem stabilen  $\gamma$ -Mischkristall bei Raumtemperatur [3].



**Abbildung 2-7** Auswirkung von Mangan auf das  $\gamma$ -Gebiet. [3]

Mangan ist ein wirksames Desoxidationsmittel und wird in Mindestgehalten von 0,2 m-% in allen warmgewalzten Stählen verwendet, um Rotbrüchigkeit vorzubeugen. Neben den bisher angeführten Eigenschaften wird Mangan zum Abbinden von Schwefel in Form von MnS verwendet, es erhöht die Streckgrenze und Zugfestigkeit und ist eines der billigsten Legierungselemente in Bezug auf Härbarkeit und Durchhärtung [2].

- Stickstoff

Bei vielen Stahlsorten zählt Stickstoff am Beginn der Stahlerzeugung zu den Eisenbegleitern und wirkt qualitätsmindernd. Beim Roheisengewinnungsprozess

kann er durch Brennstoffe, feuerfeste Auskleidungen der Gefäße oder anderer Erze in die Schmelze gelangen. Im Ferrit sinkt die Löslichkeit nahezu auf null und es bilden sich Eisen-Nitride, die zu einer Abnahme der Kaltzähigkeit führen.

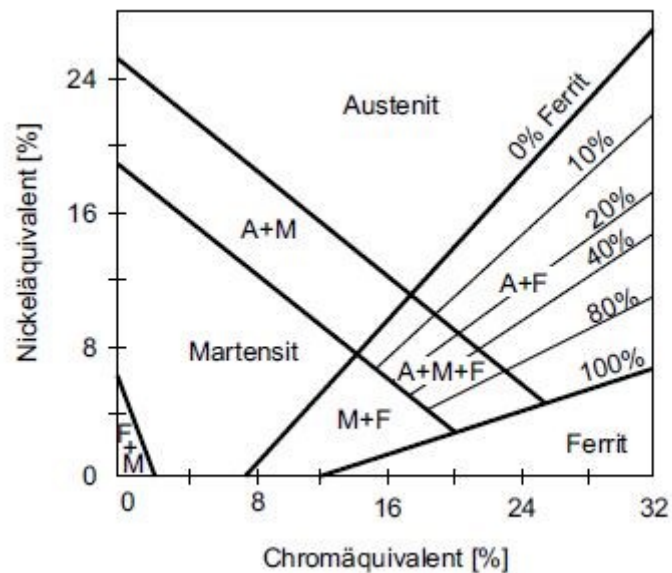
Stickstoff ist ein Element, das das Austenitgebiet aufweitet und hat dadurch eine höhere Löslichkeit. Dies kann zur Aufstickung unter Druck während des Herstellprozess genutzt werden. Diese Aufstickung wirkt sich wiederum verfestigend auf den Werkstoff aus [3].

Als Grundvoraussetzung für die positive Wirkung von Stickstoff gilt, dass er interstitiell gelöst vorliegt und keine Nitride bildet. Aufgrund seines geringeren Preises und der ähnlichen Wirkung auf das  $\gamma$ -Gebiet wird Stickstoff, wie auch Mangan, als Substitut für Nickel verwendet. Für eine Abschätzung des nötigen Nickeläquivalentes und Chromäquivalentes dienen **Formel (7)** und **Formel (8)**.

$$\text{Nickeläquivalent: } \%Ni + 0,5\%Mn + 30(\%C + \%N) \quad (7)$$

$$\text{Chromäquivalent: } \%Cr + 1,5\%Si + 0,5\%Nb + 2\%Ti + 1,4\%Mo \quad (8)$$

Graphisch kann das Zusammenspiel der Elemente und ihre Wirkung auf das Stahlgefüge im Schaefflerdiagramm dargestellt werden, siehe **Abbildung 2-8**.



**Abbildung 2-8** Schaeffler Diagramm [4]

Das von Schaeffler entwickelte Diagramm galt ursprünglich für schnell abkühlende Bauteile und wurde später von Speidel und Uggowitzer (1993) für CrMn-Stähle modifiziert, wie in **Abbildung 2-9** dargestellt. Wie **Formel (7)** und **Formel (8)** zeigen, verbergen sich im Chromäquivalent die Ferrit-stabilisierenden Elemente, während im Nickeläquivalent nur Austenit-stabilisierende Elemente aufgeführt sind.

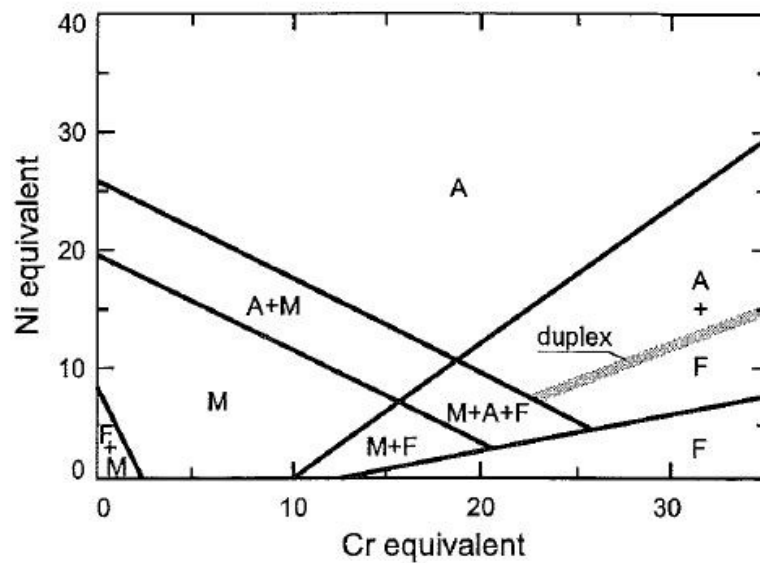


Abbildung 2-9 Schäffler Diagramm nach Speidel und Uggowitzer [1]

Für die Löslichkeit von Stickstoff in austenitischen Stählen spielt der Ersatz von Nickel durch Mangan eine wichtige Rolle.

Neben der Beeinflussung durch Legierungselemente hängt die Löslichkeit auch von der Temperatur und dem Stickstoff-Partialdruck ab [1]. Diese Zusammenhänge werden in den **Abbildung 2-10** und **Abbildung 2-11** dargestellt.

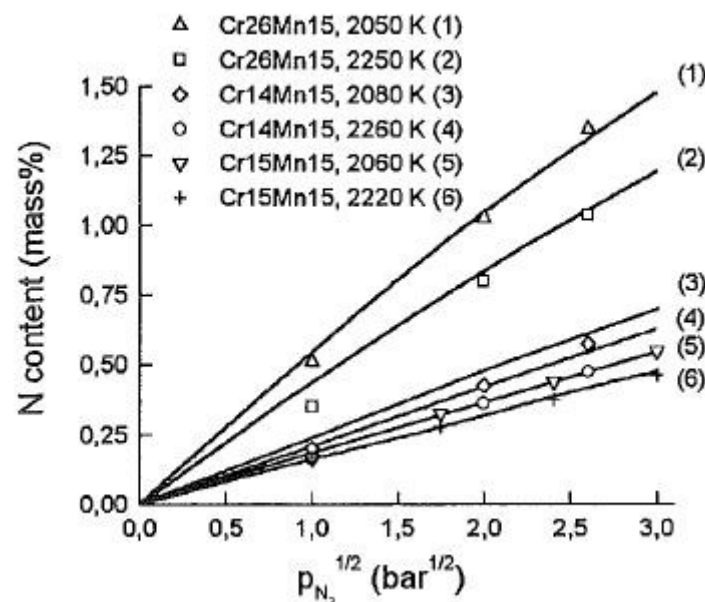
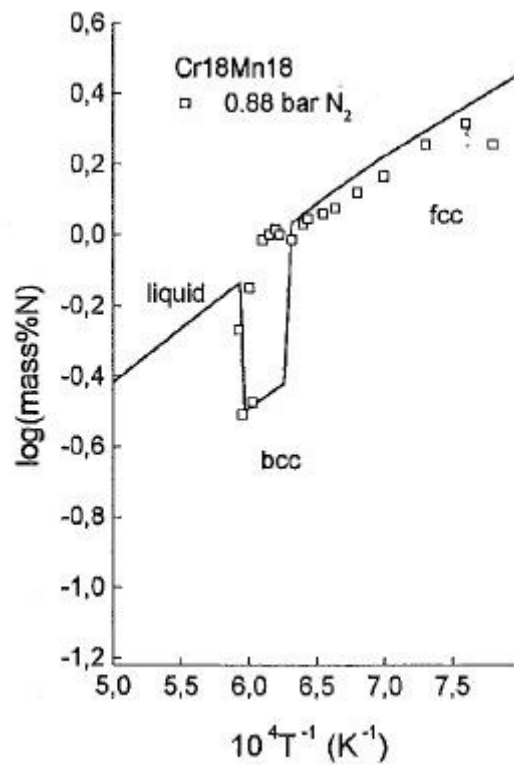


Abbildung 2-10 Stickstoffgehalt über Partialdruck bei verschiedenen Chrom- und Mangan-Gehalten [1]

Aus **Abbildung 2-10** ist ersichtlich, dass der Stickstoffgehalt mit fallendem Chromgehalt ebenfalls absinkt. Während bei einem Stickstoffpartialdruck von 2,5



bar<sup>1/2</sup> und 26% Chrom noch 1,25% Stickstoff gelöst werden können, fällt die Löslichkeit bei 15% Chrom auf 0,2% Stickstoff ab. Die Messungen wurden bei Temperaturen über 2000 K durchgeführt.



**Abbildung 2-11** Temperaturabhängigkeit des Stickstoffgehaltes [1]

**Abbildung 2-11** zeigt die Temperaturabhängigkeit der Stickstofflöslichkeit eines Cr18Mn18-Stahls. Auffällig bei den ermittelten Daten ist die Abnahme der Löslichkeit von Stickstoff mit steigender Temperatur.

Im industriellen Maßstab ist es möglich, Stickstoffgehalte von bis zu 0.9% unter atmosphärischen Druck einzustellen. Abhängig ist diese natürliche Löslichkeit von der Temperatur, den verwendeten Legierungselementen und dem Stickstoff-Partialdruck der umgebenden Atmosphäre, siehe **Formel (9)**.

Aus der Gleichgewichtsreaktion folgt:



Kowanda [15] stellte eine empirisch ermittelte Formel speziell für FeCrMnNiMoCN-Stähle entwickelt für Herstellbedingungen ohne Überdruck, bei einem N Partialdruck von 1 bar und für 1460-1560°C auf, **Formel (10)** [14].

$$[N] = 0.067[\%Cr] + 0.0195[\%Mn] + 0.04[\%Mo] + 0.121[\%V] + 0.03[\%C] - 0.024[\%Ni] - 0.35[\%Nb] - 0.035[\%Cu] - 1.05 \quad (10)$$

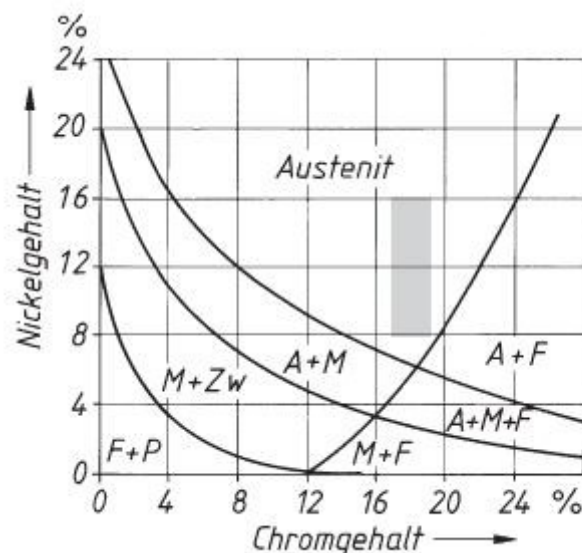
- Molybdän

Wie Chrom gehört auch Molybdän zur Gruppe der Karbidbildner in Stählen. In Austeniten erhöht Molybdän die Anlassbeständigkeit und verhindert das Kornwachstum durch Korngrenzenausscheidungen [3].

Durch Legieren mit Molybdän von chrom- und mangan-haltigen Vergütungsstählen wird eine höhere Härte und Warmfestigkeit erreicht. Gleichzeitig kann der Anlassversprödung entgegengewirkt werden [2].

- Nickel

Die Zugabe von Nickel, Mangan oder auch Stickstoff kann, wie bereits zuvor erörtert, das Austenitgebiet soweit erweitern, dass auch bei Raumtemperatur ein stabiles  $\gamma$ -Gefüge entsteht. Bei geringeren Zugaben dieser Legierungselemente entsteht metastabiler Austenit. Eine Kombination aus Chrom und Nickel kann das Stahlgefüge stark beeinflussen, wie **Abbildung 2-12** zeigt. Durch die Zugabe von Chrom kann der für ein bei Raumtemperatur stabiles austenitisches Gefüge notwendige Nickelanteil reduziert werden [3]. Die Kombination von Nickel und Chrom führt zu den in **Abbildung 2-12** dargestellten Auswirkungen auf das Stahlgefüge.



**Abbildung 2-12** Gefügeschaubild Nickel -Chrom [3]

Bei den mechanischen Eigenschaften wirkt sich Nickel vor allem auf die Zähigkeit aus, erhöht den elektrischen Widerstand und wirkt kornfeinend. [2]

- Kohlenstoff

Kohlenstoff nimmt als Legierungselement in der Stahlproduktion eine Sonderstellung ein. Bereits in geringen Mengen wirkt es sich auf die kritischen Abkühlgeschwindigkeiten aus und erweitert unter anderem das  $\gamma$ -Gebiet. Kohlenstoff fördert die Ausscheidung von Mischkristallen und trägt zur Verbesserung von Härte und Festigkeit bei, allerdings senkt dies den E-Modul [16].

Tritt Kohlenstoff im Stahl mit anderen Legierungselementen auf, kann es mit diesen diverse Karbide bilden. So formt es in einem CrNi-Stahl mit Chrom ein  $M_{23}C_6$ -Karbid. Durch die Bildung dieses Karbids kommt es zu einer Chromverarmung an den Korngrenzen und dadurch zu einer verringerten Korrosionsresistenz. Dieses Verhalten wurde in **Abbildung 2-5** bereits dargestellt [1].

Werden Titan und Niob zu einem CrNi-Stahl hinzugefügt, binden diese Elemente den Kohlenstoff ab, verhindern die Bildung von einem  $M_{23}C_6$ -Karbid und bilden selber MC-Karbide. Diese haben einen stabilisierenden als auch einen festigkeitssteigernden Effekt [1].

- Silizium

Die Löslichkeit von Silizium im Eisen beträgt bis zu 14 m-%, allerdings wird dies bei keiner Stahlsorte ausgeschöpft, da Silizium in größeren Konzentrationen zu folgenden unerwünschten Auswirkungen führt [2]:

- Ab 3 m-% Silizium können Stähle nicht mehr kaltgewalzt werden
- Ab 6,5 m-% versprödet der Stahl stark aufgrund sich bildender Überstrukturen und lässt sich generell nur noch schwer umformen. Die Stabilität von sich bildenden Eisenkarbid wird vermindert und die Löslichkeit von Kohlenstoff in Ferrit herabgesetzt, dies kann zu sogenanntem Schwarzbruch führen.

Trotzdem werden Stähle mit bis zu 4 m-% Silizium als Transformatorwerkstoffe erzeugt, da sich durch die Zugabe der elektrische Widerstand des Stahls erhöht.

In geringeren Mengen hat die Zugabe von Silizium durchaus gewünschte Eigenschaften, denn neben Mangan und Aluminium ist es das wichtigste Desoxidationsmittel und erhöht sowohl die Zugfestigkeit als auch die Biege-wechselfestigkeit, ohne die Dehnung negativ zu beeinflussen. Durch die

Bildung einer siliziumreichen-Oxidschicht trägt Silizium, vor allem bei hochlegierten Chrom-Stählen, zu einer Verbesserung der Zunderbeständigkeit bei [2].

## **2.6 Spezifische Betrachtung von Bor als Legierungselement in Stählen**

Bei der Untersuchung von Bor-legierten Stählen, vor allem bei Zugaben nur weniger ppm, ist die Detektion und die Ortung von Bor immer ein Problem. Hat man den Borgehalt bestimmt, kann man jedoch nicht zwischen in metallurgisch aktivem und somit gelöstem Bor und ungelöstem Bor in Form von BN, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder nichtmetallischer Einschlüsse differenzieren. Die Art, wie Bor im Stahl auftritt, hat allerdings eine entscheidende Auswirkung auf seine Wirksamkeit bezüglich Kornfeinung, Härbarkeit, Verbesserung der Warmarbeitseigenschaften und Zähigkeit im Stahl [17].

### **2.6.1 Löslichkeit von Bor in ferritischen und austenitischen Stählen**

Die Löslichkeit von Bor im Festkörperzustand bei Austeniten ist relativ gering und beträgt bei 1125°C nur 97 ppm. Sinkt die Temperatur weiter, fällt auch die Löslichkeit rapide ab und liegt bei 900°C nur noch bei 30 ppm [18].

Ob Bor interstitiell oder substitutionell in Stählen gelöst ist, ist ein weiterer Diskussionspunkt, da die Atomgröße beide Verhaltensweisen zulässt. Untersuchungen der Gitterparameter und der Aktivierungsenergie für das Diffusionsverhalten legen nahe, dass Bor in ferritischen Stählen ein Verhalten ähnlich substitutioneller Atome an den Tag legt. In austenitischen Stählen entspricht die Aktivierungsenergie für Diffusion jedoch dem eines interstitiellen Atoms. Dies führt zu der Annahme, dass Bor in austenitischen Stählen interstitiell gelöst auftritt und in ferritischen substitutionell [17].

Wird Bor zu ferritischen Stählen in Form von Ferrobor im Bereich einiger ppm zulegiert, verzögert sich dort die  $\gamma$  zu  $\alpha$  Umwandlung bereits bei sehr geringen Bor-Anteilen. Ebenso kann Bor durch seine Neigung Karbide und Nitride zu bilden Härte und Streckgrenze erhöhen [2].

Ferrobor ist, bezogen auf die Bor Zugabe, das kostengünstigste Legierungselement, mit einem Borgehalt zwischen 12 und 24%. Da Bor zu starken Reaktionen mit dem

im Stahl gelösten Sauerstoff ( $B_2O_3$ ) und Stickstoff (BN) neigt, sollte der Stahl davor, durch die Zugabe von Aluminium beruhigt werden. Auch der Kohlenstoffgehalt spielt eine erhebliche Rolle, da Bor sehr Kohlenstoff affin ist und im Stahl Eisenborkarbide ( $Fe_{23}(CB)_6$ ) bilden kann [19,20].

### 2.6.2 Verhalten von Bor bei der Wärmebehandlungen von Stählen

Die Abschwächung des Keimbildungsverhaltens lässt sich bereits ab geringen Bor-Gehalten (5 ppm Bor) nachweisen und lässt sich auf die Reduktion der Grenzflächenenergie zurück führen. Dieser hemmende Effekt der Keimbildung, durch Segregation von Bor zu den Korngrenzen verstärkt sich linear bis ca. 20 ppm, dort erreicht er ein Plateau. Dieser Effekt der gehemmten Keimbildung lässt sich besonders gut bei kohlenstoffarmen Stählen beobachten und ist bei Stählen nahe der eutektoiden Zusammensetzung nahezu nicht mehr vorhanden [19,21].

Auf diverse Umwandlungstemperaturen wie  $A_e$ ,  $A_{e3}$  und  $A_{r1}$  hat Bor keinen Einfluss. Ein geringer Einfluss auf die  $A_{r3}$  ist allerdings feststellbar. Somit können Bor-legierte Stähle derselben Wärmebehandlung unterzogen werden wie Bor-freie Stähle [19].

Der wichtigste Effekt, den Bor hervorruft, ist die Verzögerung der Umwandlung zu Ferrit, Perlit oder Bainit. Auch wenn Bor keinen direkten Einfluss auf die Martensit-Starttemperatur hat, senkt es dennoch die benötigte Abkühlrate und erhöht die Härbarkeit des Stahls. Bezüglich der Abkühlrate gibt es eine untere und eine obere kritische Grenze, wobei diese vom vorliegenden Legierungssystem und dem Borgehalt abhängig sind. Wählt man eine niedrige Abkühlrate, z.B.:  $1^\circ C/sec$ , bildet Bor mit Stickstoff BN und führt zu einem Erweichen des Stahls. Wählt man die Abkühlrate zu hoch wird die Härbarkeit des mit borlegierten Stahls ebenfalls reduziert, da Bor die Zeit fehlt, zu den Korngrenzen zu segregieren. Für einen CMnNiMoTi-Stahl mit 2% Mangan und 0,5% Silicium wurde die ideale Abkühlrate zwischen 10 und  $20^\circ C/s$  festgestellt [20,21].

Neben der Abkühlrate spielt auch die Austenitisierungstemperatur von Bor-legierten Stählen eine entscheidende Rolle auf den Martensitgehalt, da diese eine erhebliche Auswirkung auf das Ausscheidungsverhalten von Bor und Eisenborkarbiden in der Matrix oder an den Korngrenzen hat. Unterhalb von  $965^\circ C$  geht  $Fe_{23}(C, B)$  nicht in Lösung. Dies verhindert zwar die Segregation zu den Korngrenzen, aber die gebildeten Eisenborkarbide können zusammenwachsen und erhöhen die Grenzflächenenergie an den Korngrenzen und reduzieren dadurch den härtenden

Effekt von Bor. Bei Temperaturen um die 1200°C werden Eisenborcarbide zwar aufgelöst, jedoch kommt es durch die hohen Temperaturen zu einem Austenitkornwachstum. Wird das Material nun abgekühlt, hat Bor durch die hohe Austenitisierungstemperatur eine hohe Segregationsrate und kann schnell zu den Korngrenzen diffundieren. Durch das vorangegangene Kornwachstum hat sich nun die Korngrenzenfläche reduziert und somit steigt die Borkonzentration an den verbliebenen Korngrenzen, womit eine Ausscheidung von Eisenborcarbiden begünstigt wird [17,22].

Bei der Wärmebehandlung in einem Temperaturbereich von 900° - 1250°C von borhaltigen Stählen kommt es zu zwei Bewegungsmechanismen von Bor im Gefüge, nämlich Gleichgewichts- und Ungleichgewichtssegregation. Beide Mechanismen sind temperatur- und zeitabhängig, unterscheiden sich aber stark in der für Bor überbrückbaren Distanz. Für beide gilt jedoch, dass Bor nur an Leerstellensenken segregiert.

- Gleichgewichtssegregation

Die Gleichgewichtssegregation von Bor findet bei konstanten erhöhten Temperaturen, zum Beispiel während des Austenitisierungsschrittes bei Wärmebehandlungen, die eine ausreichende Diffusionsrate von gelösten Atomen zulassen, statt und ist für Bor der unwichtigere Fortbewegungsmechanismus [23]. Sie hat eine Reichweite von wenigen Atomlagen und die Stärke der Segregation steigt mit sinkender Temperatur [24].

- Ungleichgewichtssegregation

Die Ungleichgewichtssegregation findet nur bei Abkühlprozessen statt. Bei den Untersuchungen von Westbrook [23] wurde ein Härteanstieg der Korngrenzen festgestellt, der durch Gleichgewichtssegregation nicht erklärbar war. Durch Untersuchungsmethoden wie „Particle tracking autoradiography“ (PTA) und „Secondary Ion mass spectroscopy“ (SIMS) konnte die Ungleichgewichtssegregation von Bor im Stahl beobachtet werden. Daraus entstand die „mobile vacancy-solute atome pairs“ Theorie [23].

Während der Austenitisierung ändert sich die Gleichgewichtsleerstellenkonzentration, dies führt zu einem Leerstellengradienten mit einem Maximum an den Korngrenzen

und in weiterer Folge zur „up-hill“ Diffusion von Bor, also einer Diffusion in Richtung des Konzentrationsmaximums. Stärke und Reichweite sind abhängig von der Starttemperatur, der Abkühlgeschwindigkeit, der Konzentration gelöster Atome und der Bindungsenergie zwischen Leerstelle und Atom [23].

Diverse Untersuchungen zeigten, dass die meisten Korngrenzen, außer speziellen Grenzen wie Zwillinge, als gute Leerstellensenken dienen. Ob es sich um Klein- oder Großwinkelkorngrenzen handelt, spielt nur eine untergeordnete Rolle [24].

Kommen Bor und Molybdän gemeinsam im Stahl vor, ergibt sich ein synergistischer Effekt, sowohl in Bezug auf die chemische Zusammensetzung der Korngrenzen als auch auf Ausscheidungen. In Bor-reichen aber Molybdän-freien Stählen wurden vor allem Chrom-reiche orthorombische  $M_2B$  Phasen gefunden. In molybdän-haltigen Stählen wurden  $M_3B_2$  und  $M_5B_2$  Phasen gefunden, die reich an Molybdän waren, sowie die tetragonale  $M_2B$  Phase, die Molybdän-Anteile enthielten. Obwohl in den von Karlsson und Nordén [23] durchgeführten Versuchen der Bor-Gehalt im Molybdän-Stahl bei weitem höher war als im Molybdän-freien Stahl, zeigten diese eine geringere Ausscheidungsneigung und Ausscheidungswachstum als Molybdän-freie Stähle. Dies spielt für Anwendungen mit einem erhöhten Risiko für interkristalline Korrosion eine tragende Rolle [18].

Wie bereits erwähnt, hat die Anwesenheit von Molybdän auch eine Auswirkung auf die chemische Zusammensetzung der Korngrenzen. So finden sich dort Phasen mit einer  $M_9B$  Stöchiometrie, welche reich an Bor, Molybdän und Chrom sind. Da es sich bei diesen  $M_9B$  Phasen nur um dünne Schichten ( $< 2\text{nm}$ ) handelt, entsteht dadurch keine Chrom- oder Molybdän-Verarmung. Diese dünne Schicht hat aber Auswirkungen auf die Ausscheidungsrate und Ausscheidungswachstum, da sie die Diffusivität der Korngrenze herabsetzt [18].

## **2.7 Ausscheidungsverhalten in austenitischen Stählen**

In Austeniten sind Ausscheidungen, abgesehen von Spezialanwendungen, unerwünscht, da die gewünschten mechanischen Eigenschaften über die Mischkristallhärtung erreicht werden. Die erforderlichen Korrosionseigenschaften werden durch Legieren mit Korrosionsbeständigkeit fördernden Elementen eingestellt und diese Eigenschaften werden durch die Bildung von Ausscheidungen im

Allgemeinen verschlechtert. Die im Austenit vorkommenden Ausscheidungen sind intermetallische Phasen, Nitride und Karbide [1].

- Intermetallische Phasen

Die drei wichtigsten intermetallischen Phasen in austenitischen Stählen sind die Sigma- ( $\sigma$ ), Chi- ( $\chi$ ) und Laves- ( $\eta$ ) Phase. Diese scheiden sich in einem weiten Temperaturbereich zwischen 600° und 1150°C aus [1].

Die Sigmaphase hat allgemein die Formel  $(\text{Fe,Ni})_x(\text{Cr,Mo})$  mit einer tetragonal raumzentrierten Kristallstruktur. Die Bildung kann durch Legierungselemente unterstützt oder verzögert werden, wobei Silizium die Bildung der  $\sigma$ -Phase sowie Molybdän und Titan die Bildung der  $\chi$ - und  $\eta$ -Phase fördern.

Kohlenstoff behindert die Bildung der intermetallischen  $\sigma$ -Phase, indem es die fördernden Elemente (Chrom, Molybdän) in Form von Karbiden abbindet. Allerdings fördert es die Bildung der  $\chi$ -Phase. Die unterschiedliche Wirkung ist auf die Löslichkeit von Kohlenstoff in der  $\chi$ -Phase und der Unlöslichkeit in der  $\sigma$ -Phase zurückzuführen, denn für eine Bildung von der  $\sigma$ -Phase muss Kohlenstoff von der Nukleationsstelle vorher entfernt werden [1].

Die mit dem Stahlgitter inkohärente Sigmaphase kann sich bei der Auslagerung des austenitischen Stahls wie folgt bilden [1]:

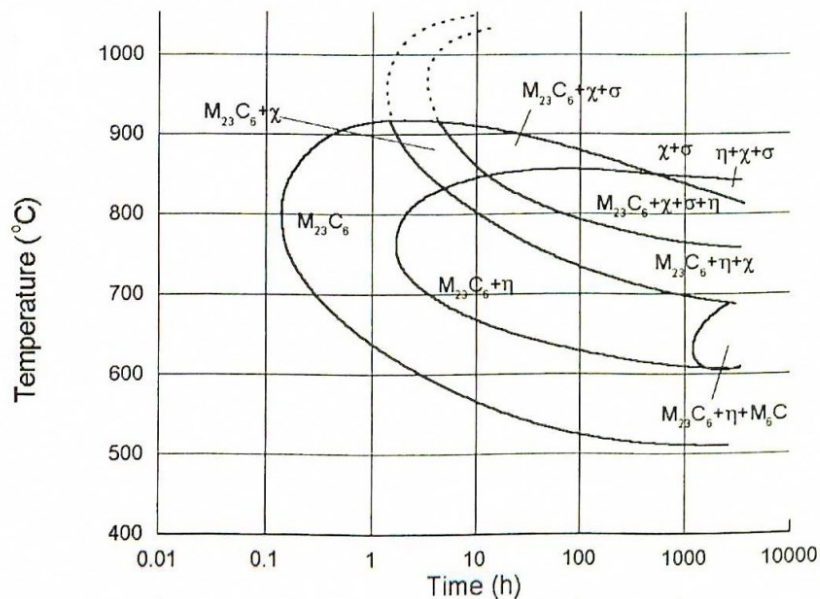
- Auftreten an Tripelpunkten von Korngrenzen
- Auftreten an Korngrenzen
- Auftreten an inkohärenten Zwillingsgrenzen
- Auftreten an der Oberfläche oxydischer Einschlüsse

Die  $\chi$ -Phase hat eine hohe Kohlenstofflöslichkeit und kann entweder als intermetallische Phase oder  $\text{M}_{18}\text{C}$  Karbid interpretiert werden. Die Ausscheidung startet an Korngrenzen und dient als Nukleationsstelle. Mit einer steigenden Menge an  $\chi$ -Phase geht der Karbidanteil zurück [1].

Für die  $\eta$ -Phase liegen widersprüchliche Daten vor. Während Wiegand und Doruk (1962) einen erheblichen Anteil an Kohlenstoff in der chemischen Zusammensetzung nachweisen konnten, fanden Thier et al. (1969) keinen Kohlenstoff und stellten fest, dass die Ausscheidung erst bei vorhergehender Bindung des Kohlenstoffgehaltes über Karbidbildung vonstattengehen kann [1].

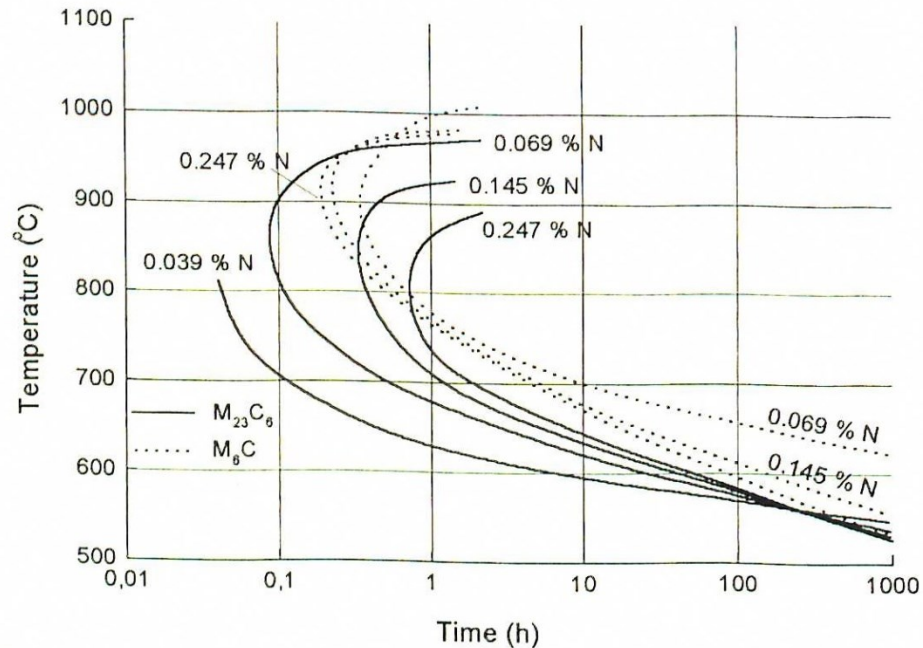


**Abbildung 2-13** zeigt ein Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm (Time-Temperature-Precipitation = TTP) für einen Cr17Ni14Mo2 Stahl. Ersichtlich ist, dass der Ausscheidung der  $\chi$ -,  $\sigma$ -,  $\eta$ -Phase immer die Bildung von  $M_{23}C_6$ -Karbiden über den gesamten Temperaturbereich, 500°- 900°C, voran geht. Bei ca. 800°C und 10 h Auslagerung treten die  $\chi$ - und  $\eta$ - Phase gleichzeitig auf [1].



**Abbildung 2-13** Ausscheidungsphase Karbide in CrNi Stahl [1]

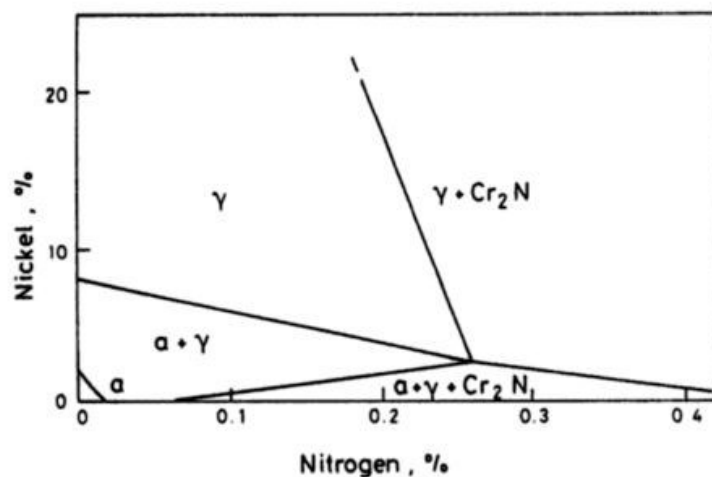
Generell hat Stickstoff einen verzögernden Effekt auf die Bildung von intermetallischen Phasen, dieser Sachverhalt wird in **Abbildung 2-14** dargestellt. Die Verzögerung ist unter anderem durch die Abbindung von Chrom durch  $Cr_2N$ -Bildung erklärbar [1].



**Abbildung 2-14** Hemmender Effekt von N auf Karbidausscheidung in einem Cr17Ni13Mo5 Stahl[1]

- Nitride

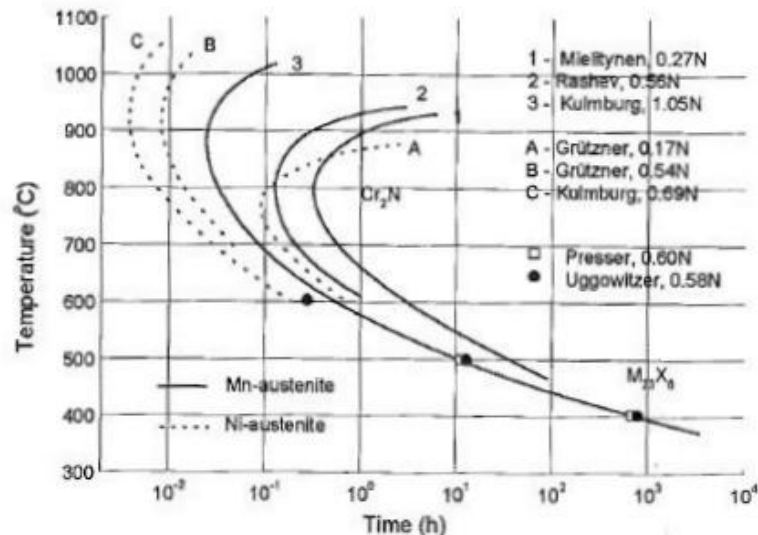
In stickstoff-haltigen austenitischen Stählen werden bei Temperaturen über 600°C statt  $M_{23}C_6$ -Karbiden  $Cr_2N$ -Nitride ausgeschieden. In Übereinstimmung mit der veränderten Löslichkeit von Stickstoff durch die Zugabe von Chrom, Nickel und Mangan verhält sich auch das Ausscheidungsverhalten.



**Abbildung 2-15** Gleichgewichtsdiagramm bei 900°C für einen 18Cr-Fe-Ni-N Stahl [5]

Die löslichkeitsverringende Wirkung von Nickel auf Stickstoff ist in **Abbildung 2-15** dargestellt.

So wird die  $\text{Cr}_2\text{N}$ -Ausscheidung in CrNiN- im Vergleich zu CrMnN-Stählen zu kürzeren Zeiten verschoben. Dieses Verhalten ist in **Abbildung 2-16** graphisch dargestellt [1].



**Abbildung 2-16** Ausscheidungsverhalten in austenitischen Cr-Ni-N und Cr-Mn-N Stählen [1]

Die durchgehenden schwarzen Linien 1, 2 und 3 kennzeichnen den Ausscheidungsbeginn in mangan-haltigen Austeniten, wobei der Stickstoffgehalt von 0,27% bei Variation 1 auf 1,05% bei Variation 3 ansteigt. Durch zunehmende Stickstoffanteile verschiebt sich die Ausscheidungsnase also zu kürzeren Zeiten und höheren Temperaturen. Die punktierten Linien A, B und C stehen für den nickel-haltigen Stahl, wobei der Stickstoffgehalt wieder von A nach C ansteigt. Trotz niedrigerer Stickstoffgehalte wird die Ausscheidungsnase zu deutlich höheren Temperaturen und signifikant kürzeren Zeiten verschoben. Die Ausscheidung von Stickstoffperlit ist ein instationärer, diffusionsgesteuerter Vorgang und wird abhängig von der vorliegenden Legierung von unterschiedlichen Prozessen beherrscht. In chrom- und mangan-haltigen Stählen dominiert die Diffusion des Chroms den Ausscheidungsvorgang, während in chrom- und nickel-haltigen Stählen der Vorgang durch die Diffusion von Stickstoff bestimmt wird. Die Struktur der Ausscheidungen ist jedoch für beide Legierungstypen, Nickel oder Mangan, gleich und es bilden sich dünne plattenförmige Ausscheidungen, die an den Korngrenzen zu wachsen beginnen [1].

- Boride

Obwohl eine Vielzahl an Boriden in der Literatur zu finden sind, wurden nur wenige in Stählen tatsächlich detektiert. Die drei wichtigsten Boride werden im Folgenden kurz erwähnt, wobei insbesondere  $M_3B_2$  für die weitere Arbeit eine Rolle spielen kann.

$M_2B$  mit einer tetragonalen Struktur kann sich häufig mit Eisen, Nickel, Chrom, Mangan und Titan bilden. In der Form  $Fe_2B$  konnte es in lösungsgeglühten 12% Chrom-Stählen mit großen Mengen Bor identifiziert werden [5,17].

Das Borid bzw. Borkarbid  $M_{23}(BC)_6$  wurde sowohl in mit Bor hochlegierten Chrom-Nickel-Stählen als auch in molybdän-haltigen Stählen mit nur 40 ppm Bor nachgewiesen. Der M-Anteil des Karbids kann sowohl Eisen als auch Chrom oder Molybdän sein, das Verhältnis von Kohlenstoff zu Bor hat eine große Bandbreite und führt bei größeren Mengen Bor zu einem Anstieg des Gitterparameters. Die große Bandbreite des Kohlenstoff zu Bor Verhältnisses deutet auch darauf hin, dass Bor Kohlenstoff in anderen Karbiden wie  $V_3C_3$  oder  $NbC$  ersetzen kann [5,17].

Das für diese Arbeit vermutlich wichtigste Borid, da es in den angestellten Thermocalc Berechnungen, in **Kapitel 3** und **Abbildung 3-2**, zu finden ist, hat die Formel  $M_3B_2$  mit einer tetragonalen Gitterstruktur. In Stählen wird es häufig mit Molybdän, Vanadium und Niob gefunden, wobei auch Eisen in dieser Verbindung auftreten kann. In niob-haltigen Stählen führten bereits Zugaben von 40 ppm Bor zum Auftreten dieser Verbindung [17].

- Karbide

In austenitischen Stählen treten drei Formen von Karbiden auf:

- $M_{23}C_6$
- $M_6C$
- $MC$

Die Auswirkungen dieser Karbide auf das Werkstoffverhalten sind stark unterschiedlich. Wie in **Kapitel 2.4.3** beschrieben, bildet sich an den Korngrenzen  $M_{23}C_6$  und führt damit zu einer Chrom-Verarmung der Korngrenzen und senkt die Korrosionbeständigkeit des Stahls.  $MC$ -Karbide treten vor allem in titan- und niob-haltigen CrNi-Stählen auf und behindern die  $M_{23}C_6$ -Bildung durch die Bildung von  $TiC$ . Ihre Bildung erfolgt an Versetzungen und Stapelfehlern und verbessert dadurch die Kriechbeständigkeit. Die dritte Form,  $M_6C$ -Karbide, bilden sich nach mehr als 1000 h bei  $650^\circ C$  aus  $M_{23}C_6$ -Karbiden [1].

Durch die Zugabe von Stickstoff wird die Ausscheidung dieser Karbide zu längeren Haltezeiten verschoben. In **Abbildung 2-14** sieht man die deutliche Verschiebung der Ausscheidungsphasen [1].

Dieser durch Stickstoff ausgelöste Effekt tritt jedoch nur bei Temperaturen über 550°C auf. Darunter kann Stickstoff die Bildung von Karbiden sogar beschleunigen. Der bildungshemmende Effekt von Stickstoff kann auf die durch ihn verbesserte Chromdiffusion zurückgeführt werden. Weiters sind sowohl Kohlenstoff als auch Stickstoff interstitielle Atome und können sich somit gegenseitig im Gitter ersetzen. Für die Bildung von MC-Karbiden bzw. Nitriden macht dies keinen Unterschied, da TiC und TiN isomorph sind. In  $M_{23}C_6$ -Karbiden hat Stickstoff jedoch keine Löslichkeit und führt somit durch einen Mangel an Kohlenstoff zu einer Destabilisierung der Gitterstruktur [1].

Im Rahmen dieser Arbeit werden jedoch nur Werkstoffe mit sehr niedrigem Kohlenstoffanteil betrachtet, deswegen bleibt die hemmende bzw. fördernde Wirkung von Stickstoff auf die Karbidbildung nur von theoretischem Interesse für die weitere Betrachtung.

## 2.8 Allgemeine Übersicht über Kornfeinungsmethoden bei Stählen

Kornfeinung ist bei metallischen Werkstoffen die einzige Möglichkeit, sowohl die Streckgrenze als auch die Zähigkeit eines Werkstoffes gleichzeitig zu erhöhen.

Bei Stählen findet diese Kornfeinung mit einer Austenit-Ferrit-Umwandlung während der Abkühlung von Solidus- auf Raumtemperatur statt. Dabei wandelt der Werkstoff allotrop von Austenit in Ferrit um und durch die Korneubildung entsteht ein feineres Korn. Dieser Effekt kann durch gezielte Wärmebehandlungen verstärkt werden, allerdings funktionieren diese Methoden bei austenitischen Werkstoffen nicht, da es zu keiner Phasenumwandlung kommt.

Um eine feinere Kornstruktur zu erreichen, gibt es mehrere Methoden:

- Kornfeinung durch endogene nichtmetallische Einschlüsse

Endogene Einschlüsse, also nichtmetallische Partikel, die sich im Inneren des flüssigen Stahls bilden, bestehen aus Elementen wie z.B.: Natrium, Aluminium, Magnesium oder Titan in Verbindung mit Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Kohlenstoff oder Bor. Diese können während der Erstarrung feste Einschlüsse bilden und als

heterogene Keimstellen dienen, wenn sie nicht über die Schlacke abgeschieden werden. Über den Einsatz geeigneter Desoxidationsverfahren oder durch gezieltes Legieren mit Titan kann eine kontrollierte Kornfeinung erreicht werden. Diese Form der Kornfeinung birgt allerdings die Gefahr einer Reinheitsgradverschlechterung in sich [28].

- Thermomechanisches Umformen

Diese Art der Kornfeinung wird bei mikrolegierten Stählen ausgenutzt. Durch die Zugabe von Titan, Niob und Vanadium und die damit einhergehende Ausscheidung von Karbonitriden kann die Rekristallisation bei Temperaturen um 900°C stark verzögert werden.

- Senken der Überhitzungstemperatur

Die Reduzierung der Überhitzungstemperatur wird gezielt beim Stranggießen von Stahl eingesetzt. Diese Technik nennt sich Hollow-Jet-Technik. Dabei wird dem flüssigen Stahl über eine wassergekühlte Kokille die Überhitzungswärme entzogen. Die führt zu einer beschleunigten Kühlung und zu einer rein globulitischen Erstarrung [28].

- Kornfeinung mit Bor, Niob und Titan

Ein wichtiger Faktor für Kornfeinung kann eine Phasenumwandlung sein, somit hängt die Endkorngröße nach der Umwandlung direkt von der Korngröße vor der Umwandlung ab. Generell finden bei Stählen verschiedene Phasenumwandlungen statt:

- Delta- zu Gammaphase
  - Gamma- zu Alphaphase
  - Gammaphase zu martensitischem oder bainitischem Gefüge

Im Falle von austenitischen Stählen findet jedoch nur die „Delta- zu Gammaphasen“-Umwandlung statt. Somit gilt es sowohl ein feines Ausgangskorn in der Deltaphase zu haben als auch das Kornwachstum der Gammaphase zu behindern [6].

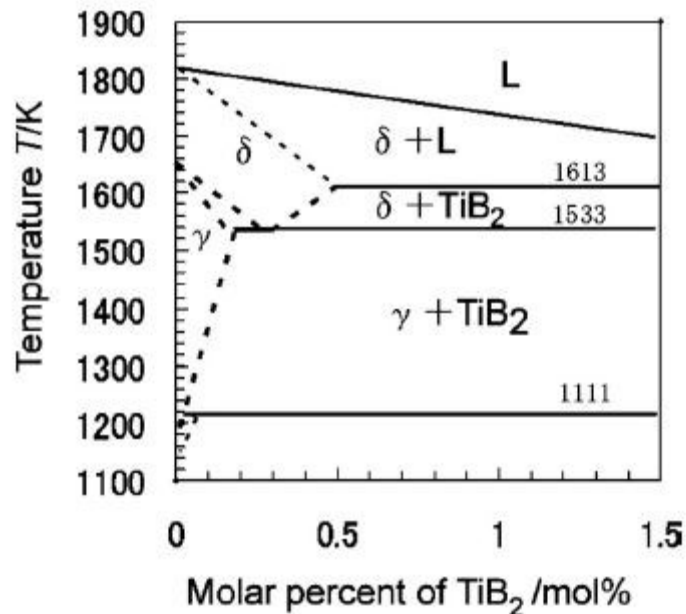
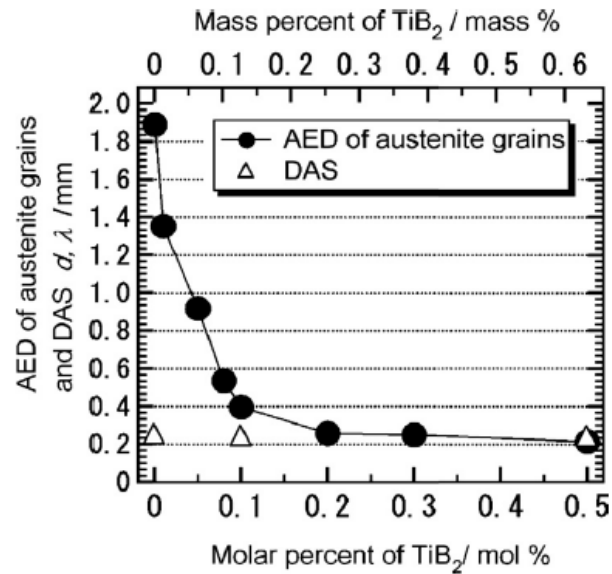


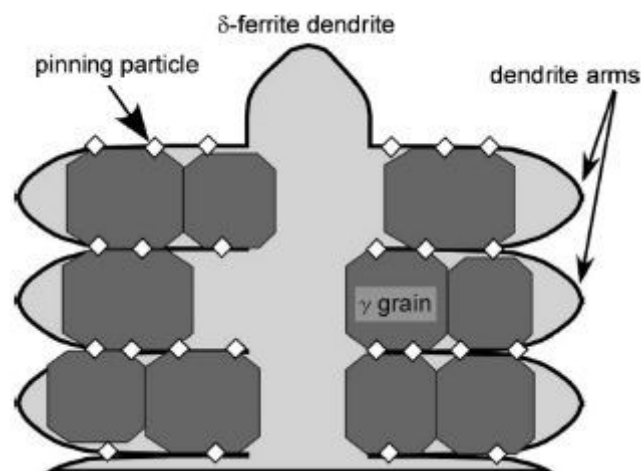
Abbildung 2-17 Pseudo Zweiphasendiagramm Fe-TiB<sub>2</sub> [6]

**Abbildung 2-17** zeigt ein pseudo Zweiphasengleichgewichtsdiagramm mit Fe-TiB<sub>2</sub>. Durch die steigende Zugabe von TiB<sub>2</sub> wird die Start- und Endtemperatur des  $\delta$ - $\gamma$  Gebiets abgesenkt. Weiters kommt es zu einer eutektischen Reaktion  $L \rightarrow \delta + \text{TiB}_2$  und somit zur Ausscheidung von TiB<sub>2</sub>. Diese drei Faktoren, die Aufweitung des Zweiphasengebietes, die eutektische Reaktion und die Ausscheidung von TiB<sub>2</sub>, sorgen für ein feineres Austenitkorn bzw. für eine Hemmung des Kornwachstums [6]. Die Abstände der Dendriten, sowie die Korngröße, bei diesem S45C Stahl wurden untersucht, dabei stellte sich heraus, dass die Zugabe von TiB<sub>2</sub> zu einer deutlichen Reduktion der Gamma-Korngröße führte, jedoch der Abstand der Dendriten kaum beeinflusst wurde, wie in **Abbildung 2-18** ersichtlich. AED steht dabei für „area equivalent diameter“ und DAS für „dendrite arm spacing“.



**Abbildung 2-18** Einfluss von TiB<sub>2</sub> auf die Korngröße und den Dendriten Abstand eines austenitischen Stahls; Kühlrate 0,02 K/s

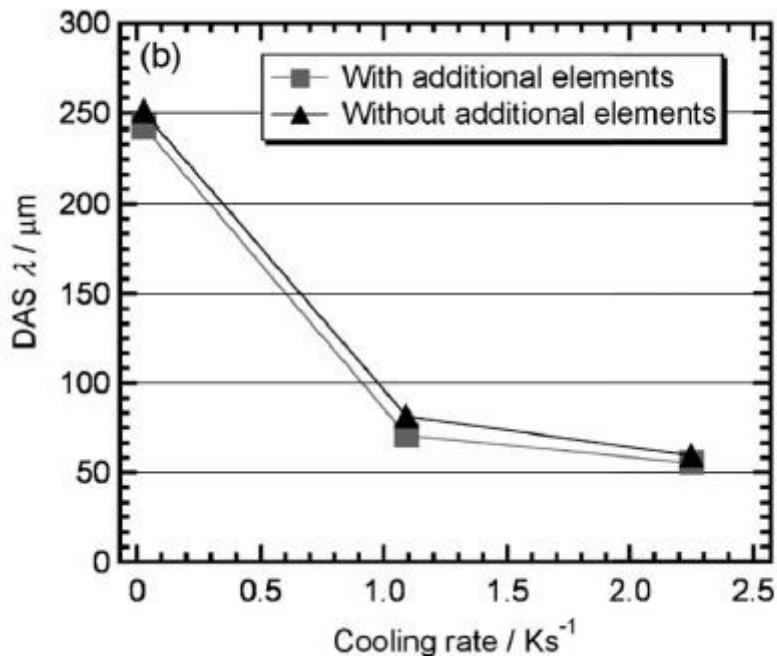
Die feinernden Wirkung von TiB<sub>2</sub>, mit einem Maximum bei ca. 0,25 m-% TiB<sub>2</sub> Zugabe, ließ sich auch nicht mehr verstärken, als die Korngröße die Größe entsprechend dem Abstand zwischen zwei Dendriten erreichte. Dies legt den Schluss nahe, dass die austenitischen Körner bei der Umwandlung innerhalb der Dendritenarme wachsen, bis sie die Grenzen dieser erreichten, dort werden sie von den ausgeschiedenen Partikel gepinnt und am weiteren Wachstum behindert. Dieses Verhalten ist in **Abbildung 2-19** dargestellt. Eine Analyse der behindernden Ausscheidungen zeigt, dass es sich größtenteils um TiC oder FeB<sub>2</sub> handelt [6].



**Abbildung 2-19** Behinderung des Sekundärdendritenwachstum durch Ausscheidungen [6]



Für eine weitere Kornfeinung muss der Abstand der Dendriten minimiert werden. Dies ist durch die Zugabe von  $TiB_2$  nicht möglich, kann aber durch eine höhere Abkühlgeschwindigkeit erreicht werden. In **Abbildung 2-20** wurden unterschiedliche Kühlraten an S45C ohne und mit der Zugabe von  $TiB_2$  getestet.



**Abbildung 2-20** Einfluss der Kühlrate auf den Dendritenarmabstand ohne und mit Zugabe von  $TiB_2$

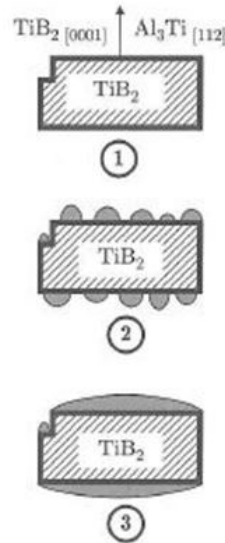
Der Abstand der Dendriten zueinander bleibt aber auch bei der Zugabe von  $TiB_2$  der limitierende Faktor für die Korngröße, wird jedoch dadurch signifikant reduziert [6].

- Kornfeinung durch Impfen mit Titan und Bor am Beispiel Aluminium

Im Direktkühlverfahren (direct chill = DC) der Aluminiumindustrie wird häufig Aluminium, Titan (~5 wt.%) und Bor (~1wt%) direkt zur Schmelze hinzugegeben. Dieser Vorgang wird als Impfen bezeichnet.

Durch die Zugabe von Titan und Bor kann sich  $TiB_2$  bilden. Dieses ist bereits in der Schmelze stabil und dient als Keimstelle für weitere Phasen und trägt somit dazu bei, ein feineres Gussgefüge zu erhalten. Allerdings bilden sich Aluminiumkeime nicht direkt an  $TiB_2$ . Das Kornwachstum an den gebildeten  $TiB_2$ -Keimen erfolgt in Kaskaden und benötigt noch einen zwischen Schritt [32].

Wie in **Abbildung 2-21** dargestellt, bildet sich rund um das Titandiborid eine Schicht  $Al_3Ti$ .



**Abbildung 2-21** Kornwachstumsschritte von Aluminium auf TiB<sub>2</sub>

Diese Schicht hat im Gegensatz zu TiB<sub>2</sub> ein tetragonales Gitter. Dieser Wechsel vom hexagonalen Gitter des Borids auf das tetragonale Gitter ist nötig, um die Grenzflächenenergie zum kubischflächenzentrierten Gitter des Aluminiums zu minimieren und dadurch den Benetzungswinkel. Dadurch werden sehr gute Voraussetzungen für ein Inselwachstum von Aluminium auf Al<sub>3</sub>Ti geschaffen [32].

Thermodynamische Berechnungen an mikrolegierten nichtrostenden Stählen zeigen, dass Bor mit Stickstoff ähnlich reagiert wie Bor mit Titan in Aluminiumschmelzen. So bildet 60 ppm Bor bei einem Stickstoffgehalt von 200 ppm bereits bei 1043°C Bornitride. Diese können analog zu TiB<sub>2</sub> als Keimstellen im Stahl dienen [33].

- Wärmebehandlung

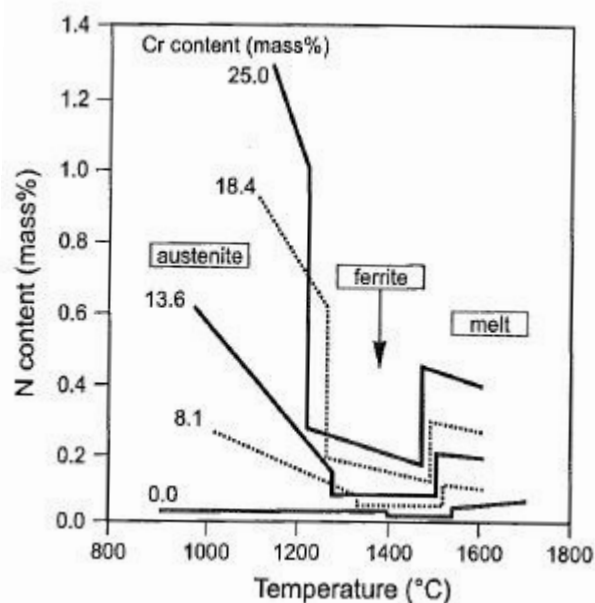
In der DIN EN 10052 wird eine Wärmebehandlung wie folgt als eine "Folge von Wärmebehandlungsschritten, in deren Verlauf ein Werkstück ganz oder teilweise Zeit-Temperatur-Folgen unterworfen wird, um eine Änderung seiner Eigenschaften und/oder seines Gefüges herbeizuführen." definiert. Die Wärmebehandlungsverfahren kann man in drei Kategorien einteilen. Die thermischen, thermochemischen und thermo-mechanische Verfahren. Verfahren die eine Gefügebeeinflussung als primäres Ziel haben, sind Glühverfahren. [16]

## 2.9 Herstellwege hoch-stickstoff-haltiger Stähle

Stickstoff führt im Rahmen der Stahlherstellung zu Herausforderungen, die man bei vergleichbaren Kohlenstoffstählen nicht findet. Neben dem Erreichen des gewünschten hohen Stickstoffgehaltes ist auch das Beibehalten dieses Wertes während der Wärmebehandlung ein Problem. Dafür wurden neue Verfahrenswege und Techniken entwickelt [1].

Wie in **Kapitel 2.5** erläutert, ist der Stickstoffgehalt abhängig von Temperatur, Stickstoffpartialdruck und Legierungselemente. Der mögliche erreichbare Gehalt kann über **Formel (10)** abgeschätzt werden.

Der graphische Zusammenhang zwischen den drei Einflussfaktoren ist in **Abbildung 2-22** dargestellt. Die Abbildung zeigt die Löslichkeit von Stickstoff für die Schmelze, Ferrit und Austenit bei verschiedenen Chrom-Gehalten. Da Stickstoff ein interstitielles Legierungselement ist, hat es im Ferrit den geringsten Platz und somit die kleinste Löslichkeit.



**Abbildung 2-22** Stickstoffgehalt über die Temperatur bei Chrom-Gehalt Variation [1]

Die Stickstofflöslichkeit kann am einfachsten über Legierungselemente beeinflusst werden. Elemente wie Kupfer, Kobalt, Nickel, Aluminium, Silizium und Kohlenstoff verringern die Löslichkeit, während Wolfram, Molybdän, Mangan, Chrom, Niob, Vanadium und Titan diese erhöhen. Die Elemente Vanadium, Niob und Titan bilden jedoch Nitride und können somit nicht zur Erhöhung der Löslichkeit verwendet werden. Bis auf Mangan sind alle Elemente, die die Stickstoff-Löslichkeit fördern Ferrit stabilisierend [1].

Herstellwege für hoch-stickstoff-haltige Stähle sind [9]:

- Konventionelle Route über Elektrolichtbogenofen (**Kapitel 2.9.1**)
- Druckumschmelzen im Induktionsofen
- Druckumschmelzen im Plasmaofen
- Druck Elektroschlacke Umschmelzen (DESU) (**Kapitel 2.9.2**)
- Pulver Metallurgie mit heiß isostatisch Pressen (P/M-HIP)

### 2.9.1 Herstellung hoch-stickstoff-haltiger Stähle über die Konventionelle Route

Die konventionelle Route beruht auf der natürlichen Löslichkeit von Stickstoff in der Schmelze von CrMn Stählen. Die bereits erwähnten Elemente Wolfram, Molybdän, Mangan, Chrom, Niob, Vanadium und Titan tragen erheblich zur Steigerung der Löslichkeit bei. Stickstoff kann metallurgisch mittels folgender zwei Möglichkeiten in die Schmelze eingebracht werden [25].

- Einbringung über feste Stickstoffträger, wie stickstoff-haltiges Chrommetall. Diese sind zwar teurer, haben aber den Vorteil, dass der Endstickstoffgehalt sehr genau einstellbar ist [26].
- Einbringung über gasförmigen Stickstoff. Dieser ist kostengünstiger, benötigt aber längere Behandlungsdauern und bringt einen erhöhten Feuerfestverbrauch mit sich. Die Einbringung erfolgt über eine Lanze direkt in die Schmelze [26].

Die Stickstofflöslichkeit kann unter anderem mit den **Formeln 9** und **10**, siehe **Kapitel 2.5** Abschnitt **Stickstoff**, berechnet werden.

Nach Sievert Verhält sich die Löslichkeit von Stickstoff bei konstanter Temperatur proportional zur Quadratwurzel des Stickstoffpartialdrucks. Jedoch haben Untersuchungen gezeigt, dass sich die Löslichkeit auch mit steigender Temperatur verändert. Das Rechenmodell von Grigorenko und Pomarin **Formel 11** erfassen den gesamten Temperatur- und Druckbereich [27].

$$\log[\%N] = \log K_N = \frac{293}{T} - 1.16 \quad (11)$$

### 2.9.2 Herstellung hoch-stickstoff-haltiger Stähle über die DESU-Route

Die Herstellung über die DESU Route ermöglicht ein Einbringen von Stickstoffgehalten über der natürlichen Löslichkeit. Das DESU Verfahren hat gegenüber der konventionellen Route einige Vorteile. Durch eine sauerstoffarme Atmosphäre erzeugt man einen höheren Reinheitsgrad und minimiert neben dem Verlust sauerstoffaffiner Elemente wie Aluminium und Titan gleichzeitig die Aufnahme von Wasserstoff. Durch den erhöhten Druck erreicht man höhere Stickstoffgehalte [25].

Beim DESU Verfahren wird eine Elektrode unter Zuführung elektrischer Energie durch ein flüssiges Schlackenbad abgeschmolzen, die Erstarrung erfolgt dann in einer gekühlten Kupfer-Kokille. Wie bereits in **Kapitel 2.5** erwähnt, hat die flüssige Schlacke eine geringe Löslichkeit für Stickstoff. Darum erfolgt das Aufsticken über die kontinuierliche Zugabe eines festen Stickstoffträgers. Die höchste Ausbeute ermöglicht dabei  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Siliziumnitrid) aufgrund seiner Stöchiometrie [25].

## 3 Thermocalc Rechnungen

Die Berechnung von Phasendiagrammen erfolgte im Rahmen dieser Diplomarbeit über die Software Thermo-Calc, welche auf der CALPHAD-Methode (Calculation of Phase Diagrams) basiert. Diese Methode ermöglicht die Berechnung von Gleichgewichtsphasendiagrammen von Mehrstoffsystemen unter der Zuhilfenahme von experimentell ermittelten Daten. Errechnet werden die einzelnen Punkte des Diagrammes mit aus Datenbanken stammenden Werten wie Enthalpie, Entropie und Wärmekapazität. Die zur Berechnung verwendete Datenbank war TCFE8. Dies ist eine auf Eisenlegierungen spezialisierte Datenbank und umfasst die Daten einiger Zwei- und Dreistoffsysteme sowie einige höherer Ordnung.

Aufgrund der Ergebnisse aus der Literaturrecherche wurden diverse Berechnungen mit den Elementen Titan, Niob und Bor angestellt. Durch die Resultate, in **Kapitel 4**, aus den Vorversuchen wurde dann auf das Element Bor spezieller eingegangen.

### 3.1 Auswahl der Elemente

Wie in den **Kapiteln 2.7** und **2.8** beschrieben sind Titan, Niob und Bor die vielversprechendsten Legierungselemente für die gewünschte Kornfeinung. Diese drei allgemein als Mikrolegierungselemente bekannten Elemente, haben laut Literatur eine direkte Auswirkung auf das Kornwachstum.

### 3.2 Startbedingungen

Alle Berechnungen wurden mit der Datenbank TCFE7 durchgeführt. In die Berechnung wurden folgende Phasen inkludiert.

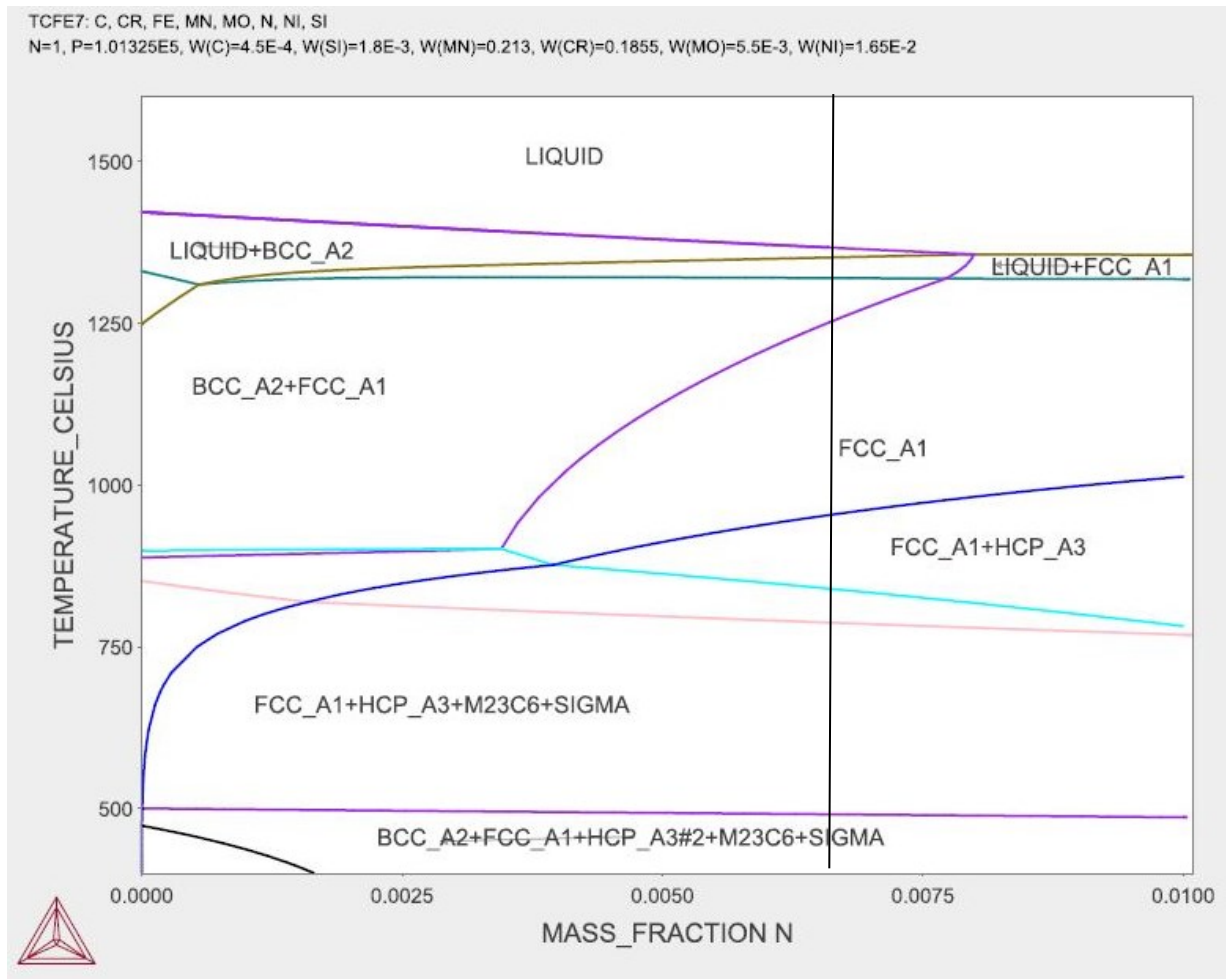
- Liquidus
- hcp = hexagonal closed packed
- $M_{23}C_6$
- $Cr_2B$
- $M_2B$
- Sigma
- fcc = face centered cubic
- bcc = body centered cubic
- $M_6C$
- $CrB_2$
- $M_3B_2$
- Hcp  $A_3\#2 = Cr_2N$

Für die Kalkulation des Startpunktes und somit des Ausgangspunktes aller weiteren Simulationen wurden folgende Bedingungen festgelegt.

- $T = 1000 \text{ K}$
- $p = 101325 \text{ Pa}$
- $n = 1 \text{ mol}$

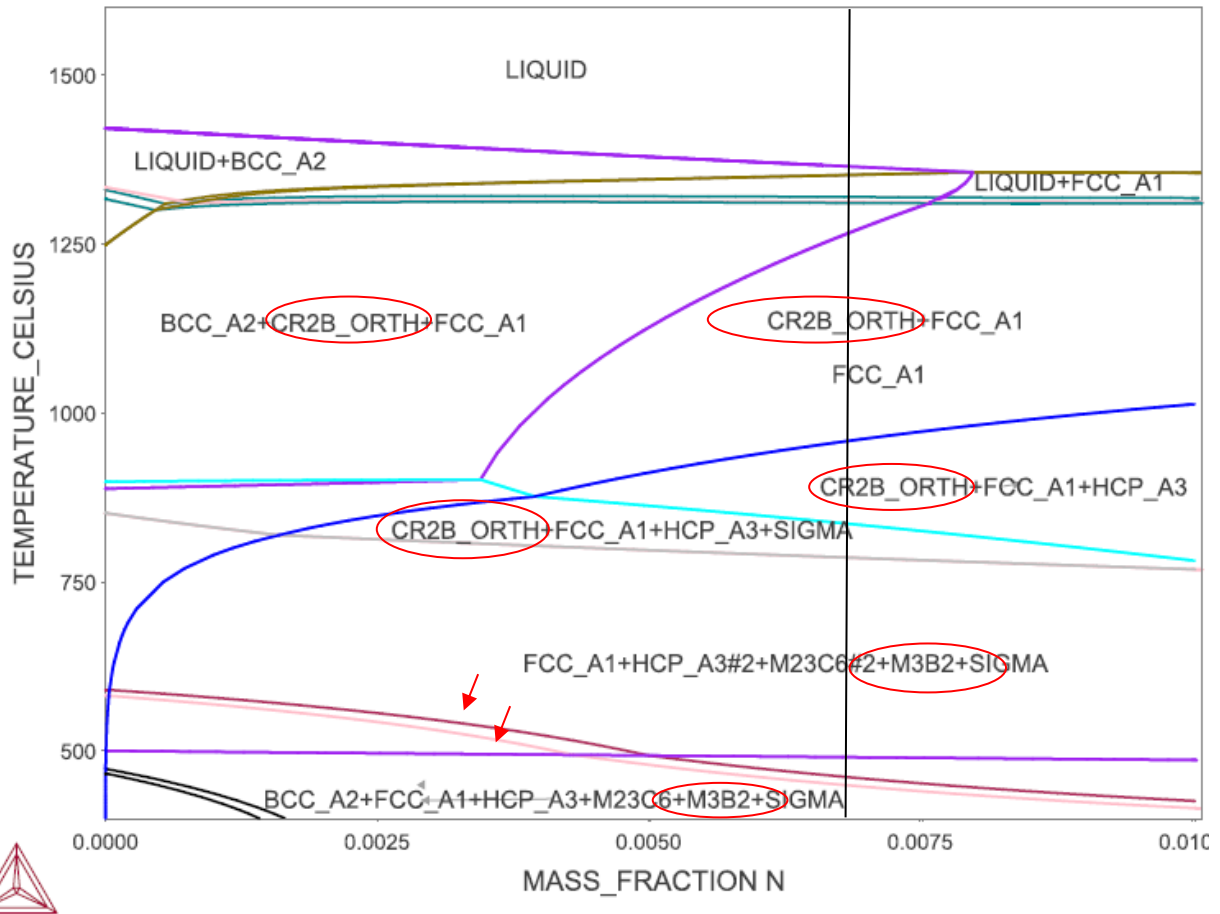
Die weiteren Startbedingungen, also die chemische Zusammensetzung, entsprechen dem Werkstoff P556. Berechnet wurde das Phasensystem P556, P556+Ti, P556+Nb, P556+B mit verschiedenen Borvariationen sowie die Variation der Standardlegierungselementen Chrom, Molybdän, Mangan, Nickel und Stickstoff.

Da im Rahmen dieser Diplomarbeit viele Variationen bei der Berechnung der Phasendiagramme vorgenommen wurden, werden hier nur einige Berechnungen exemplarisch gezeigt.



**Abbildung 3-1** Phasendiagramm P556 mit 0 ppm Bor, durch die schwarze Linie ist der Stickstoffgehalt des Systems P556 gekennzeichnet mit dem die Berechnungen angestellt wurden

In **Abbildung 3-1** ist das Phasendiagramm für den Werkstoff P556 dargestellt. Der Stickstoffgehalt (0,67%) für das System P556, mit dem die folgenden Berechnungen angestellt wurden, ist durch die schwarze vertikale Linie markiert. Auf der y-Achse wurde die Temperatur aufgetragen, auf der x-Achse wurde der Stickstoff in Massenprozent aufgetragen. Dieses Diagramm dient als Ausgangs- und Vergleichsdiagramm für alle weiteren Variationen.



**Abbildung 3-2** Phasendiagramm P556 überlagert mit P556 mit 40 ppm Bor, keine ersichtliche Verschiebung der Phasengebiete durch die Zugabe von Bor, durch Bor bedingte Phasen sind rot markiert

**Abbildung 3-2** beinhaltet die Überlagerung zweier Phasendiagramme. P556 mit 0,67% Stickstoff ist wieder durch eine schwarze vertikale Linie markiert. Es wurde hierbei das Phasendiagramm P556 über das Phasendiagramm P556 + 40 ppm Bor gelegt. Ab ca. 1250°C scheidet sich durch die Zugabe von Bor eine neue Phase aus. Die  $Cr_2B$ -Phase wurde im Diagramm rot markiert. Ansonsten kommt es in diesem Temperaturbereich kaum zu Verschiebungen der Phasengebiete. Bei ca. 600°C, abhängig von der jeweiligen Stickstoffkonzentration, kommen zwei neue Phasenlinien im Diagramm hinzu, mit roten Pfeilen markiert. Hierbei handelt es sich um eine  $M_3B_2$  und die bereits weiter oben erwähnte  $Cr_2B$ -Phase. Im Temperaturbereich unter 500°C kommt es nur zu einer leichten Verschiebung der  $M_6C$ -Phase, weiters entsteht bei Temperaturen kleiner 500°C eine  $M_3B_2$ -Phase. Die chemische Zusammensetzung des P556 ist in **Tabelle 3-1** ersichtlich.



Tabelle 3-1 Chemische Zusammensetzung P556

Probe	C[%]	Si[%]	Mn[%]	Cr[%]	Mo[%]	Ni[%]	Nb[%]	B[%]	N[%]
P556	0,04	0,27	20,35	18,40	0,52	1,77	0,0006	0,0005	0,67

Die Tatsache, dass Bor-Variationen in einem Bereich zwischen 10 und 60 ppm Bor zu keinen wesentlichen Veränderungen im Phasendiagramm führt, ist hier im Diagramm, **Abbildung 3-3**, zu sehen.

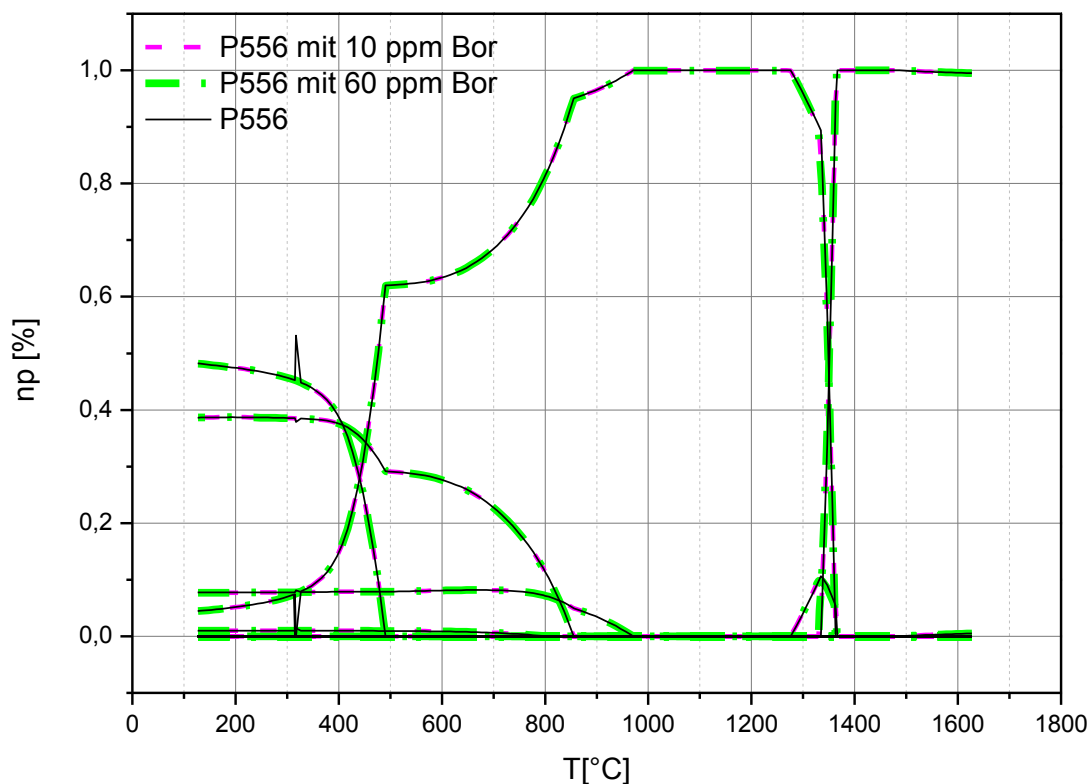
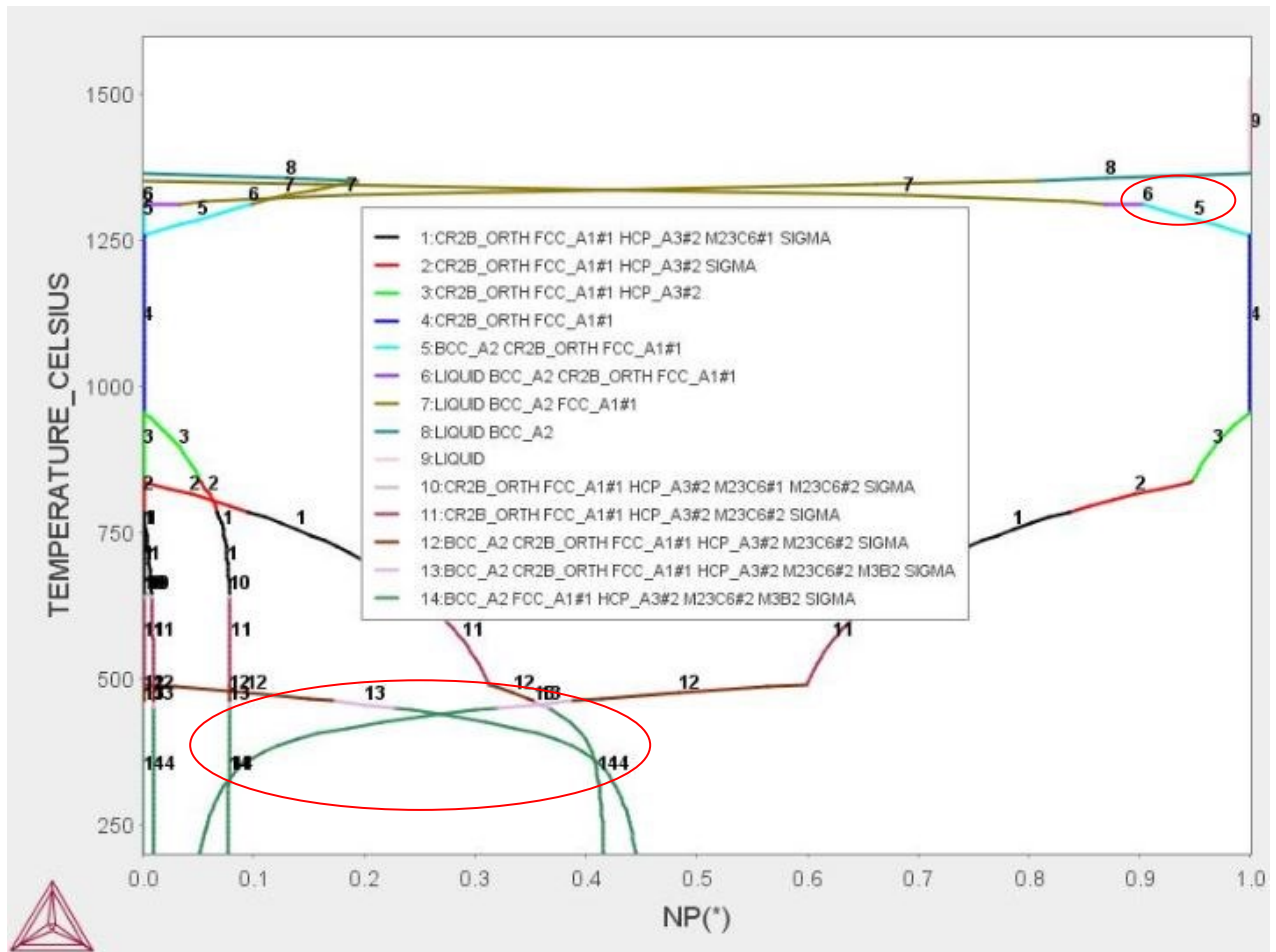


Abbildung 3-3 Phasendiagramm P556, P556 mit 10 ppm Bor, P556 mit 60 ppm Bor

Die verschiedenen Borgehalte sind im Diagramm durch verschiedene Farben und Strichstärken gekennzeichnet:

- Grün strichliert ist P556 mit 60 ppm Bor
- Magenta punktiert P556 mit 10 ppm Bor
- Die Schwarze Linie P556 ohne Bor.



**Abbildung 3-4** Phasendiagramm P556 mit 40 ppm Bor; Temperatur über Phasenanteile, rot markiert die Bereiche bei denen  $\text{Cr}_2\text{B}$  auftritt

In **Abbildung 3-4** wurden die Phasenanteile auf der x-Achse und die Temperatur auf der y-Achse für den P556 mit 40 ppm Bor aufgetragen. Dies ermöglicht eine Abschätzungen, bei welchen Temperaturen bestimmte Phasen auftreten. Die bereits erwähnte orthorombische  $\text{Cr}_2\text{B}$ -Phase tritt zum ersten Mal bei über  $1250^\circ\text{C}$  im rot markierten Bereich bei den Ziffern 6 und 5 auf. Folgt man den Linien 5 und 6 zu tieferen Temperaturen, verschwinden die letzten Reste an flüssiger Phase und man landet im Phasengebiet mit Nummer 4, das zu 100% aus FCC\_A1#1 und  $\text{Cr}_2\text{B}_\text{orth}$  besteht. Etwas unter  $1000^\circ\text{C}$  entlang der grünen Linie mit der Nummer 3 beginnen sich dann  $\text{Cr}_2\text{N}$ , hcp\_A3#2, auszuschneiden. Geht man nun zu tieferen Temperaturen scheiden sich vermehrt diverse Formen von  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbiden und die Sigmaphase aus. Die tetragonale  $\text{M}_3\text{B}_2$ -Phase beginnt bei ca.  $500^\circ\text{C}$  entlang der Linien 13 und 14, ebenfalls rot markiert.

### 3.3 Schlussfolgerung

In den durchgeführten Berechnungen finden sich durch das Zulegieren von Bor zwei der von Keown und Pickering [17] vorhergesagten Phasen. Bei ca. 1250°C tritt die Cr<sub>2</sub>B Phase. Diese Phase kann auftreten, da der berechnete Stahl einen hohen Chrom Gehalt über 12% aufweist. Die M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> Phase tritt ab etwa 500°C auf. Diese beiden Phasen können als Precursor für nachfolgende unerwünschte Cr<sub>2</sub>N-Ausscheidungen dienen. Hierzu könnten weitere Thermodynamikberechnungen in Zukunft neue Erkenntnisse liefern.

## 4 Systematische Variation von P556 mit Niob und Bor mittels Schleuderguss

Um das Potential von Niob und Bor hinsichtlich Kornfeinung abzuschätzen, wurden kleinsttechnische Vorversuche, mittels Schleuderguss, durchgeführt. Aus diversen Literaturstellen [18,29] wurden die Anhaltswerte für die Zugabe von Niob und Bor im austenitischen Gefüge entnommen. Diese dienten in den Vorversuchen als Orientierungswert für die Legierungsgehalte.

### 4.1 Herstellung der Schleudergussproben

Für die erste Probenserie wurden Tabs, kleine, runde Platten mit etwa 2,5 cm Durchmesser, mit der Zusammensetzung eines P556 mit 0,5% Niob und P556 mit 30 ppm Bor im Schleudergussverfahren hergestellt. Als Vergleich wurde auch „reiner“ P556 erschmolzen.

Aufgrund der Ergebnisse dieser Versuche wurde P556 mit Borgehalten zwischen 20 und 100 ppm abgegossen.

Beim Schleudergussverfahren wurden kleine Mengen P556 erschmolzen und mit Ferrobor auflegiert. Die so erzeugte Schmelze wurde anschließend auszentrifugiert. Die Tabs aus dem Schleuderguss wurden geteilt, leitend eingebettet und für die Untersuchung am Lichtmikroskop poliert und mit Oxalsäure geätzt. Für die Untersuchung am Rasterelektronenmikroskop wurden die Proben noch einmal aufbereitet. Dabei wurde die angeätzte Oberfläche durch Polieren entfernt und die Probe mit OPS Emulsion feinst poliert, um eine gute Auflösung im REM erzielen zu können.

## 4.2 Gefüge Charakterisierung der Schleudergussproben

In **Tabelle 4-1** sind die Ergebnisse der chemischen Analyse der Vorversuche dargestellt. Sowohl der hohe Stickstoff-Gehalt als auch die gewünschten Werte für Niob und Bor wurden sehr gut eingestellt.

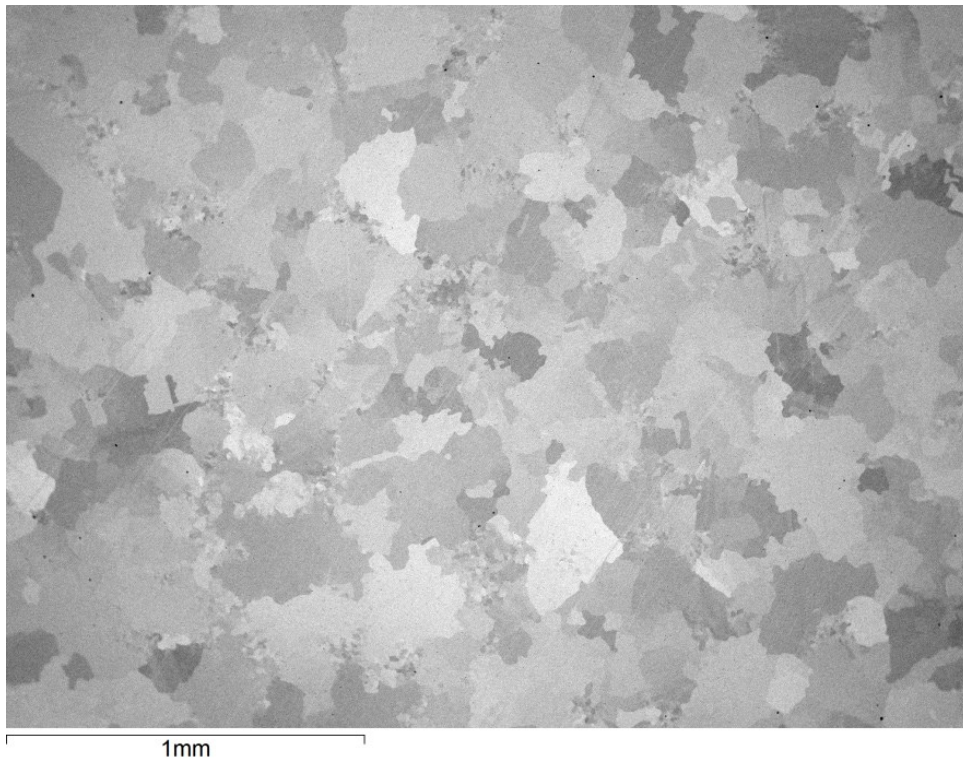
Der Versuch, die Proben am Lichtmikroskop zu untersuchen und zu beurteilen, führte zu keinen verwertbaren Ergebnissen, da sich Korngrenzen kaum erkennen ließen und die Proben aufgrund der Herstellroute viele oxidische Einschlüsse aufwiesen. Eine Bestimmung der Korngrößenverteilung nach ASTM E 112 ist daher, aufgrund der kaum sichtbaren Korngrenzen, nicht möglich gewesen.

Aus diesem Grund wurden die Proben am Rasterelektronenmikroskop (REM) im Backscattered Electron (BE) Modus untersucht. Die **Abbildungen 4-1, 4-2** und **4-5** stellen die Unterschiede in den entstandenen Gefügen dar.

**Tabelle 4-1** Chemische Analyse der mit Niob und Bor legierten Schleudergussproben

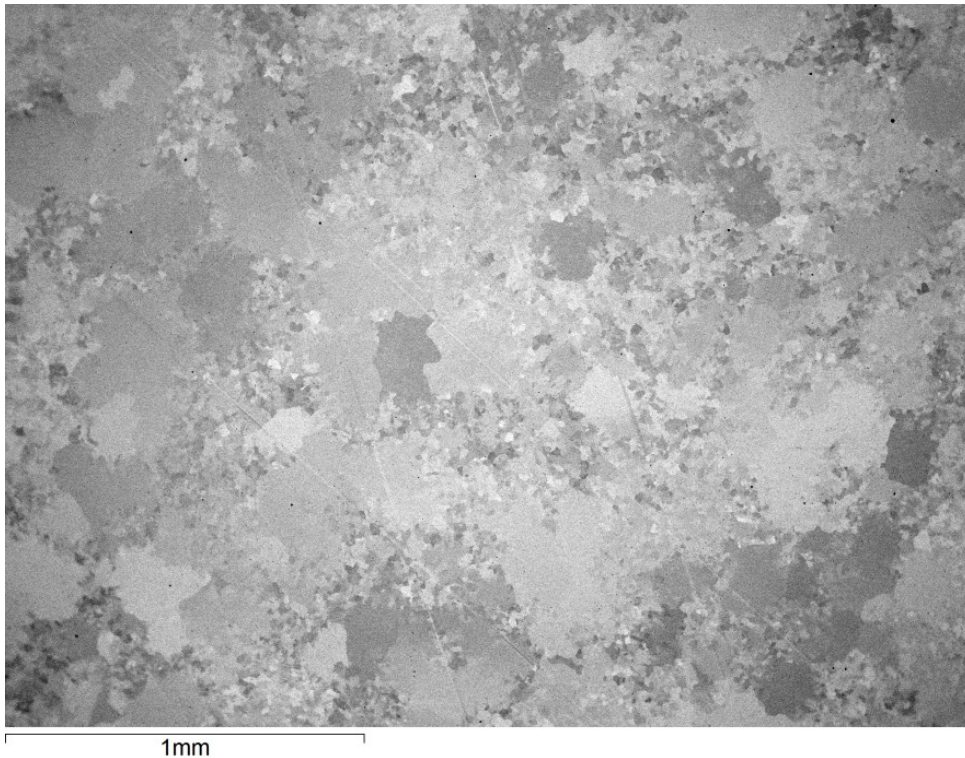
Probe	C[%]	Si[%]	Mn[%]	Cr[%]	Mo[%]	Ni[%]	Nb[%]	B[%]	N[%]
<b>P556+30ppm B</b>	0,039	0,24	20,48	18,49	0,52	1,76	0,0006	0,0028	0,68
<b>P556+30ppm B</b>	0,039	0,27	20,3	18,44	0,53	1,79	0,0006	0,0026	0,66
<b>P556+0,5 Nb</b>	0,041	0,27	20,32	18,37	0,52	1,8	0,5	0,0005	0,66
<b>P556+0,5 Nb</b>	0,04	0,27	20,34	18,39	0,53	1,78	0,5	0,0005	0,68
<b>P556</b>	0,04	0,27	20,35	18,40	0,52	1,77	0,0006	0,0005	0,67

**Abbildung 4-1** zeigt das Gefüge des im Schleuderguss hergestellte P556 ohne Bor, aus dem Zentrumsbereich der Probe.



**Abbildung 4-1** P556 Schleudergussgefüge aus dem Zentrumsbereich

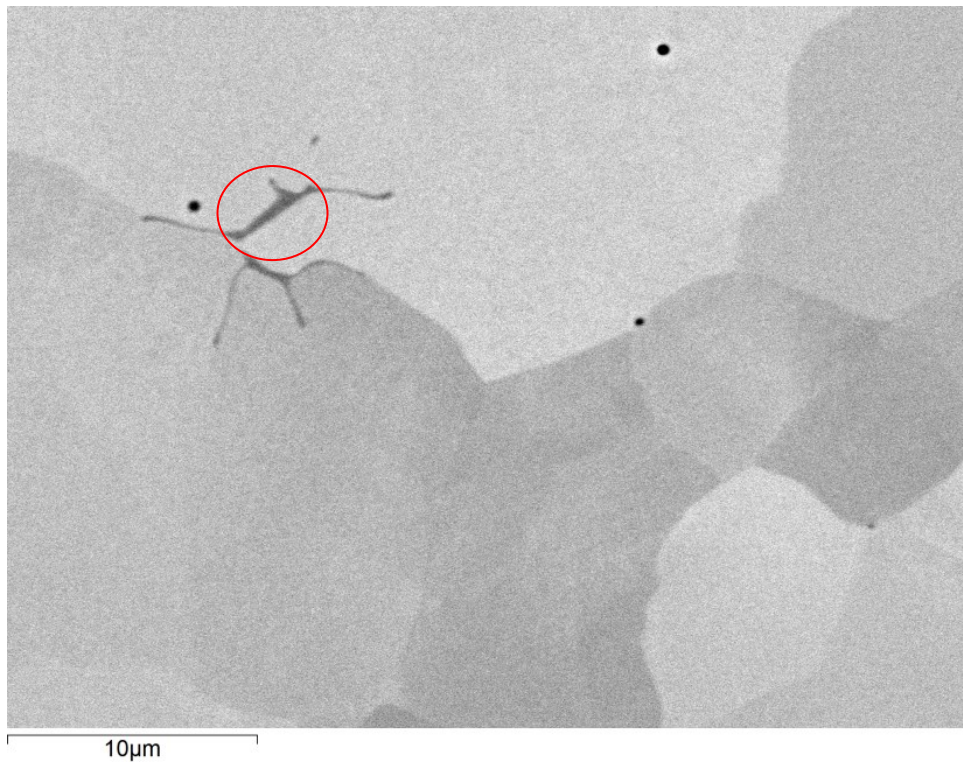
Die Probe, die in ihrer Zusammensetzung der eines P556 entspricht, **Abbildung 4-1**, weist ein relativ homogenes Gefüge auf. Es wurden keine nennenswerten Ausscheidungen, Karbide oder Nitride gefunden, aber einige nichtmetallische Einschlüsse, wie (Si, Mn)-O wurden detektiert. Diese können zwischen 0,5 und mehreren  $\mu\text{m}$  groß sein und besitzen eine kugelförmige Form. Diese nichtmetallischen Einschlüsse treten in den beiden anderen Proben auch auf.



**Abbildung 4-2** P556 mit 30 ppm Bor, Schleudergussprobe aus dem Zentrumsbereich

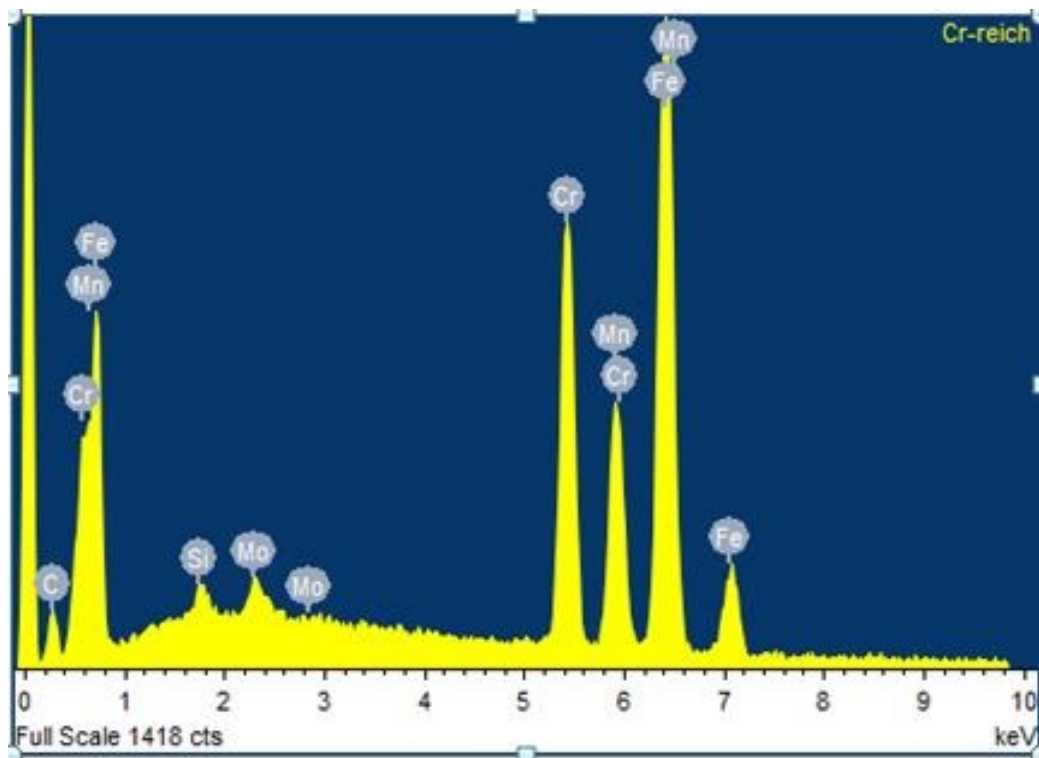
Die Probe in **Abbildung 4-2** zeigt das Gefüge eines mit 30 ppm legierten P556. Die Korngröße ist inhomogen und schwankt von einigen bis hin zu mehreren hundert Mikrometer. Eine Ausscheidungscharakterisierung zeigte vereinzelte Chrom-reiche Ausscheidungen. Eine Detailaufnahme ist in **Abbildung 4-3** zu sehen.

Im rot markierten Bereich befindet sich eine Chrom-Ausscheidung, die mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) im REM analysiert wurde. Die EDX-Analyse ist in **Abbildung 4-4** dargestellt. Das EDX-Spektrum deutet auf eine Chrom-reiche Ausscheidung hin. Bor und Stickstoff zeigen allerdings keinen Peak.



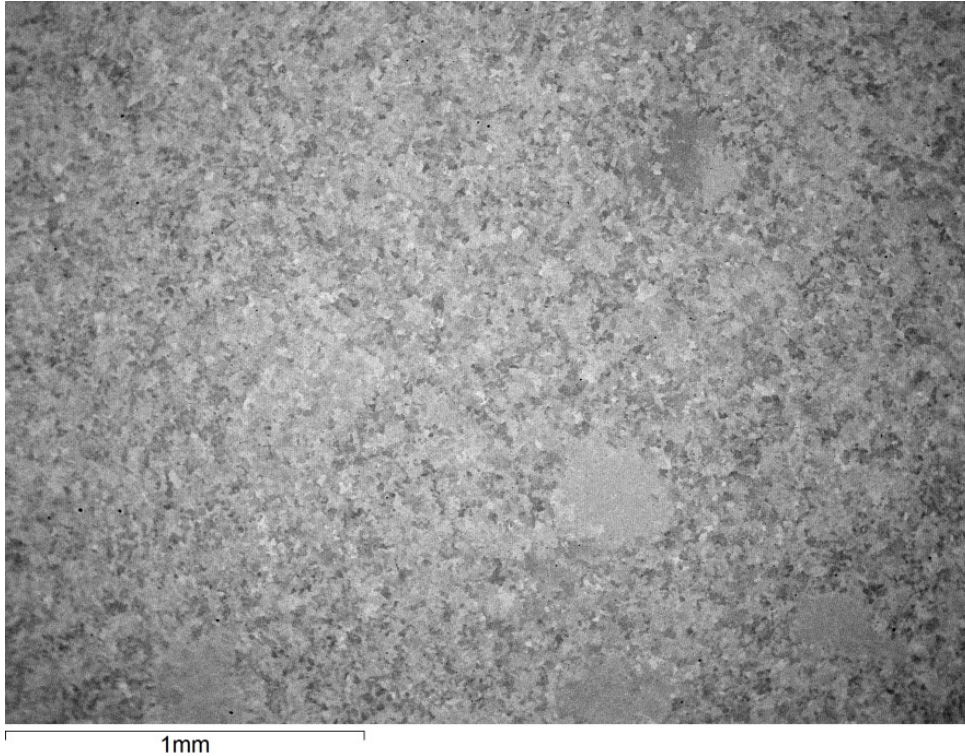
**Abbildung 4-3** Detailaufnahme des P556 mit 30 ppm Bor für EDX Analyse, zu sehen ist eine chrom- und manganreiche Ausscheidung

Diese Chrom-reichen Ausscheidungen treten nur selten auf und haben eine Größe von mehreren μm.



**Abbildung 4-4** EDX-Spektrum der chromreichen Ausscheidungen der Probe P556 mit 30 ppm Bor des rot markierten Bereiches in **Abbildung 4-3**

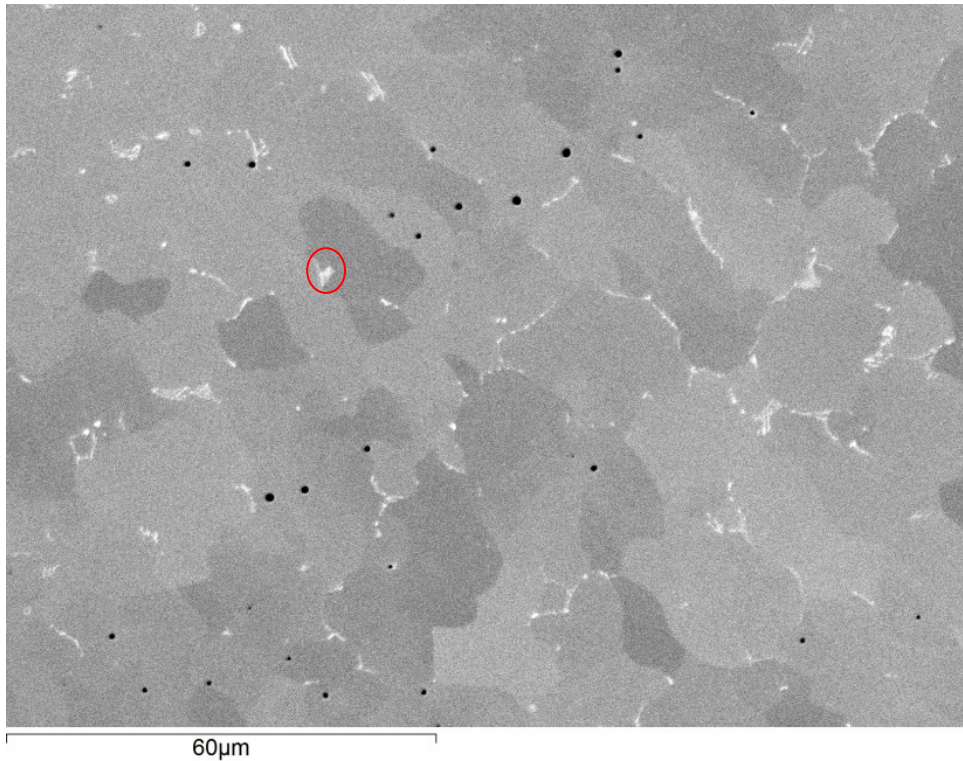
**Abbildung 4-5** zeigt das Gefüge einer mit 0.5% Niob legierten Schleudergussprobe. Man erkennt ein, im Vergleich zum Gefüge des P556 in **Abbildung 4-1**, deutlich feineres Gefüge mit regelmäßig verteilten Niob-reichen Ausscheidungen. Diese sind in **Abbildung 4-6** detaillierter dargestellt.



**Abbildung 4-5** Schleudergussprobe P556 mit 0,5% Niob aus dem Zentrumsbereich

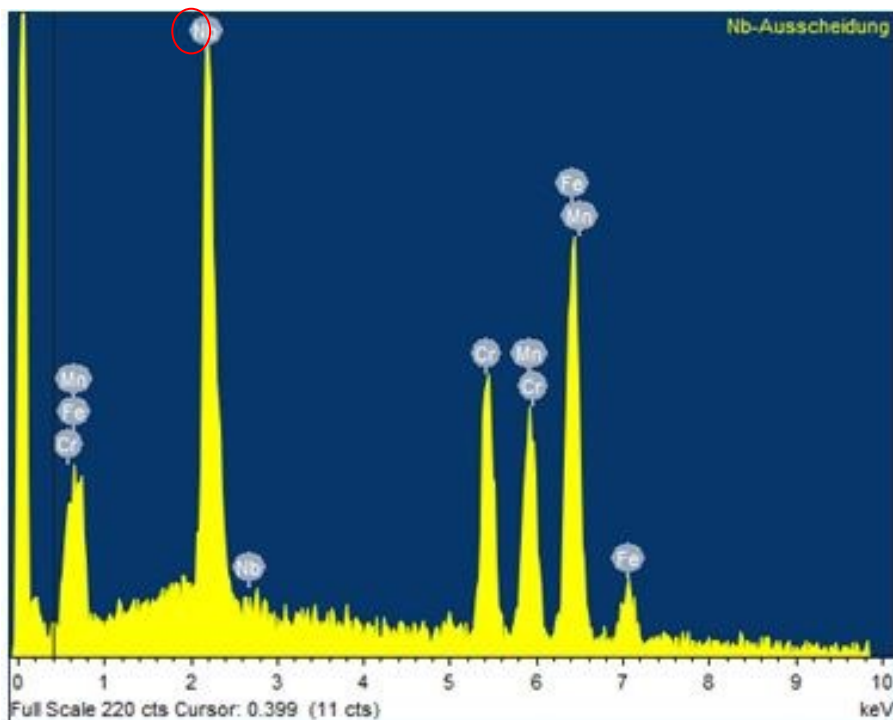
Die helleren Bereiche in **Abbildung 4-6** zeigen die Niob-reiche Bereiche an den Korngrenzen der Probe. Die Verteilung der Ausscheidungen ist sehr regelmäßig. Die Ausscheidungen treten hauptsächlich an den Korngrenzen auf.





**Abbildung 4-6** Schleudergussprobe P556 mit 0,5% Niob Detailaufnahme Niob-reicher Ausscheidungen

Aufgrund des beträchtlichen Anteils an Ausscheidungen in den niob-haltigen Proben, die einen deutlich erhöhten Stickstoffanteil gegenüber der Matrix aufweisen, wurden die weiteren Versuche mit einer Variation des Borgehaltes durchgeführt.



**Abbildung 4-7** EDX-Analyse P556 mit 0,5 % Niob des rot markierten Bereiches in **Abbildung 4-6**

Das in **Abbildung 4-7** dargestellte EDX-Spektrum des rot markierten Bereiches aus der Aufnahme in **Abbildung 4-6** zeigt deutlich den stark erhöhten Niob-Anteil, ebenfalls rot markiert. Mittels wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie (WDX) Analyse konnte, im Vergleich zur Matrix, in diesen Ausscheidungen ein erhöhter Stickstoffgehalt festgestellt werden, **Abbildung 4-8**.



**Abbildung 4-8** WDX Analyse der Probe P556 mit 0,5% Niob, links qualitative Analyse der Matrix, rechts qualitative Analyse der niobreichen Ausscheidung mit deutlichen Stickstoffpeak

Dieser erhöhte Stickstoffgehalt deutet auf das Vorhandensein von Nitriden oder Karbonitriden hin.

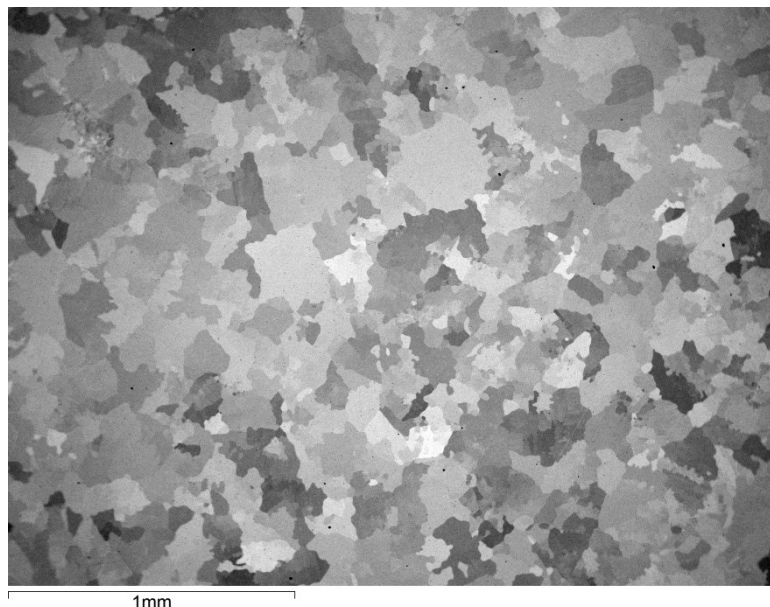
Da sich die Ausscheidungsneigung in den mit Bor legierten Schleudergussproben als geringer herausgestellt hatte, wurden weitere Proben mit einer verfeinerten Borvariation hergestellt. Die chemische Analyse dieser Proben ist in **Tabelle 4-2** angeführt.

**Tabelle 4-2** Chemische Analyse der mit Bor legierten Schleudergussproben

Probe	C[%]	Si[%]	Mn[%]	Cr[%]	Mo[%]	Ni[%]	Nb[%]	B [%]	N[%]
<b>P556 +20 ppm B</b>	0,047	0,26	20,50	18,72	0,55	1,78	0,005	0,0019	0,68
<b>P556+40 ppm B</b>	0,040	0,27	20,60	18,71	0,53	1,78	0,005	0,0037	0,67
<b>P556+60 ppm B</b>	0,041	0,27	20,79	18,72	0,54	1,81	0,005	0,0059	0,70
<b>P556+80 ppm B</b>	0,042	0,26	20,66	18,73	0,53	1,79	0,005	0,0073	0,68
<b>P556+100ppm B</b>	0,042	0,30	20,74	18,72	0,54	1,80	0,005	0,0096	0,69

Die Beurteilung der mit Bor variierten Proben erfolgt dabei in zwei Schritten. Zuerst wurde die Korngrößenverteilung der Proben im REM mittels Backscatterdetektor charakterisiert. Zur Beurteilung der Ausscheidungsneigung wurden die Proben mittels Oxalsäure geätzt und im Lichtmikroskop begutachtet.

Das Gefüge der Legierung mit 20 ppm Bor ist in **Abbildung 4-9** dargestellt.



**Abbildung 4-9** Schleudergussprobe P556 mit 20 ppm Bor aus dem Zentrumsbereich

Die Korngrößenverteilung ist inhomogen mit Korngrößen von ca. 10  $\mu\text{m}$  bis einige 100  $\mu\text{m}$ . Die Probe zeigt keine Ausscheidungen an den Korngrenzen. In **Abbildung**

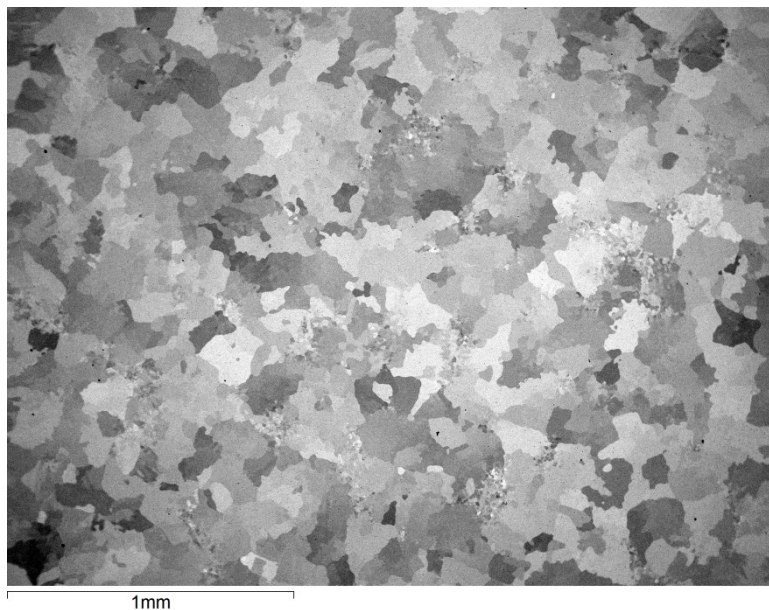
**4-10** wurde dieser Sachverhalt anhand einer Oxalsäure geätzten Probe bei 200-facher Vergrößerung dargestellt.



**Abbildung 4-10** Schleudergussgefüge des P556 mit 20 ppm Bor, mit Oxalsäure geätzt aus dem Randbereich 200x Vergrößerung

Sehr deutlich kann man jedoch die oxidischen Einschlüsse durch die Herstellung mittels Schleudergussverfahren über die gesamte Probe erkennen.

Im Vergleich zur Probe mit 20 ppm Bor erkennt man bei der Probe mit 40 ppm Bor, in **Abbildung 4-11**, deutlich feinere Bereiche. Der kornfeinende Effekt ist bei 40 ppm stärker ausgeprägt und führt zu einem bimodalen Gefüge mit feinkörnigen Clustern (lokal beschränkte Anhäufungen) zwischen ansonsten relative homogenen, ca. 200 µm großen Körnern.



**Abbildung 4-11** Schleudergussgefüge P556 mit 40 ppm Bor aus dem Zentrumsbereich

In **Abbildung 4-12** ist die Probe P556 mit 40 ppm mit Oxalsäureätzung dargestellt. Wie schon bei der Probe mit 20 ppm Bor sind auch hier keine Ausscheidungen entlang der Korngrenzen ersichtlich.

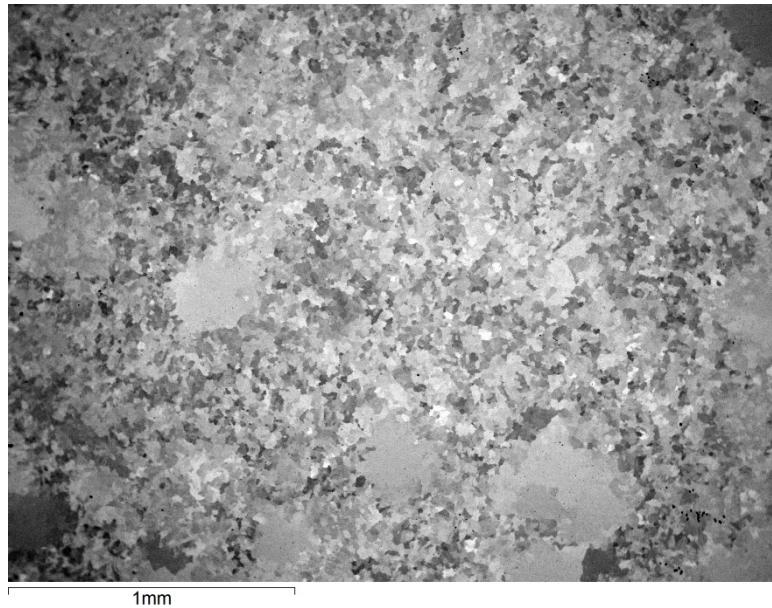


**Abbildung 4-12** Schleudergussgefüge P556 mit 40 ppm Bor, mit Oxalsäure geätzt aus dem Randbereich 200x Vergrößerung

P556 mit 80 ppm Bor in **Abbildung 4-13** zeigt ein im Vergleich zu Probe P556 in **Abbildung 4-1** größtenteils feines Gefüge mit vereinzelt größeren Körnern.

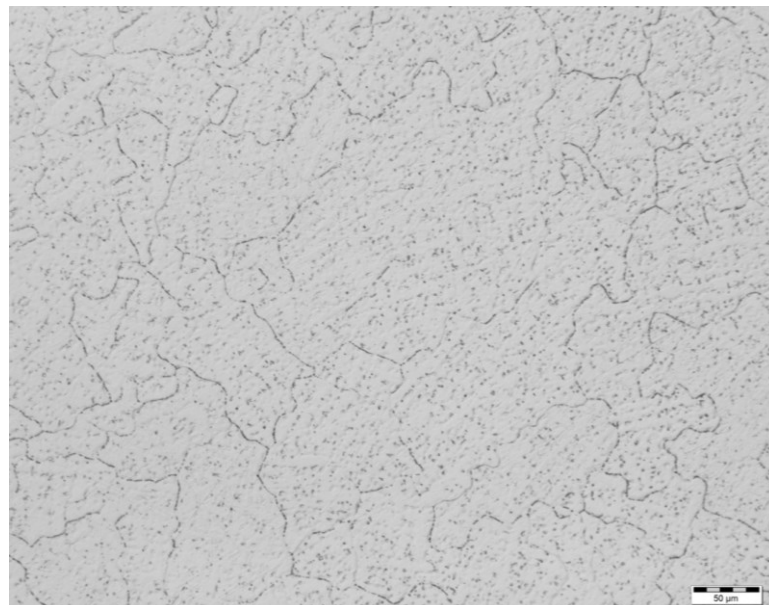
Dieser bei 80 ppm stark ausgeprägte Effekt der Kornfeinung konnte bei Gehalten von 100 ppm nicht mehr festgestellt werden.

Die Zugabe so hoher Mengen an Bor kann neben der gewünschten Kornfeinung auch unerwünschte negative Erscheinungen mit sich bringen, beispielsweise fördert Bor die Bildung von  $\text{Cr}_2\text{N}$ , da der Löslichkeitsbereich von Bor überschritten ist [12].



**Abbildung 4-13** Schleudergussgefüge P556 mit 80 ppm Bor aus dem Zentrumsbereich

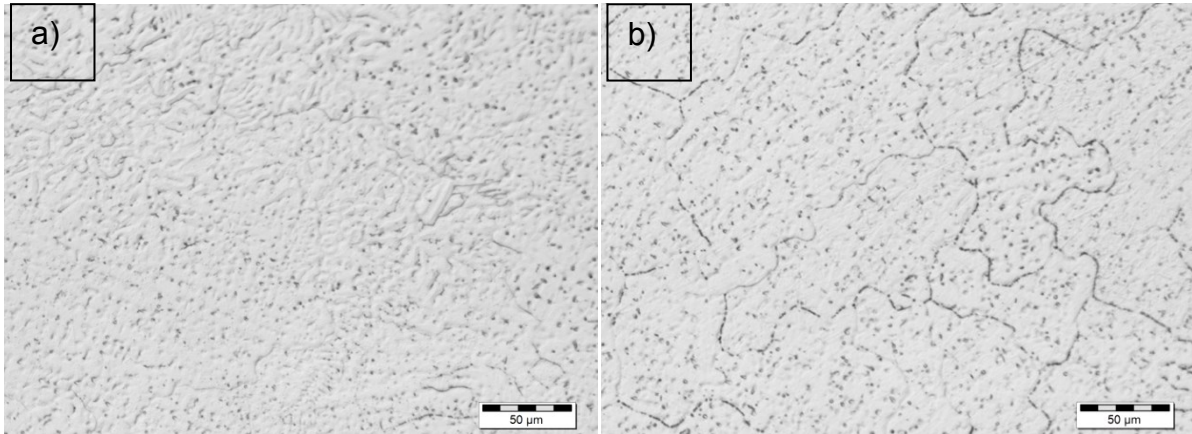
Die negative Auswirkung von Bor, wenn man die Löslichkeitsgrenze von Bor im Austenit überschreitet, ist in **Abbildung 4-14** anhand der Probe mit 60 ppm Bor exemplarisch zu sehen. Diese Probe wurde speziell auf den Nachweis von  $\text{Cr}_2\text{N}$  mit Oxalsäure geätzt. Durch diese Ätzung lassen sich deutlich die entstanden Ausscheidungen an den Korngrenzen erkennen.



**Abbildung 4-14** Schleudergussgefüge P556 mit 60 ppm Bor, mit Oxalsäure geätzt aus dem Randbereich 200x Vergrößerung

Um die Auswirkungen des erhöhten Borgehaltes bzw. die Überschreitung der Löslichkeitsmenge zu verdeutlichen, sind in **Abbildung 4-15** die Gefügebilder der

Proben mit 40 ppm und der Probe mit 60 ppm dargestellt. Deutlich erkennbar bei der Probe mit 60 ppm die punktförmigen schwarzen Ausscheidungen direkt an den Korngrenzen, die bei der geringer legierten Probe fehlen.



**Abbildung 4-15** Vergleich der Schleudergussgefüge aus den **Abbildung 4-12** und **Abbildung 4-14**, die Probe a) mit 40 ppm Bor, die Probe b) mit 60 ppm Bor, 200x Vergrößerung

### 4.3 Schlussfolgerung

In den Versuchen mit den im Schleuderguss hergestellten Tabs wird in beiden Varianten eine durch Bor- und Niob-Zugabe hervorgerufene Kornfeinung beobachtet. Da die Proben mit Niob allerdings zu starker Ausscheidungsbildung neigen, wurde dieses Legierungssystem für weitere Versuche nicht weiter verfolgt.

Die Zugabe von Bor wirkt sich bereits ab geringen Mengen von 20-40 ppm kornfeinend aus, allerdings nicht homogen. Es ergibt sich ein inhomogenes Gefüge, mit einem je nach Borgehalt, unterschiedlich großen Anteil von sehr feinem Korn. Der Effekt der Kornfeinung verstärkt sich bei höheren Borgehalten, jedoch kommt es wie in **Abbildung 4-14** gezeigt, zu unerwünschten Ausscheidungen von  $\text{Cr}_2\text{N}$  an den Korngrenzen. Da die Proben mit 20 und 40 ppm Bor keine Ausscheidungen zeigen, wurden diese Systeme für die Herstellung kleintechnischer Versuchsblöcke verwendet. Dies wird auch in den aus der Literatur entnommenen Grenzwerten für die Löslichkeit von Bor im austenitischen Gefüge bestätigt [18]. Wie in **Kapitel 2.6.1** beschrieben, liegt diese bei  $900^\circ\text{C}$  nur noch bei 30 ppm. Da im Rahmen dieser Arbeit Bor keine Nitride im Werkstoff bilden soll, muss der Bor-Gehalt in dieser Größenordnung liegen.

## 5 Systematische Variation von P556 mit Bor: Herstellung und Charakterisierung der kleintechnischen Gussblöcke

Aus den bisher gewonnenen Erkenntnissen folgt, dass Bor für die weiteren Versuche das vielversprechendste Element ist.

Daher wurden durch den „Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie“ der Montanuniversität Leoben sechs Blöcke erschmolzen. Je zwei Referenzblöcke mit der Zusammensetzung eines P556, in weiterer Folge Block 0 genannt. Zwei Blöcke mit ca. 20 ppm Bor, in weiterer Folge Block 20 genannt, sowie zwei Blöcke mit ca. 40 ppm, in weiterer Folge Block 40 genannt. Jeweils ein Block dient zur Charakterisierung des Gussgefüges, der andere Block wurde geschmiedet und im Schmiedezustand charakterisiert.

Die in **Kapitel 5.2** angeführte **Tabelle 5-1** zeigt die Chemie der erschmolzenen Blöcke.

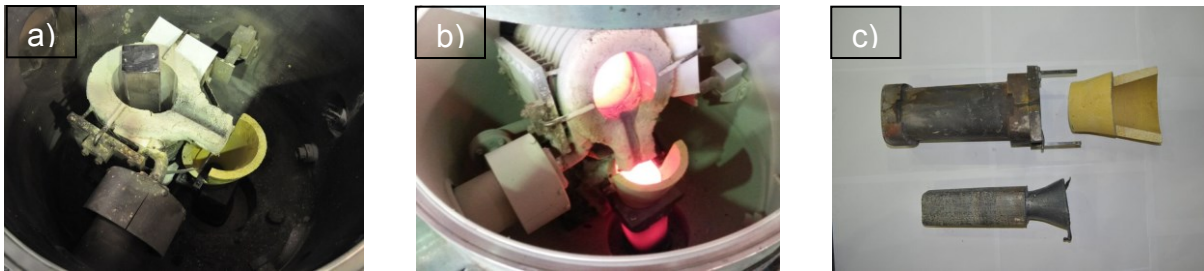
### 5.1 Herstellung und Probenentnahme der kleintechnischen hergestellten Gussblöcke

Das durch Böhler Edelstahl zur Verfügung gestellte Ausgangsmaterial (Charge A11789) wurde im Vakuum-Induktions-Ofen (VIM) erschmolzen und unter Stickstoff-Atmosphäre abgegossen.

Für die Herstellung der sechs Versuchsblöcke wurde das Ausgangsmaterial P556 mit einem Einsatzgewicht von ca. 17500 Gramm pro Block bei 1420°C erschmolzen und dort isotherm gehalten. Für Block 20 wurden 2.7 Gramm Bor in Form von FeB-B beigemengt, für Block 40 wurden 4.6 Gramm FeB-B beigemengt. Allen drei Blöcken wurden 10.5 Gramm Aluminium beigefügt, um den Stahl wie in **Kapitel 2.6.2** erklärt, zu beruhigen.

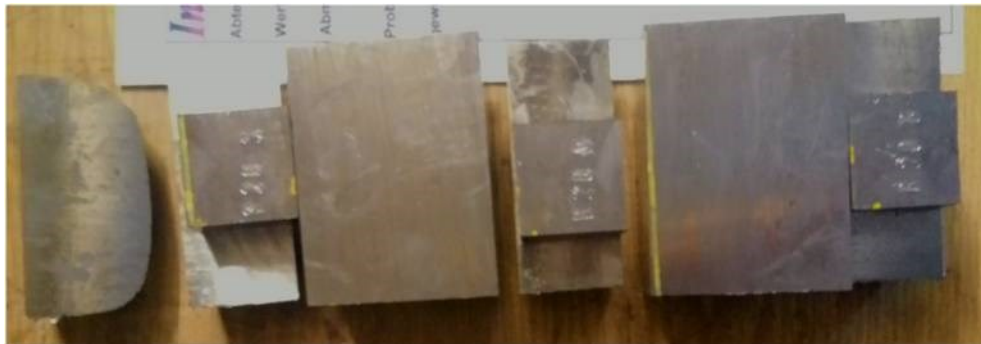
Die Blöcke wurden bei 1390°C-1400°C abgegossen. Zur Gießgeschwindigkeit können keine Angaben gemacht werden, da dies manuell geschah. Der Ablauf des Gussvorganges ist in **Abbildung 5-1** dargestellt. **Abbildung 5-1 a** zeigt das Ofeninnere mit dem Ausgangsmaterial. In **Abbildung 5-1 b** wird der Abgießvorgang dargestellt. **Abbildung 5-1 c** zeigt den fertig gegossenen Block inklusive Blockform und Giesstrichter.





**Abbildung 5-1** a) VIM Ofen mit Ausgangsmaterial, b) Abgießen im VIM Ofen, c) Gegossener Block mit Probenform und Gusstrichter

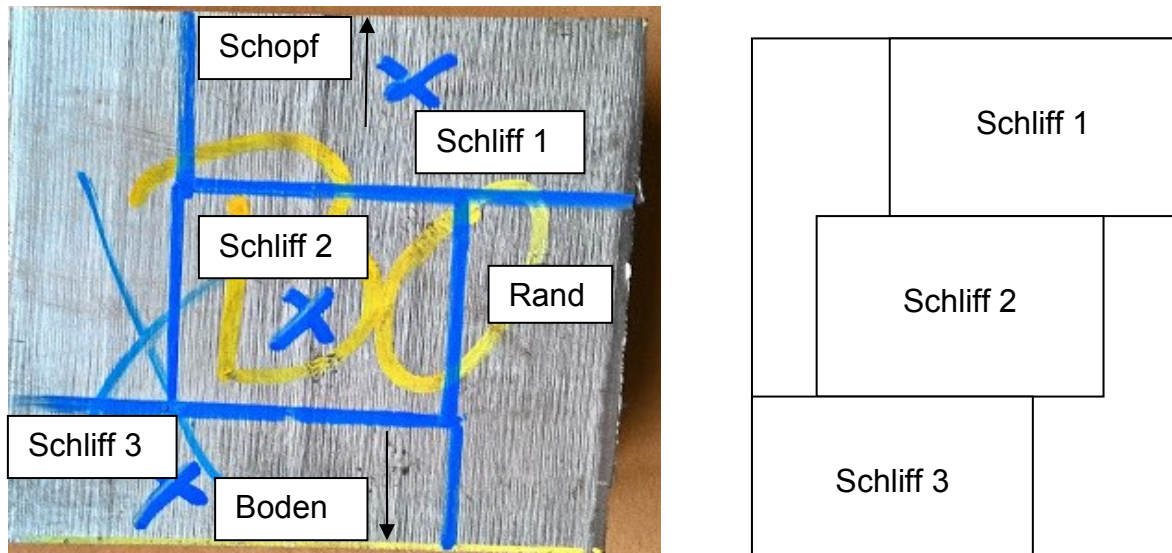
Jeweils ein Block pro Zusammensetzung wurde längs geteilt und je eine Blockhälfte makrogeätzt. Die zweite Blockhälfte wurde für die Gefügecharakterisierung im Lichtmikroskop verwendet. Die Proben für die lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden aus den rot markierten Bereichen in **Abbildung 5-4** entnommen.



**Abbildung 5-2** Schnittdiagramm für Probenentnahme zur Blockcharakterisierung

Die zweiten Blöcke wurden bei Böhler Schmiedetechnik & Co KG hammergeschmiedet.

Um am Lichtmikroskop einen Eindruck des gesamten Querschnittes zu erhalten, wurden die Proben wie in **Abbildung 5-3** herausgetrennt.



**Abbildung 5-3** Schnittplan für Probenentnahme

Die mit den kleinen blauen „x“ markierten Bereiche wurden dabei herausgetrennt, eingebettet und für die lichtmikroskopische Beurteilung aufbereitet.

## 5.2 Chemie

Die chemischen Zusammensetzungen der Blöcke sind in **Tabelle 5-1** aufgeführt.

Block 0 enthält kleiner 5 ppm Bor und liegt somit unter der Nachweisgrenze, Block 20 enthält 25 ppm und Block 40 enthält 46 ppm Bor. Durch eine Analyse im Funkenspektrometer von Block 20 und 40 über die Breite der Probe konnte eine makroskopische Anhäufung von Bor im Rand oder Mittelebereich ausgeschlossen werden.

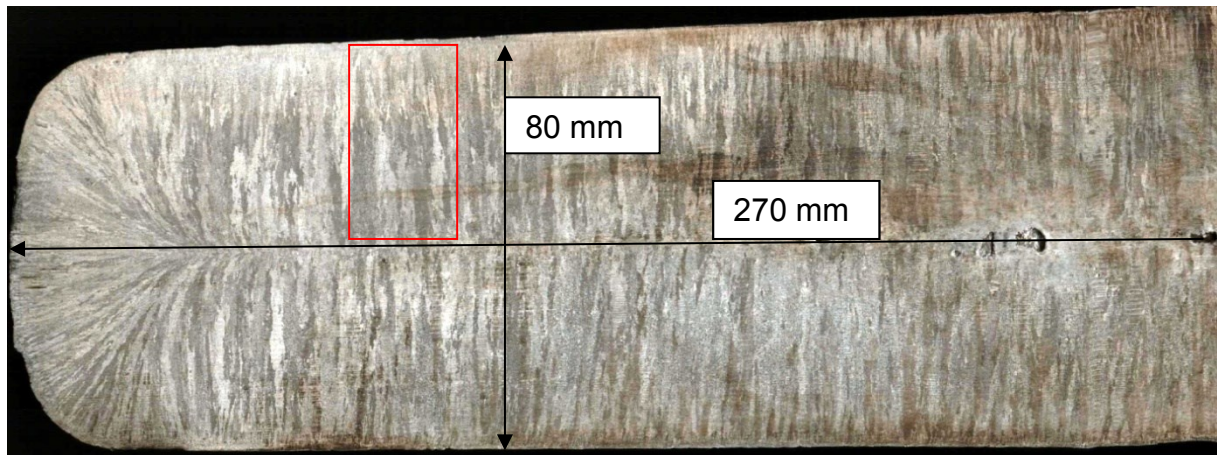
**Tabelle 5-1** Chemische Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe in m-%

Probe	C[%]	N[%]	Mo[%]	Mn[%]	Si[%]	Cr[%]	Ni[%]	B[%]
<b>Block 0</b>	0,041	0,69	0,52	21,36	0,15	18,66	1,76	<0,0005
<b>Block20</b>	0,043	0,70	0,52	21,36	0,15	18,66	1,76	0,0025
<b>Block40</b>	0,041	0,70	0,52	21,44	0,15	18,63	1,77	0,0046

### 5.3 Gefüge

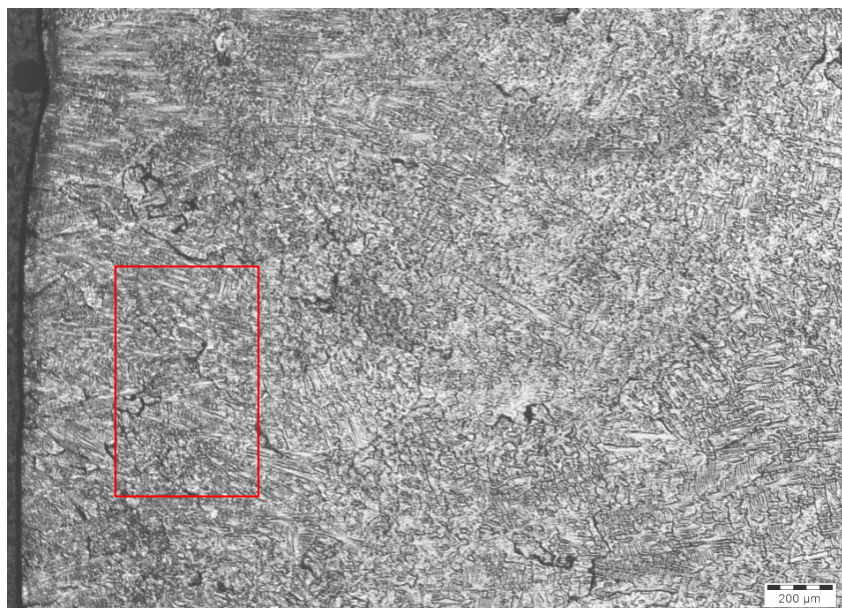
Für die makroskopische Darstellung wurden die halbierten Blöcke mittels einer Schüttätzung bestehend aus  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$  bearbeitet.

Die **Abbildung 5-4**, **Abbildung 5-8** und **Abbildung 5-9** zeigen die makro-geätzten Blockhälften. Die Blöcke weisen im Mittelbereich einen globularen Bereich auf, der sich, zumindest makroskopisch betrachtet, mit der Zugabe von Bor etwas verbreitert.



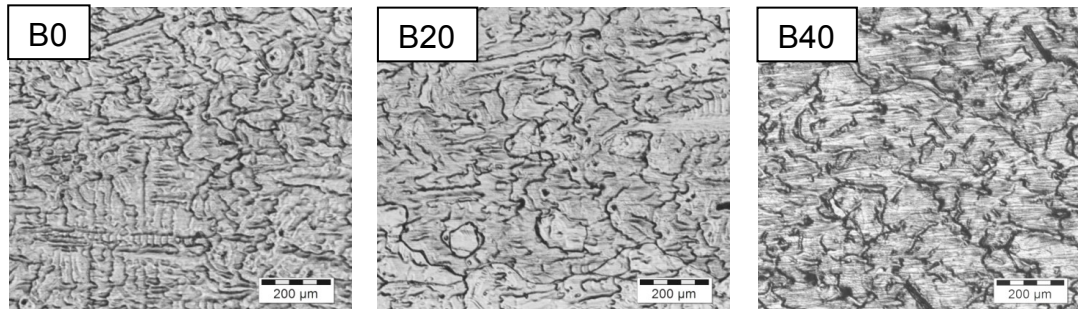
**Abbildung 5-4** P556 mit 0 ppm Bor nach Guss mit Makroätzung,

In der Detailaufnahme (**Abbildung 5-5**), aus dem rot markierten Bereich der **Abbildung 5-4** entnommen, erkennt man die ungeordnete Gussstruktur. Es handelt sich um ein sehr feines Gefüge, typisch für den Randbereich und die damit einhergehenden hohen Abkühlgeschwindigkeiten des Blockes.



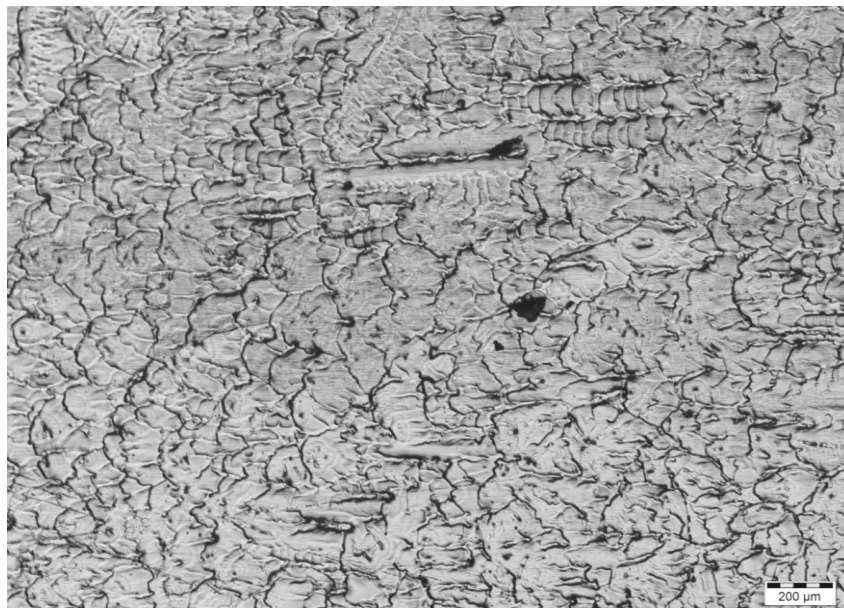
**Abbildung 5-5** Detailaufnahme des Randbereichs P556 mit 0 ppm Bor; 50x Vergrößerung

Die Blöcke B20 und B40 zeigen einen sehr ähnlichen Randbereich und es lässt sich kein Einfluss durch das Bor feststellen. Ein Vergleich der Randbereiche ist in **Abbildung 5-6** zu sehen. Die Bilder stammen ungefähr aus dem in **Abbildung 5-5** rot markierten Bereich.



**Abbildung 5-6** Gegenüberstellung der Randbereiche von P56 mit 0 ppm (B0), mit 20 ppm (B20) und mit 40 ppm Bor (B40), 50x Vergrößerung

Bewegt man sich vom Randbereich der Probe ca. 2 cm Richtung Zentrum, erhält man ein Gefüge wie in **Abbildung 5-7**.



**Abbildung 5-7** Detailaufnahme 2 cm vom Rand des Block mit 20 ppm Bor entfernt, 50x Vergrößerung

Dieses Gefüge ist auch wieder für alle drei Blöcke typisch. Es zeigt eine ungerichtete Gussstruktur im Zentrumsbereich.

Die Makroaufnahme von Block 20 in **Abbildung 5-8** zeigt wieder den globularen Mittelbereich. Im Vergleich zu Block 0, in **Abbildung 5-4**, ist dieser Bereich hier stärker ausgeprägt.



**Abbildung 5-8** P556 mit 20 ppm Bor nach Guss mit Makroätzung

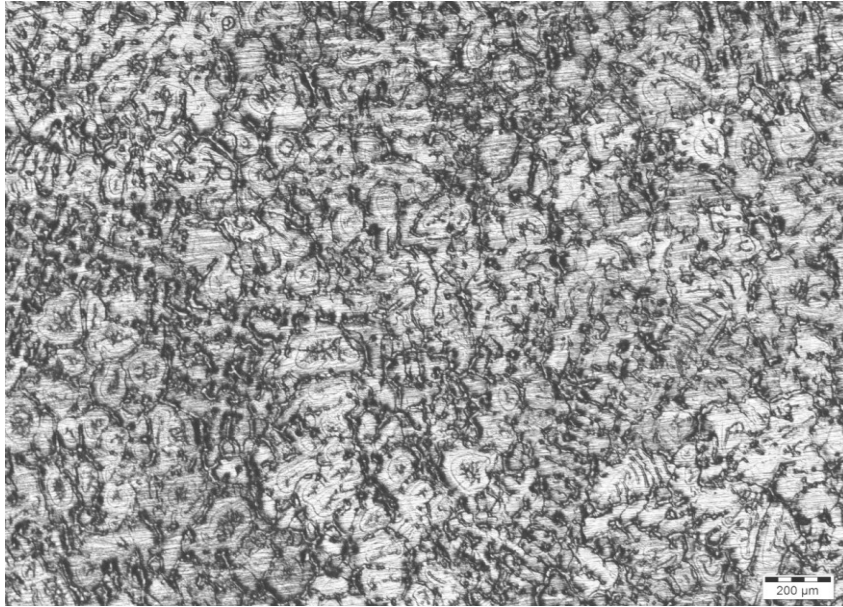
In **Abbildung 5-9** kann man deutlich den globularen mittleren Probenbereich erkennen. Vergleicht man auch hier wieder den Zentrumsbereich mit den beiden anderen Blöcken, zeigt sich, wie schon erwähnt, makroskopisch ein deutlich breiterer Bereich.



**Abbildung 5-9** P556 mit 40 ppm Bor nach Guss mit Makroätzung

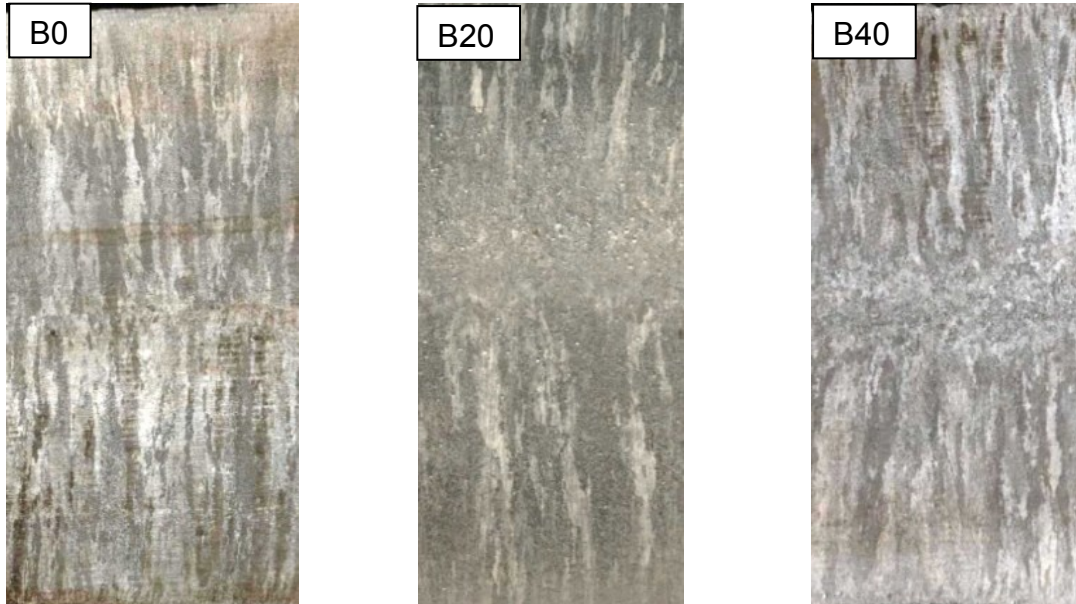
**Abbildung 5-10** lässt eine detailliertere Betrachtung des globularen Bereiches von Block 40 zu. Durch den deutlichen geringeren thermischen Gradienten, im Vergleich zum Randbereich, bildet sich hier ein größtenteils globulares Gefüge. Die dendritische Struktur ist gut erkennbar.

Unterschiede in der Korngröße wurden mit dieser Ätzung nicht sichtbar gemacht.



**Abbildung 5-10** Globularer Bereich des Block P556 mit 40 ppm Bor, deutliche dendritische Struktur, 50x Vergrößerung

Die drei verschiedenen Varianten der Gussblöcke wurden in **Abbildung 5-10** gegenübergestellt. Die makroskopischen Bilder der Blöcke B20 und B40 weisen den bereits erwähnten breiteren globularen mittleren Probenbereich auf.



**Abbildung 5-11** Vergleich der Gussstrukturen, links P556 mit 0 ppm Bor (B0), mittig P556 mit 20 ppm Bor (B20), rechts P5566 mit 40 ppm Bor (B40)

## 5.4 Schlussfolgerung

Die makroskopische Bewertung der Blöcke zeigt kein wesentlich feineres Gefüge der borlegierten Blöcke, allerdings könnte der breitere globulare Mittelbereich der Blöcke B20 und B40 auf den Einfluss von Bor zurück zu führen sein. Die dendritische Struktur der drei Varianten zeigt ebenfalls keine großen Unterschiede.

# 6 Systematische Variation von P556 mit Bor: Herstellung und Charakterisierung der Schmiedestäbe

Je Zusammensetzung wurde einer der hergestellten Blöcke durch die Böhler Schmiedetechnik GmbH & Co. KG hammergeschmiedet. Ziel des Schmiedens ist es, die Gussstruktur herunter zu brechen und in ein homogenes Schmiedegefüge zu überführen. Der Einfluss von Bor auf das Umform- und Rekristallisationsverhalten kann somit festgestellt werden.

## 6.1 Herstellung und Probenentnahme der Schmiedestäbe

In drei Stichen wurden die quadratischen Blöcke mit einem Durchmesser von 80 mm und einer Länge von ca. 270 mm auf schmiederunde Stäbe mit einem Durchmesser von 38 mm bei einer Länge von 1000 mm umgeformt. Die Ausgangsschmiedetemperatur war 1250°C und wurde wie bei allen weiteren Proben und Temperaturen mit einem Pyrometer gemessen.

Zwischen den einzelnen Schmiedeschritten wurden die Blöcke wieder auf 1250°C erwärmt und auf dieser Temperatur für ungefähr 15 min gehalten. Die Stiche selbst dauerten jeweils weniger als 5 Minuten, wobei darauf geachtet wurde, dass die Blocktemperatur beim Schmieden nicht unter 900°C fällt. Am Ende des Schmiedevorganges wurden die Rundstäbe bei 1150°C für ungefähr 30 min lösungsgeglüht und anschließend im Wasserbad abgeschreckt. **Tabelle 6-1** zeigt die Stabtemperaturen am Ende jedes Schmiedeschrittes.

**Tabelle 6-1** Übersicht über die Endtemperaturen nach jedem Stich

Probe	Endtemperatur [°C] auf	Endtemperatur [°C] auf	Endtemperatur [°C] für
	50x50	38x38	Rundschmieden
<b>Block 0</b>	1070	899	940
<b>Block 20</b>	1070	960	920
<b>Block 40</b>	1070	920	960

Aus den geschmiedeten Stäben wurden Proben für die weiteren Untersuchungen entnommen, siehe **Abbildung 6-1**. Gefertigt wurden Proben für Zug-, Kerbschlag- und Korrosionsversuche.

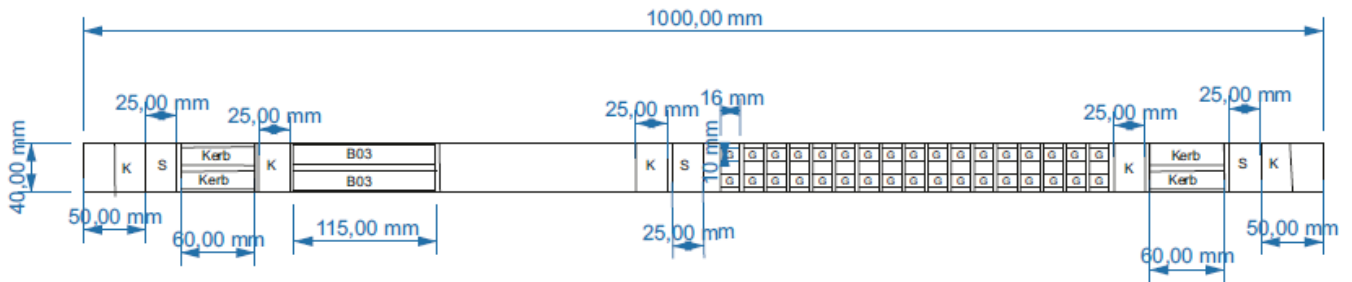


**Abbildung 6-1** Entnahme Stelle für B03, Kerbschlag- und Korrosionsproben

Ebenso wurden Proben für Gleeblestauchversuche und für Gefügeanalysen entnommen.

Die Zugversuchsproben B03 wurden aus den geschmiedeten Stangen entnommen und entsprechend dem Schnittplan in **Abbildung 6-2** gefertigt. In **Abbildung 6-1** sieht man die angezeichneten Stellen für die Entnahme von Schliff-, Korrosion-, Kerbschlag- und Zugversuchsproben.





**Abbildung 6-2** Allgemeiner Schnittplan für die Schmiedestäbe

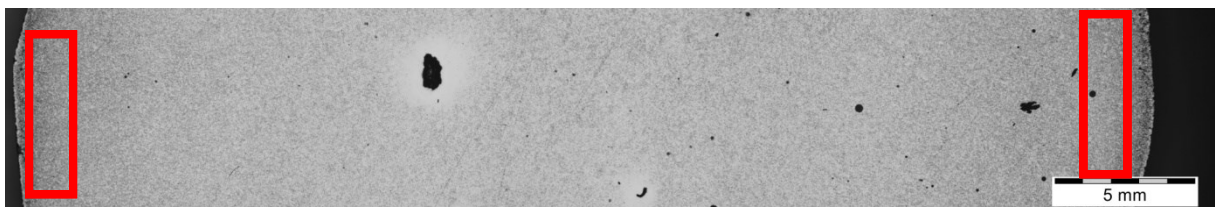
Die Abkürzung „Kerb“ steht dabei für Proben, die für Kerbschlagversuche vorgesehen wurden, „K“ für Korrosionsproben, „B03“ für Biegeversuchsproben, „G“ für Gleeblestauchproben und „S“ für Proben zur Gefügeanalyse am Lichtmikroskop.

Die Proben für die Gefügecharakterisierung und Korrosionsversuche wurden an drei Stellen des Stabes entnommen. Zur Bestimmung der Korngröße und Beurteilung des Ausscheidungszustandes wurden Querproben herangezogen. Die Ermittlung der Korngröße erfolgte nach ASTM E112. Zur Ausscheidungsuntersuchung wurden die Proben mittels Oxalsäure geätzt und zur Bestimmung des Reinheitsgrades sowie der Lochkorrosionsbeständigkeit wurden Längsproben mit einem Maß von 25x25 mm verwendet.

Zur Gefüge- und Ausscheidungscharakterisierung der Schmiedestangen wurden drei Proben je Legierungsvariation laut Schnittplan in **Abbildung 6-2** entnommen. Es wurde ein Querschliff angefertigt, der den gesamten Stabquerschnitt beinhaltet.

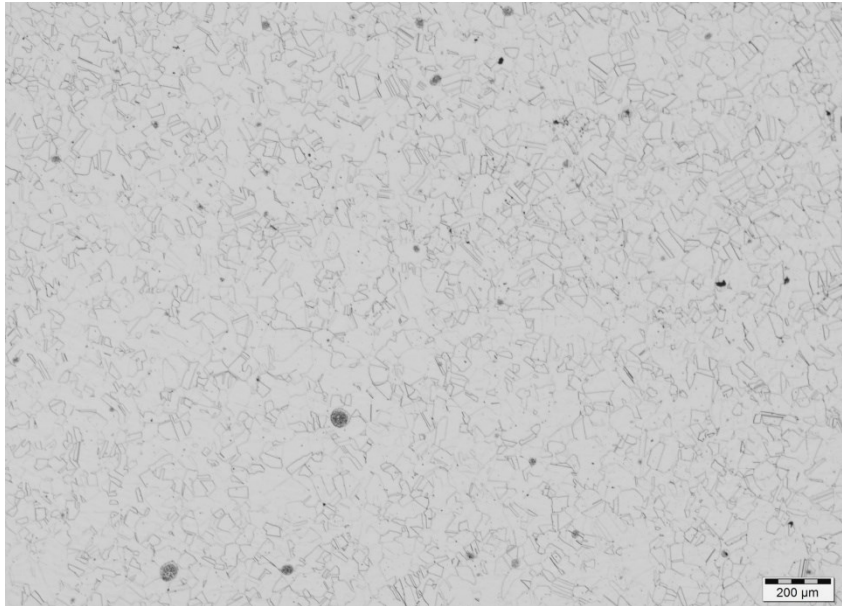
## 6.2 Gefüge

Die **Abbildungen 6-3** und **6-4** zeigen das Gefüge der Schmiedestange ohne Bor. Die Detailaufnahmen zur Charakterisierung des Gefüges stammen aus dem Randbereich der Probe, ersichtlich durch die rot markierten Bereiche in **Abbildung 6-3**.



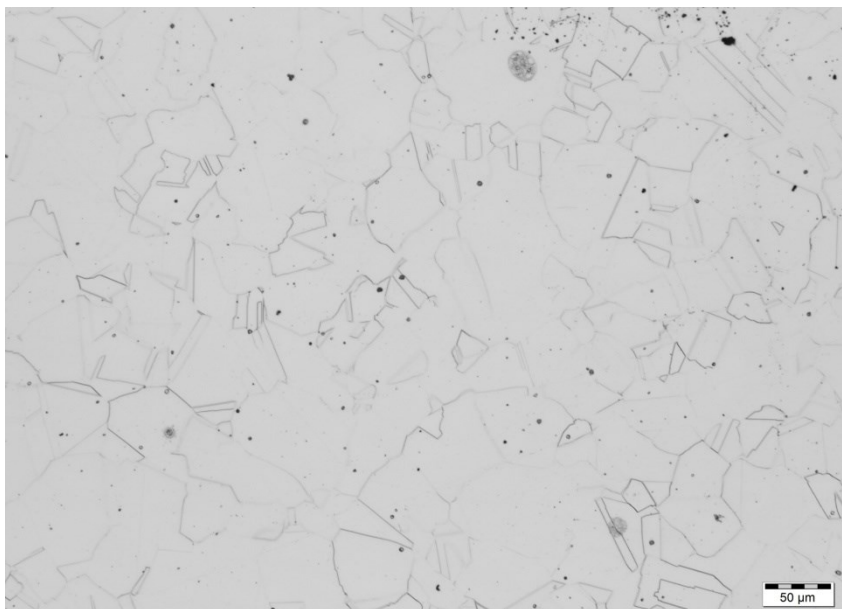
**Abbildung 6-3** Panoramabild der Probe B0A mit markierten Bereichen für die genauere Gefügeanalyse

Die **Abbildung 6-4** und **Abbildung 6-5** zeigen repräsentativ das Schmiedegefüge des Blockes 0.



**Abbildung 6-4** Schmiedegefüge von Block 0 bei 50x Vergrößerung aus dem Randbereich

Es zeigt sich im Lichtmikroskop ein ausscheidungsfreies homogenes Gefüge mit einem Korndurchmesser von ungefähr 45-65 µm. Ausscheidungsfrei bezieht sich in diesem Zusammenhang wieder auf die Abwesenheit der  $\text{Cr}_2\text{N}$ -Ausscheidungen.



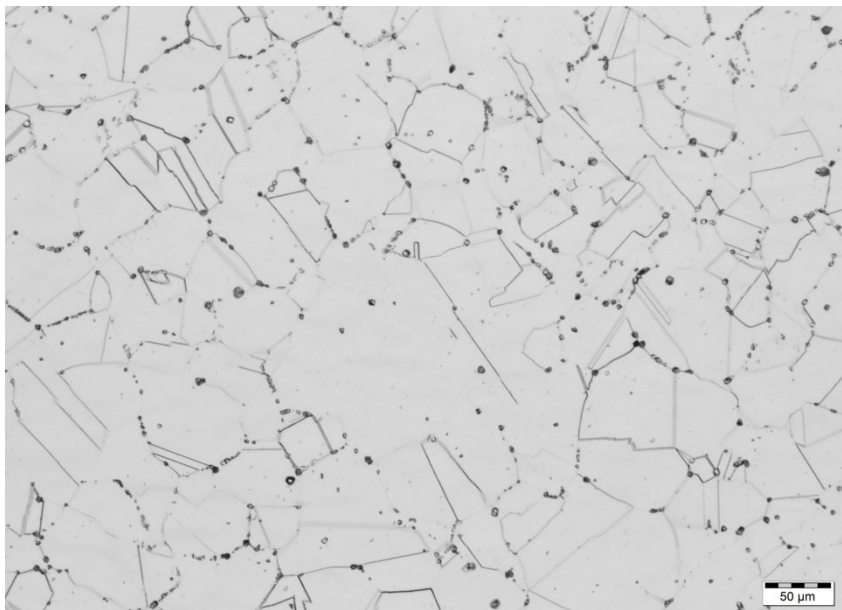
**Abbildung 6-5** Schmiedegefüge von Block 0 bei 200x Vergrößerung aus dem Randbereich, kein sichtbarer Angriff der Korngrenzen durch  $\text{Cr}_2\text{N}$

**Abbildungen 6-6** und **6-7** zeigen das Gefüge des Schmiedestabes mit 20 ppm Bor. Die Korngröße liegt zwischen 65 und 125 µm. Auffällig sind die klar sichtbaren Ausscheidungen an den Korngrenzen in **Abbildung 6-7**. Die  $\text{Cr}_2\text{N}$ -Ausscheidungen

umschließen hierbei allerdings noch nicht das gesamte Korn und besetzen keine Zwillingskorngrenzen.

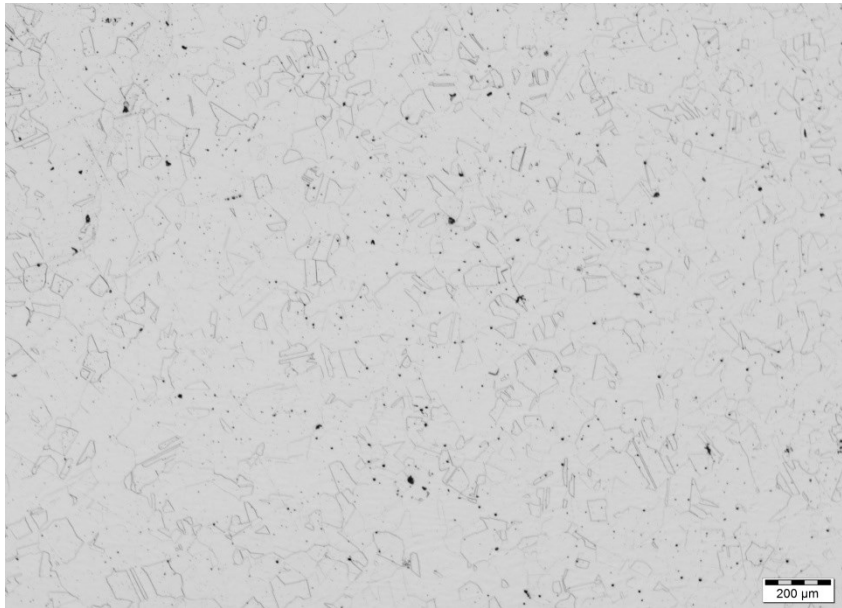


**Abbildung 6-6** Schmiedegefüge von Block 20 bei 50x Vergrößerung aus dem Randbereich

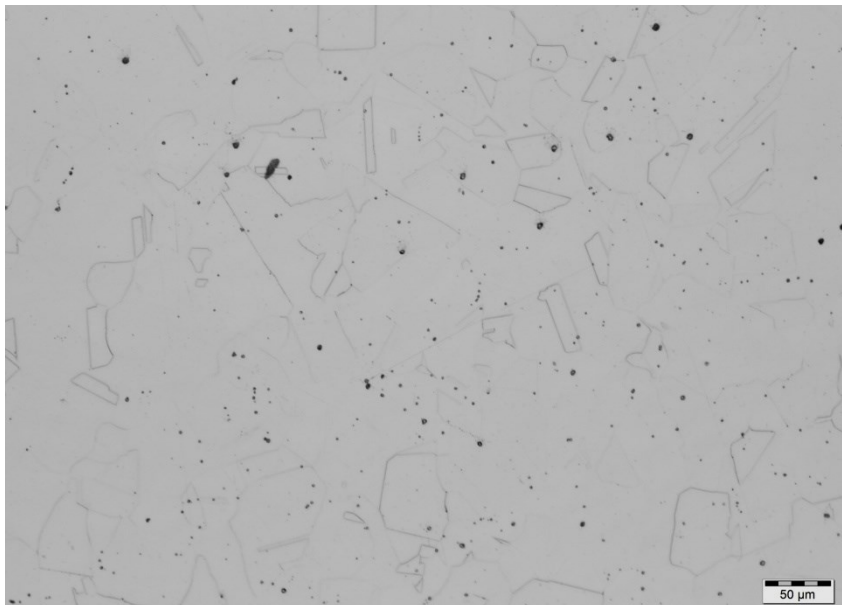


**Abbildung 6-7** Schmiedegefüge von Block 20 bei 200x Vergrößerung aus dem Randbereich, detaillierte Darstellung der Cr<sub>2</sub>N

Die **Abbildung 6-8** und **Abbildung 6-9** zeigen das Gefüge des Schmiedestabes mit 40 ppm Bor. Die Korngrößen belaufen sich auch bei diesen Proben wieder auf 65 bis 125 µm. Im Gegensatz zu Block 20 sind auch hierbei die Korngrenzen ausscheidungsfrei. Die fehlenden Cr<sub>2</sub>N-Ausscheidungen an den Korngrenzen, die bei den Proben aus Block 20 zu beobachten war, dürfte hier durch die leicht höheren Schmiedetemperaturen im letzten Schmiedeschritt vermieden worden sein.



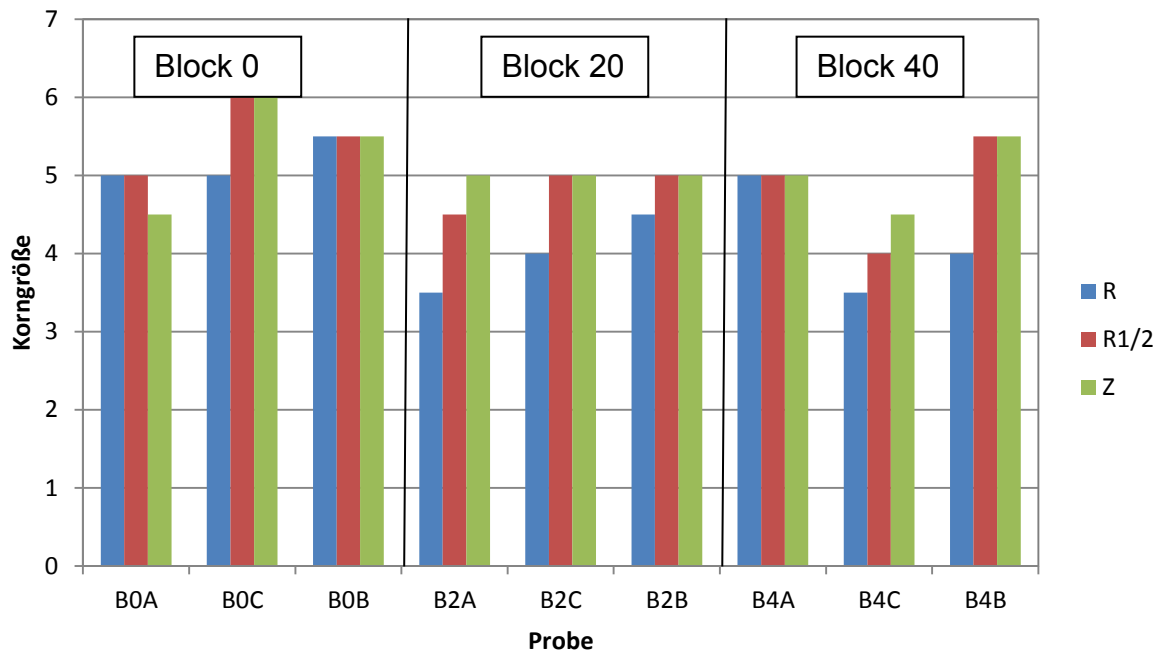
**Abbildung 6-8** Schmiedegefüge von Block 40 bei 50x Vergrößerung aus dem Randbereich



**Abbildung 6-9** Schmiedegefüge von Block 40 bei 200x Vergrößerung aus dem Randbereich

Die Korngröße wurde mittels ASTM E112 bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Diagramm 6-1** dargestellt, wobei sich die Buchstaben A, B und C auf die Entnahmestellen der Proben im Stab beziehen. B0A, B2A und B4A stammen aus der linken Seite des Stabes, B0B, B2B und B4B aus der rechten Seite und B0C, B2C und B4C aus der Mitte.

## Korngrößenbestimmung



**Diagramm 6-1** Ergebnisse der Korngrößenbestimmung an den Schmiedeproben. Die Buchstaben A, B und C deuten die Entnahmestellen der Proben im Stab an. B0A, B2A und B4A stammen aus der linken Seite des Stabes, B0B, B2B und B4B aus der rechten Seite und B0C, B2C und B4C aus der Mitte.

Dabei stehen die Korngrößen Kennzahlen für folgende mittlere Korndurchmesser:

- 3 = 125 µm
- 4 = 88,4 µm
- 5 = 62,5 µm
- 6 = 44,2 µm
- 7 = 31,2 µm

Im Gegensatz zu der im Vorversuch optisch ersichtlichen Kornfeinung hat sich bei den Schmiedeständen keine Feinung eingestellt. Im Gegenteil, die Proben ohne Bor besitzen ein tendenziell feineres Gefüge als die Proben mit Bor.

Da alle drei Stäbe zur selben Zeit für den Schmiedeprozess im Ofen auf Temperatur gebracht wurden, führte dies zu leicht unterschiedlichen Verweilzeiten der Proben im Ofen. Somit kommt es zu anderen Haltezeiten auf Schmiedeausgangstemperatur und auch zu abweichenden Zeiten beim abschließenden Lösungsglühen. Dies könnte ein Grund für das leicht gröbere Korn bei den bor-haltigen Proben sein.

### 6.3 Ergebnisse der mechanischen Prüfung der Schmiedestäbe

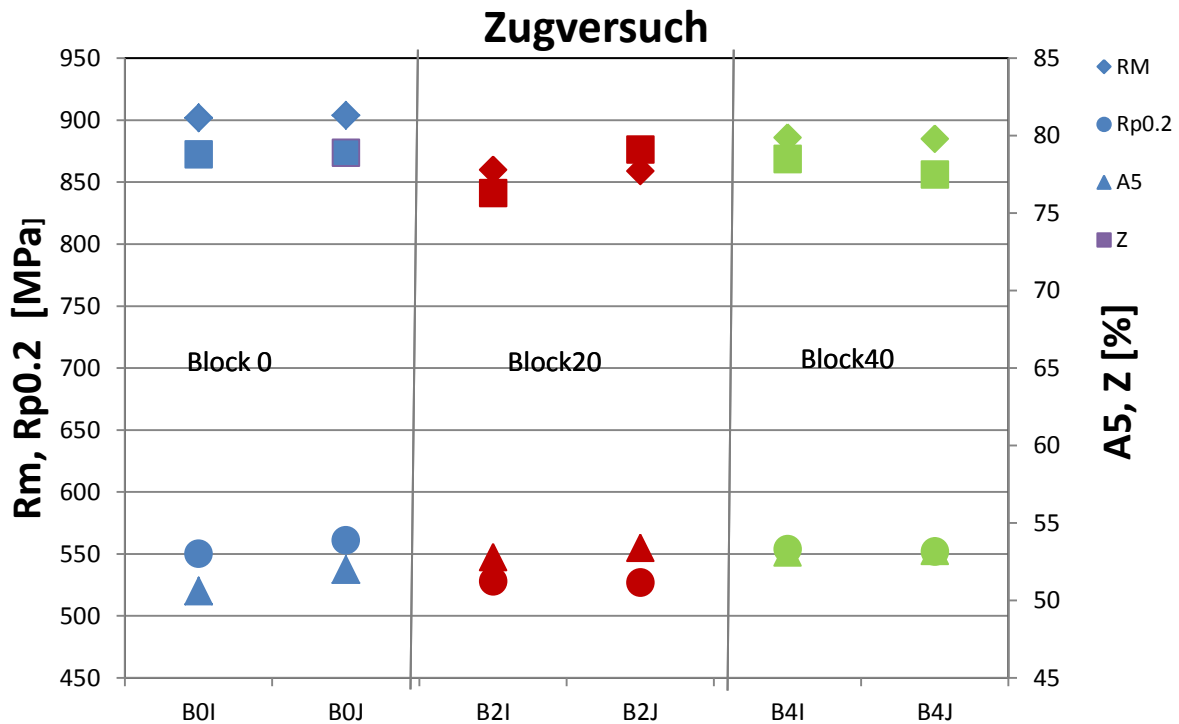
Veränderungen der Mikrostruktur eines Werkstoffes können deutliche Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften des Materials haben. Über die mechanische Prüfung soll der Einfluss der 20 bzw. 40 ppm Bor auf das Materialverhalten festgestellt werden. In **Tabelle 6-2** und dem dazugehörigen **Diagramm 6-2** werden die Ergebnisse der mechanischen Prüfung dargestellt.

Die jeweils mit I und J bezeichneten Zugversuchsproben stammen aus dergleichen Position im Stab, nur wurde eine oberhalb die andere unterhalb des Zentrums entnommen.

**Tabelle 6-2** Kennwerte aus dem Zugversuch. Die Buchstaben I und J deuten die Entnahmestellen der Proben im Stab an. Die Proben B0I, B2I und B4I stammen aus dem linken Bereich des Stabes oberhalb der Mitte, die Proben B0J, B2J und B4J aus demselben Bereich nur unterhalb der Mitte

Probenname	Probenform	Rm [MPa]	Rp0.2 [MPa]	A5 [%]	Z [%]	Ag [%]
<b>B0I Block 0</b>	B03	902	550	50,6	78,8	30,9
<b>B0J Block 0</b>	B03	904	561	52,0	78,9	31,4
<b>B2I Block 20</b>	B03	860	528	52,8	76,3	33,1
<b>B2J Block 20</b>	B03	859	527	53,4	79,1	31,8
<b>B4I Block 40</b>	B03	886	554	53,1	78,5	32,4
<b>B4J Block 40</b>	B03	885	552	53,2	77,5	32,9

Die Ergebnisse der mechanischen Prüfung zeigen keine großen Auffälligkeiten oder Abweichungen durch die Zugabe von Bor.



**Diagramm 6-2** Graphische Auswertung Zugversuche. Es sind nur marginale Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Legierungsvarianten vorhanden

Die Proben B2I und B2J zeigen einen leichten Abfall der Zugfestigkeit  $R_m$  und der Dehngrenze  $R_{p0,2}$  und einen Anstieg der Bruchdehnung  $A_5$ . Die Abweichung bewegt sich jedoch in einem Bereich von ungefähr 4% und liegt somit auch im Bereich der Messstreuung.

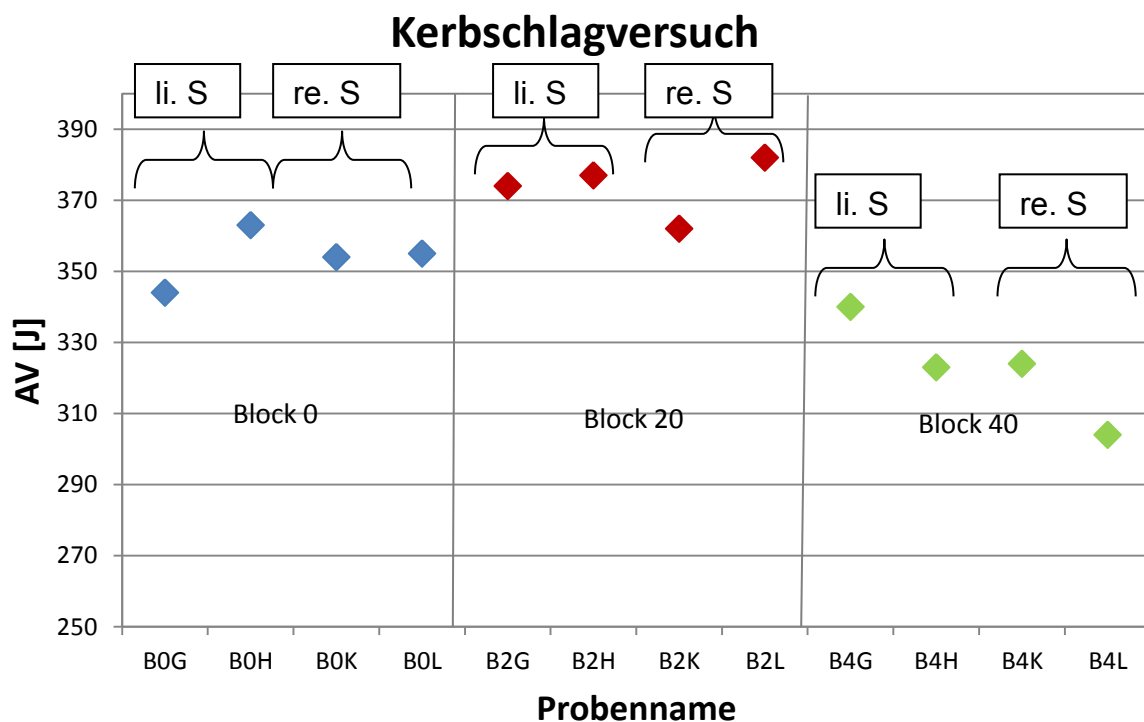
**Tabelle 6-3** und das dazugehörige **Diagramm 6-3** zeigen die Ergebnisse der Kerbschlagprüfung. Die an die Blockbezeichnung (B0, B20, B40) angehängten Buchstaben „G“, „H“, „K“ und „L“ betreffen die Position der Probe im geschmiedeten Stab. Die Proben mit der Endung „G“ und „H“ stammen aus dem linken Teil des Stabes, jeweils oberhalb und unterhalb der Mitte, die Proben „K“ und „L“ stammen aus dem rechten Teil des Stabes.

**Tabelle 6-3** Ergebnisse der Kerbschlagversuche. Die Buchstaben G, H, K und L deuten die Entnahmestellen der Proben im Stab an. B0G, B0H, B2G, B4G und B4H stammen aus der linken Seite des Stabes, B0K, B0L, B2K, B2L, B4K und B4L aus der rechten Seite.

Probenname	Probenform	AV [J]	Mittelwert AV [J]
<b>B0G Block 0</b>	IV	344	354
<b>B0H Block 0</b>	IV	363	
<b>B0K Block 0</b>	IV	354	
<b>B0L Block 0</b>	IV	355	
<b>B2G Block 20</b>	IV	374	373,75
<b>B2H Block 20</b>	IV	377	
<b>B2K Block 20</b>	IV	362	
<b>B2L Block 20</b>	IV	382	
<b>B4G Block 40</b>	IV	340	322,75
<b>B4H Block 40</b>	IV	323	
<b>B4K Block 40</b>	IV	324	
<b>B4L Block 40</b>	IV	304	

Die Proben der Legierung mit 20 ppm Bor zeigen einen leichten Anstieg der Kerbschlagwerte, während die der Legierung mit 40 ppm einen Abfall aufweisen.

Die im **Diagramm 6-3** verwendeten Textfelder „li.S“ bzw. „re.S“ verweisen auf die linke bzw. rechte Seite des Stabes und somit die Entnahmestelle der Proben.



**Diagramm 6-3** Graphische Auswertung Kerbschlagversuche. Es sind nur kleine Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Legierungsvarianten vorhanden



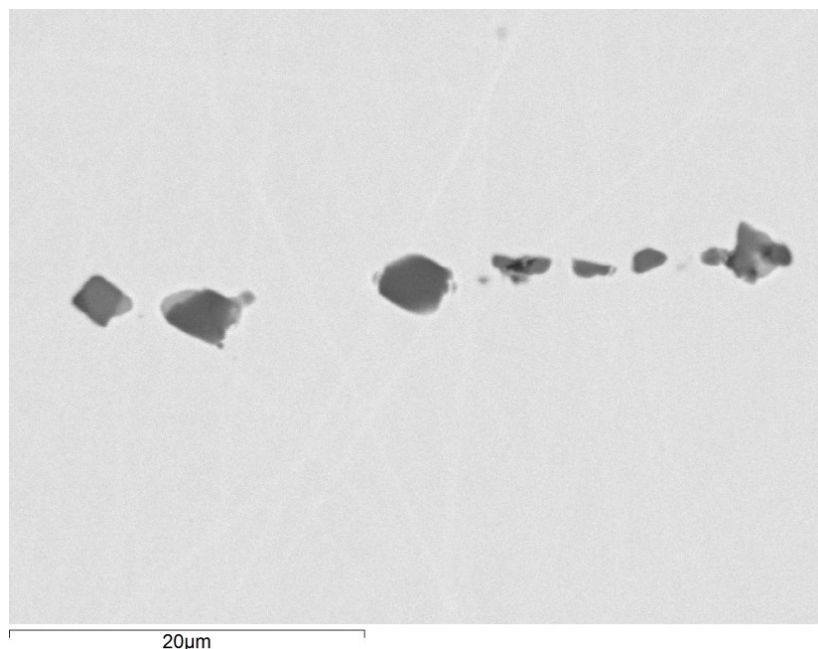
Die Abweichung zwischen dem gemessenen Maximalwert bei den Proben aus Block 20 und dem Minimalwert der Proben aus Block 40 liegt bei etwa 19%. Grund für die Streuung könnten unterschiedliche Reinheitsgrade sein.

#### 6.4 Reinheitsgraduntersuchungen der Schmiedestangen

Bereits in lichtmikroskopischen Aufnahmen konnte festgestellt werden, dass der Reinheitsgrad der Versuchslegierungen nicht jenem eines konventionell hergestellten P556 entspricht. Er ist nämlich wesentlich schlechter.

Die Reinheitsgradbestimmung nach ASTM E45 war nicht möglich, da die lichtmikroskopische Bestimmung des Reinheitsgrades unter anderem auf den Vergleich mit Richtbildern basiert. Die vorliegenden Proben haben einen zu geringen Reinheitsgrad, um in diesen Richtreihen gefunden werden zu können. Es wurde daher der Reinheitsgrad qualitativ am REM untersucht. Qualitativ zeigen alle drei Varianten dieselbe Einschlusscharakteristik. Häufig gefunden wurden die, für den konventionell hergestellten P556 bekannten Einschlüsse vom Typ D und B.

**Abbildung 6-10** zeigt eine solche B-Typ Zeile. Diese Einschlüsse bestehen aus  $(Al,Mn)O$  und möglichen Spuren von Magnesium oder Chrom. Ebenso können diese Einschlüsse aufgekeimte  $MnS$  aufweisen.

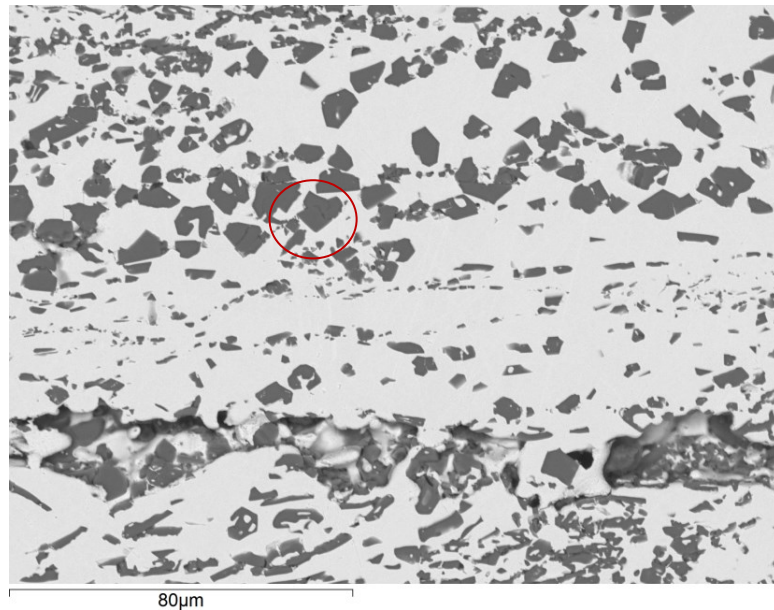


**Abbildung 6-10** Aufnahme einer B-Typ Einschlusszelle aus dem Block 0

In allen 3 Proben wurden gehäufte Aluminiumnitride, **Abbildung 6-11**, gefunden. Diese sind in einem konventionell hergestellten P556 kaum vorhanden und stammen aus dem kleintechnischen Schmelzprozess.

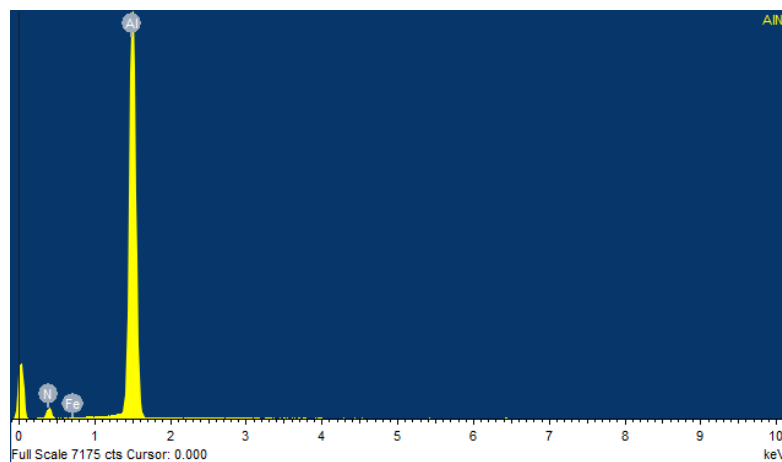
Zudem wies die Probe aus der Stange mit 40 ppm Bor noch Zirkonoxid auf. Dieses dürfte aus dem Tiegel bzw. dem Gießkanal stammen.

Ein Vergleich der Häufigkeit oder Größe der Einschlüsse war nicht möglich.



**Abbildung 6-11** Probe aus dem Block 0 Al-Nitrid Anhäufung

Der in der **Abbildung 6-11** rot markierte Bereich wurde mit EDX analysiert. Diese Analyse ist in **Abbildung 6-12** dargestellt und zeigt reines Aluminiumnitrid



**Abbildung 6-12** EDX Analyse eines Aluminiumnitrids in **Abbildung 6-11** rot markiert

## 6.5 Korrosionstests an Proben aus den Schmiedestangen

Die Korrosionstests in der Avestazelle wurden durch das chemische Labor der Böhler Edelstahl GmbH & Co KG durchgeführt.

Die Testparameter waren:

- T = Raumtemperatur
- Konzentration = 80 000 ppm Cl
- pH Wert = pH 8
- Stickstoffspülung

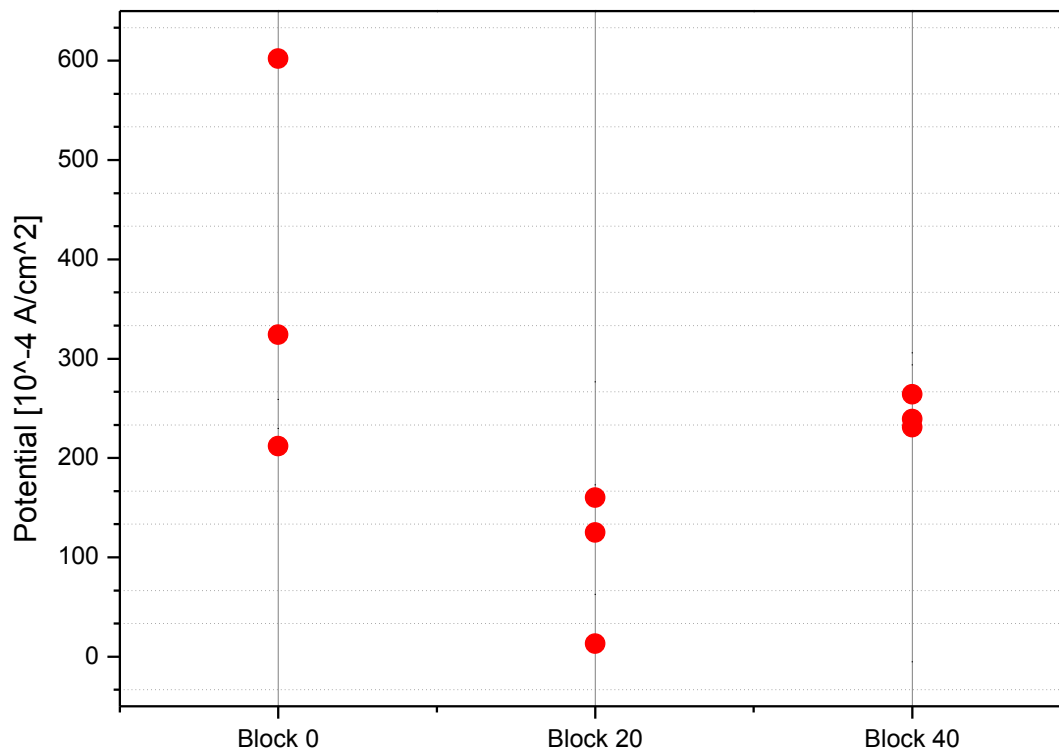
Bei der Avestazelle wird die Widerstandsfähigkeit eines Materials gegen Lochfraß getestet. Um die bei vielen anderen Versuchsaufbauten auftretende Spaltkorrosion zu verhindern, wird bei der von Avesta entwickelten Methode eine planare Probenoberfläche gegen eine Öffnung im Zellboden gedrückt. In den dadurch entstehenden Ringspalt wird ein Ring aus Filtrierpapier eingesetzt. Durch einen Ringkanal kann nun destilliertes Wasser in das Filtrierpapier gepumpt werden. **Tabelle 6-4** zeigt die Ergebnisse der Korrosionsprüfung.

**Tabelle 6-4** Ergebnisse der Korrosionsprüfung aus der Avestazellenuntersuchung der Schmiedestangen

	Stromdichte	1	2	3	4	5	6
<b>Block 0</b>	10 <sup>-5</sup> A/cm <sup>2</sup>	259	322	602	212	324	230
	10 <sup>-4</sup> A/cm <sup>2</sup>	339	505	605	539	425	459
<b>Block 20</b>	10 <sup>-5</sup> A/cm <sup>2</sup>	277	13	160	125	173	63
	10 <sup>-4</sup> A/cm <sup>2</sup>	509	113	301	198	335	220
<b>Block 40</b>	10 <sup>-5</sup> A/cm <sup>2</sup>	-5	264	231	239	294	306
	10 <sup>-4</sup> A/cm <sup>2</sup>	122	522	256	504	384	576

**Diagramm 6-4** zeigt die graphische Darstellung der Werte aus **Tabelle 6-4**. Das kritische Lochfraßpotential des Werkstoffes P556 aus konventioneller Produktion liegt im gegebenen Medium bei ca. 500mV. Die ermittelten Werte liegen für alle drei Legierungsvarianten deutlich darunter. Außerdem zeigt sich eine deutliche Schwankung der Messwerte.

Die als rote Punkte dargestellten Werte entsprechen der Stromdichte bei 10<sup>-4</sup> A/cm<sup>2</sup> und somit dem Lochfraßpotential.



**Diagramm 6-4** Graphische Darstellung der Korrosionsprüfung aus der Avestazellenuntersuchung der Schmiedestangen. Die als rote Punkte dargestellten Werte entsprechen der Stromdichte bei  $10^{-4} \text{ A/cm}^2$ .

Die starken Schwankungen der Messwerte können auf mehrere Ursachen zurück zu führen sein:

- Unsicherheiten durch die Versuchsdurchführung
- Erleichterter Korrosionsangriff durch einen für kleintechnisch hergestellte Proben üblichen geringen Reinheitsgrad
- Vorhandensein von Poren die sich durch das Schmieden der Blöcke nicht geschlossen haben

Eliminiert man die extremen Abweichungen aus der Betrachtung, weisen Block 0 und Block 40 eine ungefähr ähnliche Widerstandsfähigkeit gegen Lochfraß auf. Die Werte aus Block 20 sind deutlich geringer. Dies könnte auf das Vorhandensein der  $\text{Cr}_2\text{N}$ -Ausscheidungen zurück zu führen sein. Durch die Bildung dieser Nitride kann es örtlich zu einer Absenkung des Chromgehaltes kommen und damit zu einem erleichterten Korrosionsangriff.

## 6.6 Schlussfolgerung

Die Zugabe von Bor zeigte im Schmiedegefüge keinen erheblichen Einfluss auf die Korngröße. Das Auftreten der Ausscheidungen in Stab mit 20 ppm Bor dürfte auf die leicht niedrigere Schmiedetemperatur im letzten Schmiedeschritt zurückzuführen sein.

Auf die mechanischen Kennwerte im Zugversuch hat die Zugabe von Bor keinen signifikanten Einfluss. Ob es sich bei den leicht niedrigeren Werten der Proben mit 40 ppm Bor im Kerbschlagversuch um eine tatsächliche Verschlechterung des Verhaltens handelt oder nur die geringe Anzahl an getesteten Proben diesen Schluss nahe legt, müsste in einer umfassenderen Versuchsreihe belegt werden.

Niedrige kritische Lochfraßpotentiale sind vermutlich die Folge des schlechten Reinheitsgrades sowie dem Auftreten von  $\text{Cr}_2\text{N}$  in Block 20.

Im nächsten Schritt, den Gleeblestauchversuchen, wurde das Rekristallisationsverhalten bei verschiedenen Stauchtemperaturen untersucht. Durch die Umformung entstehen Versetzungen und Leerstellen, wie in **Kapitel 2.6** beschrieben. Bor kann in Verbindung mit diesen Leerstellen durch das Material zu den Korngrenzen segregieren. Weiters kann die eventuell durch Bor verursachte, Oberflächenbrüchigkeit in den Gleeblestauchversuchen abgeschätzt werden.

## 6.7 Gleeble Stauchversuche

Die Stauchversuche dieser Arbeit wurden an der Gleeble 3800 von Dynamic Systems durchgeführt. Es handelt sich hierbei um ein servohydraulisches Umformaggregat bestehend aus einer Grundeinheit und verschiedener ankoppelbarer Module wie das Standardmodul für Zug- und Druckversuche, das MaxStrain Modul für multiaxiale Verformung und dem Hydra Wedge Modul für ein und mehrstufige Stauchversuche. [30]

Das Besondere der Gleeble Stauchversuche ist, dass es zu einer separaten Steuerung der Temperaturverläufe und Verformungsvorgänge kommt. Die Erwärmung der Proben basiert auf dem Prinzip der Konduktion. Über den Ohm'schen Widerstand der Probe wird die eingebrachte elektrische Energie in Wärme umgewandelt. [31]

Zur Messung der Temperaturen werden Thermoelemente aus Platin/Platin-Rhodium verwendet. Diese Thermodrähte haben einen Messbereich zwischen  $0^\circ\text{C}$  und  $1450^\circ\text{C}$ . [30]

Die beweglichen Elemente, Servoventil, Arbeitszylinder und Querhaupt, können über drei physikalische Größen gesteuert werden. Über den Kolbenhub und somit über den zurückgelegten Weg des Arbeitszylinders, über die an der Probe angelegte Kraft und über die Dehnungsänderung pro Zeiteinheit an der Probe. [30]

Für den in dieser Arbeit verwendeten Stauchversuch ist eine konstante Dehnrate vorausgesetzt. Somit erfolgt die Umformung Weg gesteuert. Dabei verwendet man den Weg als Regelgröße und den Kolbenhub als Stellgröße.

## 6.8 Herstellung und Probenentnahme

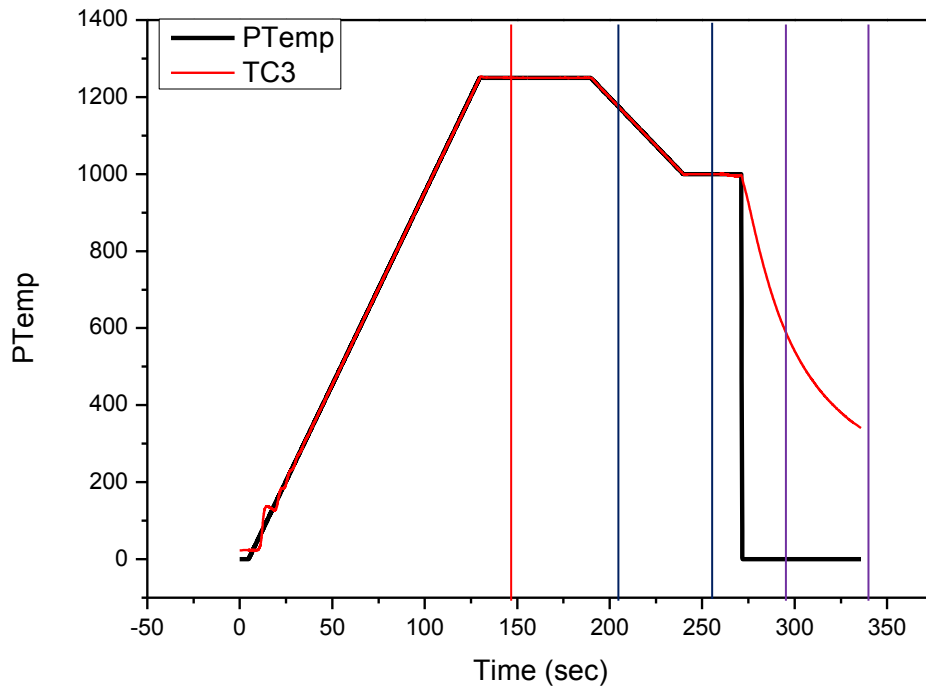
Die Gleeble Stauchversuchproben wurden aus den geschmiedeten Stangen entnommen. Dafür wurde der Stangenquerschnitt geviertelt und aus jeweils einem Viertel eine Proben auf Maß gedreht.

## 6.9 Ergebnisse der Stauchversuche

In **Abbildung 6-13** ist schematisch eine Warmstauchkurve aus den Gleebleversuchen dargestellt. Die schwarze PTEMP Kurve ist dabei der programmierte Temperaturverlauf, während die rote TC3 Kurve den tatsächlichen Temperaturverlauf wiedergibt.

In etwa 130 Sekunden, markiert durch die rote Linie, wird die Probe von Raumtemperatur auf 1250°C erwärmt. Die Aufheizrate beträgt ca. 10°C/s.

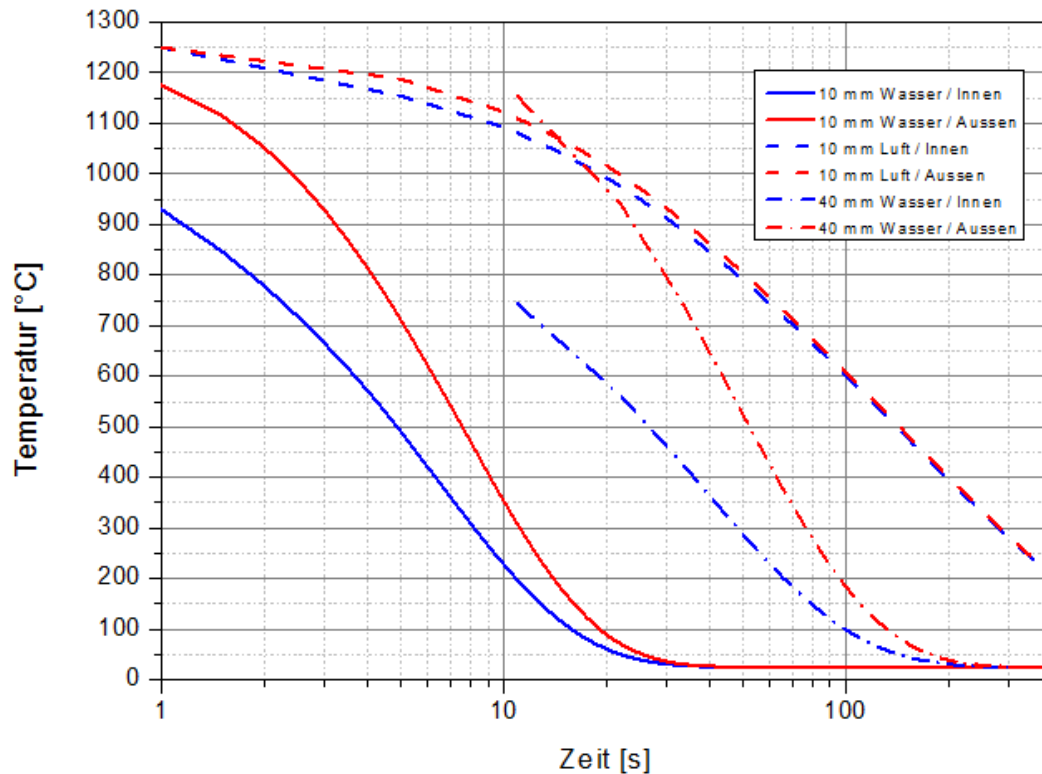
Die Probe wurden anschließend 60 Sekunden auf 1250°C gehalten. Im blau markierten Bereich wird die Probe auf die vorgegebene Stauchtemperatur abgekühlt, in diesem Beispiel befindet sich diese bei 1000°C. Anschließend an den Stauchvorgang wird die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt.



**Abbildung 6-13** Beispiel des Zeit-Temperaturverlaufes der Gleeble-Warmstauchversuche

Lila markiert ist der Bereich für die Ermittlung der Abkühlgeschwindigkeit zwischen 800 und 400°C. In diesem Temperaturintervall ist an der Gleeble eine Kühlrate von 14 K/Sek mit Luft als Kühlmedium realisierbar.

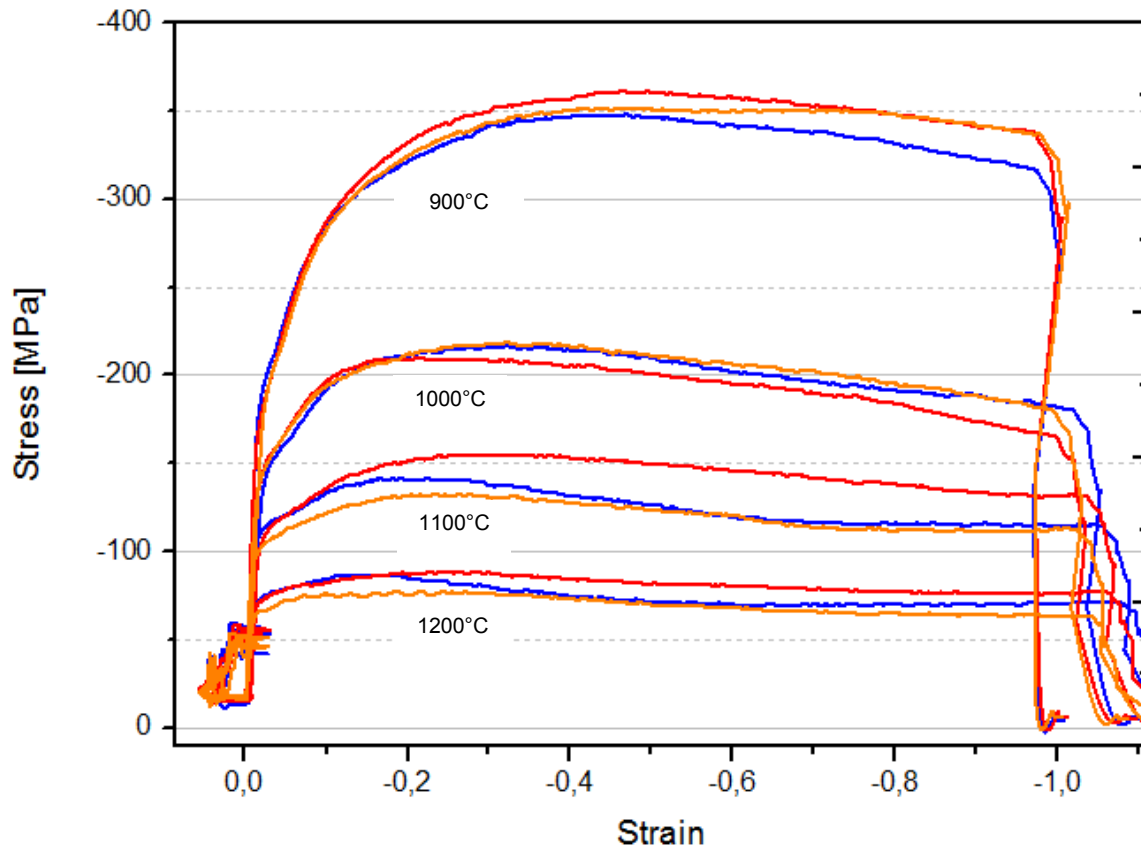
In **Abbildung 6-14** wurden verschiedene Kühlmethoden simuliert und auf unterschiedliche Dimensionen der Proben berechnet, um das Auftreten von Cr<sub>2</sub>N-Ausscheidungen abzuschätzen.



**Abbildung 6-14** Simulierte Abkühlraten der Stauchproben (10mm Durchmesser) und der Schmiedestäbe nach dem letzten Stich (40mm Durchmesser)

Für den rot eingerahmten Bereich wurden zwischen 800° und 400°C die Abkühlgeschwindigkeiten bestimmt. Für eine Abschreckung durch Wasser, im Diagramm dargestellt durch die durchgehende rote und blaue Linie sowie die strichpunktierte blaue und rote Linie, werden bei einem Durchmesser von 10 (Gleeblestauchproben) bzw. 40 mm (Schmiedestab) Werte zwischen 47 und 88 K/Sek erreicht. Eine Abkühlung an Luft, dargestellt durch die strichlierte rote und blaue Linie, erreicht Werte von nur 2,5 bis 5 K/Sek, für eine Probe mit 10 mm Durchmesser.





**Abbildung 6-15** Spannungs-Dehnungsdiagramme aller Stauchproben, rot P556 ohne Bor, orange P556 mit 20 ppm Bor, blau P556 mit 40 ppm Bor

Die in **Abbildung 6-15** dargestellten Kurven zeigen den Spannungs-Dehnungsverlauf während des Stauchvorgangs.

In der Farbgebung sind die Proben ohne Bor rot, die Proben mit 20 ppm Bor orange und die Proben mit 40 ppm Bor blau in der Bildübersicht dargestellt.

Mit zunehmender Stauchtemperatur sinkt erwartungsgemäß die benötigte Umformspannung. Insbesondere bei hohen Temperaturen kann in den Bor-legierten Proben auf stärkere Erholung und Rekristallisation geschlossen werden. Dies ist ersichtlich durch das Absinken der Spannung bei einer wahren Dehnung von ca. -0,2%. Dieser Abfall fällt bei der Variante ohne Bor tendenziell geringer aus.

## 6.10 Gefügecharakterisierung der Gleeblestauchversuche

Bor verringert, durch erhöhte Ausscheidungsneigung, in vielen Fällen die Umformbarkeit. Daher wurden die Oberflächen der Stauchproben am Stereomikroskop auf Rissigkeit untersucht. Hierbei ergibt sich keine klare Korrelation mit dem Borgehalt.

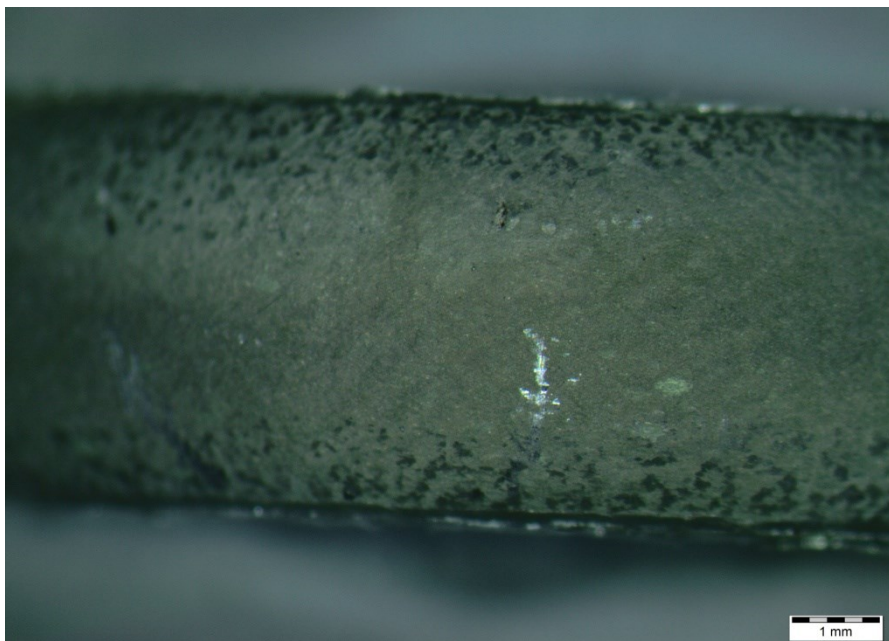
Als rissig werden Proben bereits beurteilt, wenn Oberflächenschäden wie in **Abbildung 6-17** auftreten.

**Tabelle 6-5** zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchung. Es wurde keine Korrelation zwischen verminderter Umformbarkeit (Rissigkeit) und Borgehalt gefunden.

**Tabelle 6-5** Beurteilung der Oberflächenrissigkeit der Gleeblestauchversuche

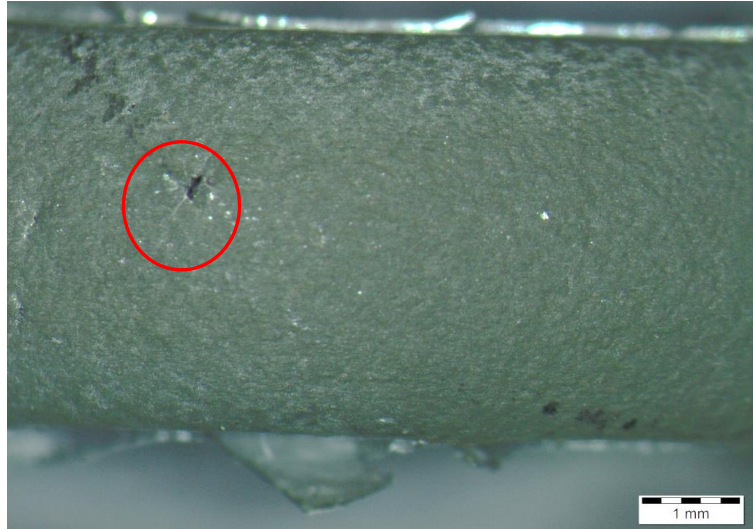
Stauchtemperatur	B0	B20	B40
900 °C	Nicht rissig	Nicht rissig	Nicht rissig
1000 °C	Rissig	Rissig	Rissig
1100 °C	Nicht rissig	Rissig	Rissig
1200 °C	Rissig	Nicht rissig	Rissig

**Abbildung 6-16** zeigt beispielhaft die unbeschädigte Oberfläche der bei 900°C umgeformten Probe mit 40 ppm Bor. Die glänzende Fläche ist keine Oberflächenschädigung des Materials.



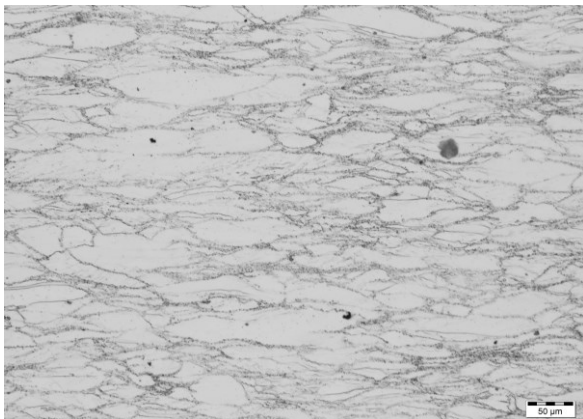
**Abbildung 6-16** P556 mit 40 ppm B bei 900°C umgeformt, keine Oberflächenschädigung

Ein Beispiel einer rissbehafteten Oberfläche ist in **Abbildung 6-17** dargestellt. Es zeigt eine leichte Schädigung der Oberfläche an einer Probe aus dem Stab mit 40 ppm Bor. Die Probe wurde bei 1100°C für 10 min gehalten und dann gestaucht.

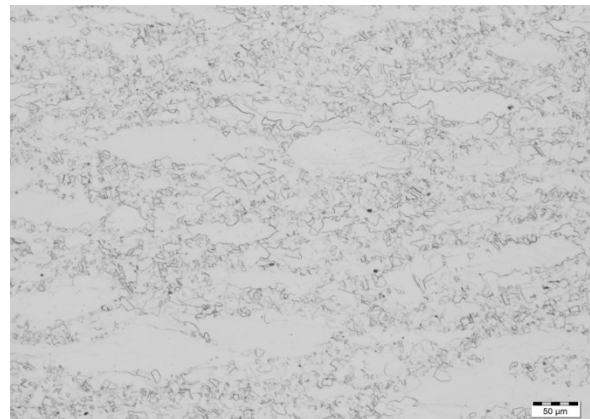


**Abbildung 6-17** P556 mit 40 ppm B bei 1100°C umgeformt, geringe Oberflächenschädigung

**Abbildung 6-18** zeigt das Gefüge einer Gleebleprobe aus dem Block 0 bei 900°C umgeformt. Das Gefüge ist stark verformt und die Körner zeigen einen schmalen fein rekristallisierten Saum am Rand.



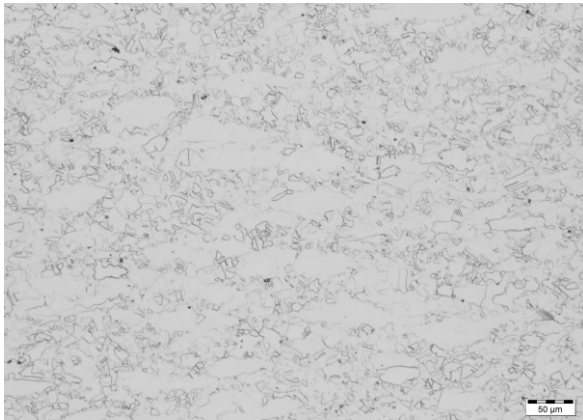
**Abbildung 6-18** P556 mit 0 ppm B bei 900 Grad umgeformt, 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe



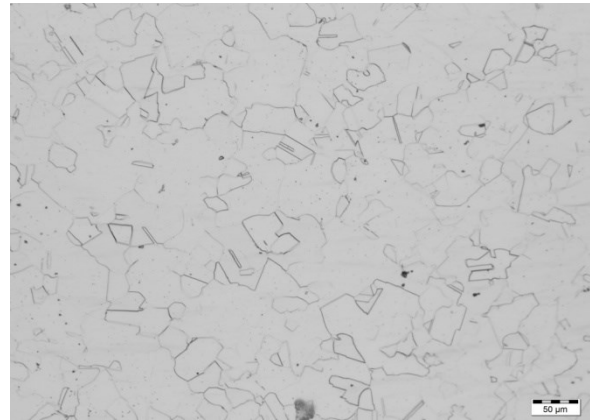
**Abbildung 6-19** P556 mit 0 ppm B bei 1000 Grad umgeformt, 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe

Bei 1000°C, **Abbildung 6-19**, ist die Rekristallisation bereits weiter fortgeschritten. Bei 1100°C, in **Abbildung 6-20**, beläuft sich der rekristallisierte Anteil auf ca. 75% des Gefüges und bei 1200°C, **Abbildung 6-21**, sieht man ein vollkommen

rekristallisiertes, homogenes Gefüge. Dieser Trend des steigenden rekristallisierten Anteils bei zunehmender Temperatur wird in **Tabelle 6-6** ersichtlich.



**Abbildung 6-20** P556 mit 0 ppm bei umgeformt bei 1100°C, 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe

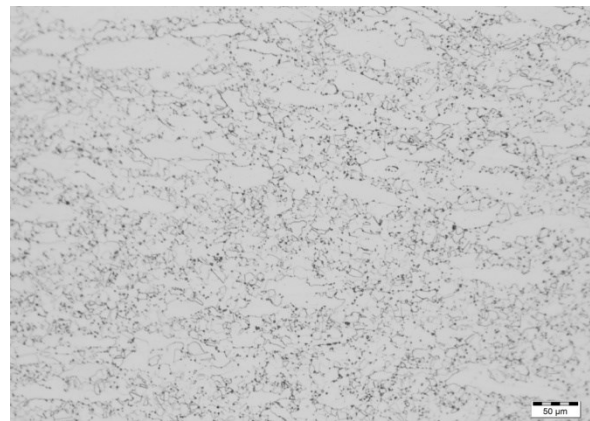


**Abbildung 6-21** P556 mit 0 ppm bei umgeformt bei 1200°C, 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe

Die **Abbildungen 6-22 bis 6-25** zeigen das Verhalten des umgeformten P556 mit 20 ppm bei 900°-1200°C. Wie bereits beim Bor-freien P556 bei 900°C zeigt sich auch hier ein stark verformtes, kaum rekristallisiertes Gefüge. Dieses geht bei 1000°C Umformtemperatur, **Abbildung 6-23**, in ein stark rekristallisiertes Gefüge über.



**Abbildung 6-22** P556 mit 20 ppm bei 900°C umgeformt 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe

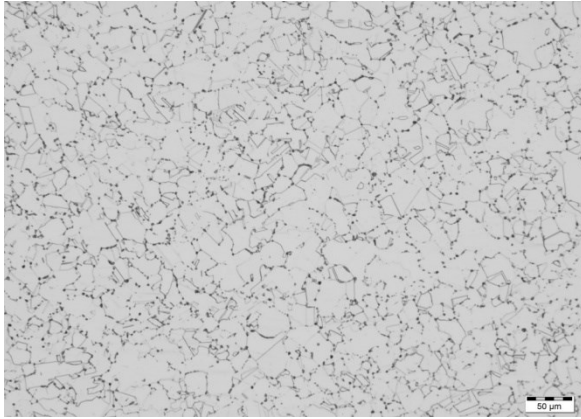


**Abbildung 6-23** P556 mit 20 ppm bei 1000°C umgeformt 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe

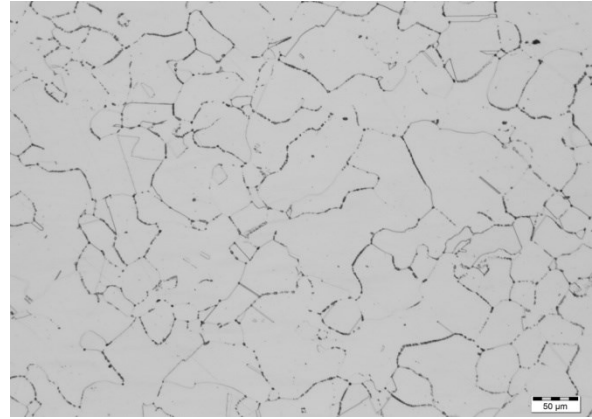
Im Gegensatz zu den Bor-freien Proben ist bereits bei 1100°C ein beinahe vollständig rekristallisiertes Gefüge zu beobachten, **Abbildung 6-24**. In **Abbildung 6-25** (1200°C) zeigt sich ein vollkommen rekristallisiertes Gefüge, allerdings mit wesentlich größeren Körnern im Vergleich zur Umformtemperatur von 1100°C.

Ein gravierender Unterschied der mit 20 ppm Bor legierten zu den borfreien Proben ist die starke Belegung der Korngrenzen mit Ausscheidungen. Diese sind nicht nur

auf den Randbereich der Proben beschränkt, sondern zeigen sich auch stark ausgeprägt im Zentrumsbereich der Stauchproben. In nachfolgenden Versuchen wurde festgestellt, dass die Abkühlrate zu gering gewählt wurde und die Ausscheidungen sich daher vermutlich erst nach dem Umformschritt bildeten.

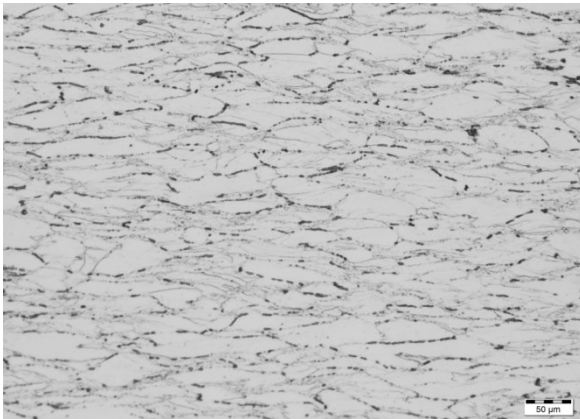


**Abbildung 6-24** P556 mit 20 ppm bei 1100°C umgeformt 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe

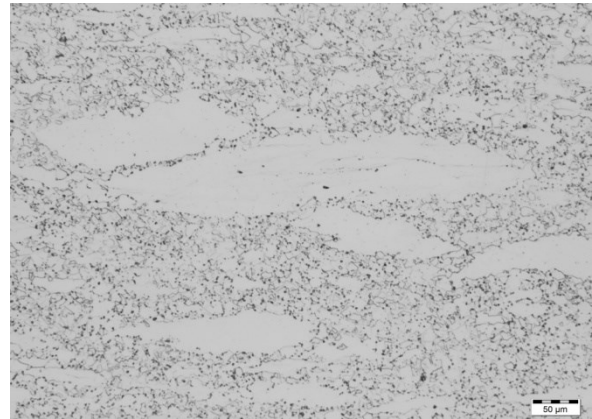


**Abbildung 6-25** P556 mit 20 ppm bei 1200°C umgeformt 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe

Das Rekristallisationsverhalten für die Proben mit 40 ppm Bor, dargestellt in den **Abbildung 6-26** bis **Abbildung 6-29**, ist sehr ähnlich jenem der Probe mit 20 ppm Bor.

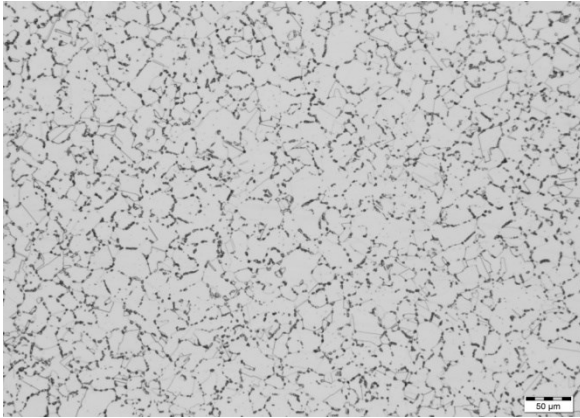


**Abbildung 6-26** P556 mit 40 ppm Bor bei 900°C umgeformt 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe

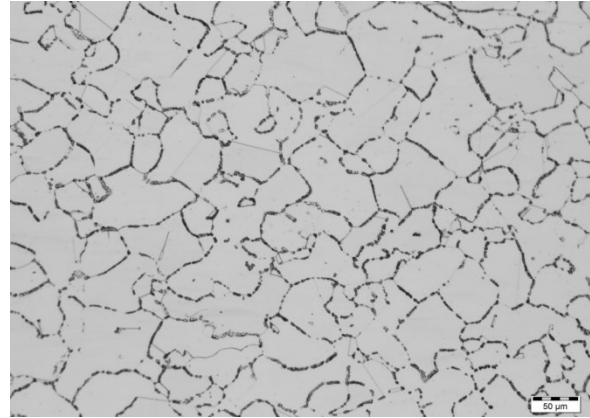


**Abbildung 6-27** P556 mit 40 ppm Bor bei 1000°C umgeformt 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe

Wieder deutlich erkennbar die  $\text{Cr}_2\text{N}$ -Ausscheidungen an den Korngrenzen, die im Vergleich zu den Proben mit 20 ppm Bor stärker auftreten.

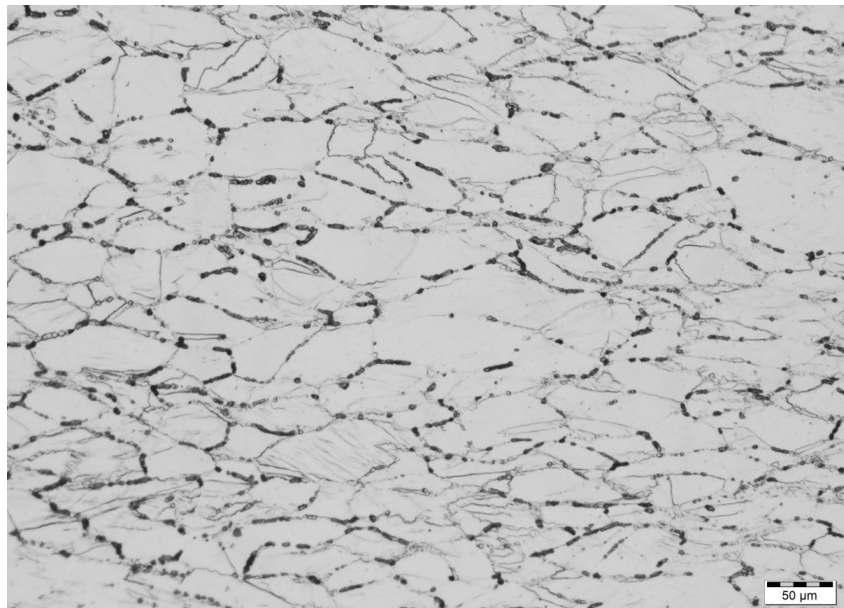


**Abbildung 6-28** P556 mit 40 ppm Bor bei 1100°C umgeformt 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe



**Abbildung 6-29** P556 mit 40 ppm Bor bei 1200°C umgeformt 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe

Diese Ausscheidungen sind, repräsentativ für alle mit Bor legierten Proben in **Abbildung 6-30** vergrößert zu sehen. Zwillingskorngrenzen wurden nicht von den Ausscheidungen angegriffen.



**Abbildung 6-30** P556 mit 40 ppm Bor bei 900°C umgeformt, 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Gleeblestauchprobe

## 6.11 Schlussfolgerung

Sowohl die Stauchkurven als auch die Gefügeuntersuchungen der gestauchten Proben deuten für die borlegierten Proben auf ein leicht beschleunigtes Rekristallisationsverhalten hin.

Ein großer Einfluss wurde auf die Ausscheidungsneigung festgestellt. Alle mit Bor legierten Proben sind an den Korngrenzen mit Ausscheidungen belegt, während die

Proben ohne Bor keine zeigen. Es wurde mit Einzelversuchen nachgewiesen, dass diese Ausscheidungen jedoch aufgrund der zu geringen Abkühlgeschwindigkeit entstanden sind.

## 6.12 Korngrößenbestimmung der Gleeblestauchproben nach ASTM E112

Die Lage der Messpunkte für die Korngrößenbestimmung, auf den Gleebleproben, ist in **Abbildung 6-31** schematisch dargestellt, die Kürzel „R1“ und „R2“ stehen dabei für die Randbereiche der Probe, während das Kürzel „Z“ für den Zentrumsbereich steht. Um die Auswirkungen der Umformung über den gesamten Querschnitt feststellen zu können wurden pro Probe drei Stellen vermessen.



**Abbildung 6-31** Schematische Darstellung einer Gleebleprobe, zur Verdeutlichung der für die Korngrößenbestimmung vorgesehen Stellen

**Tabelle 6-6** zeigt die Korngrößen der aus dem Block B0 entnommenen Proben nach verschiedenen Umformtemperaturen. Die bimodale Korngröße, die bei allen Stauchproben bis zu einer Umformtemperatur von 1100°C detektiert wurde, weist auf den Fortschritt der Rekristallisation hin.

**Tabelle 6-6** Korngrößen und prozentuale Verteilung von P556 Gleeblestauchproben mit 0 ppm Bor

Umform- temperatur	900 °C	900 °C	1000°C	1000°C	1100°C	1100°C	1200°C	1200°C
<b>R1</b>	12	30%	12	30%	12	40%	5,5	100%
	5,5	70%	5	70%	6	60%		
<b>Zentrum</b>	12	50%	12	50%	11	90%	6,5	100%
	6	50%	4	50%	2,5	10%		
<b>R2</b>	6	100%	12	80%	12	90%	5,5	100%
			6	20%	6	10%		

Bei 1200°C ist das Gefüge vollständig rekristallisiert und es stellt sich eine Korngröße von ASTM 6-5,5 ein.

**Tabelle 6-7** Korngrößen und prozentuale Verteilung von P556 Gleeblestauchproben mit 20 ppm Bor

Umform- temperatur	900 °C	900 °C	1000°C	1000°C	1100°C	1100°C	1200°C	1200°C
R1	6	100%	11	90%	8	100%	4	100%
			6	10%				
Zentrum	12	50%	10	90%	8	90%	5	100%
	6	50%	6	10%	3	10%		
R2	5,5	100%	11	20%	8	30%	4	100%
			5,5	80%	5	70%		

**Tabelle 6-7** zeigt die Korngrößen der umgeformten Proben aus dem Block mit 20 ppm Bor. Im Gegensatz zu den Proben ohne Bor, zeigt sich hier folgendes Bild: Die Rekristallisation startet tendenziell erst bei höherer Temperatur (1000°C). Bei 1100°C Umformtemperatur ist sie allerdings im Vergleich zu den Proben ohne Bor wesentlich weiter fortgeschritten. Wie bei den Proben ohne Bor stellt sich auch bei 20 ppm Bor und 1200°C Umformtemperatur ein homogenes, vollständig rekristallisiertes Gefüge mit einer ASTM Korngröße von 4-5 ein.

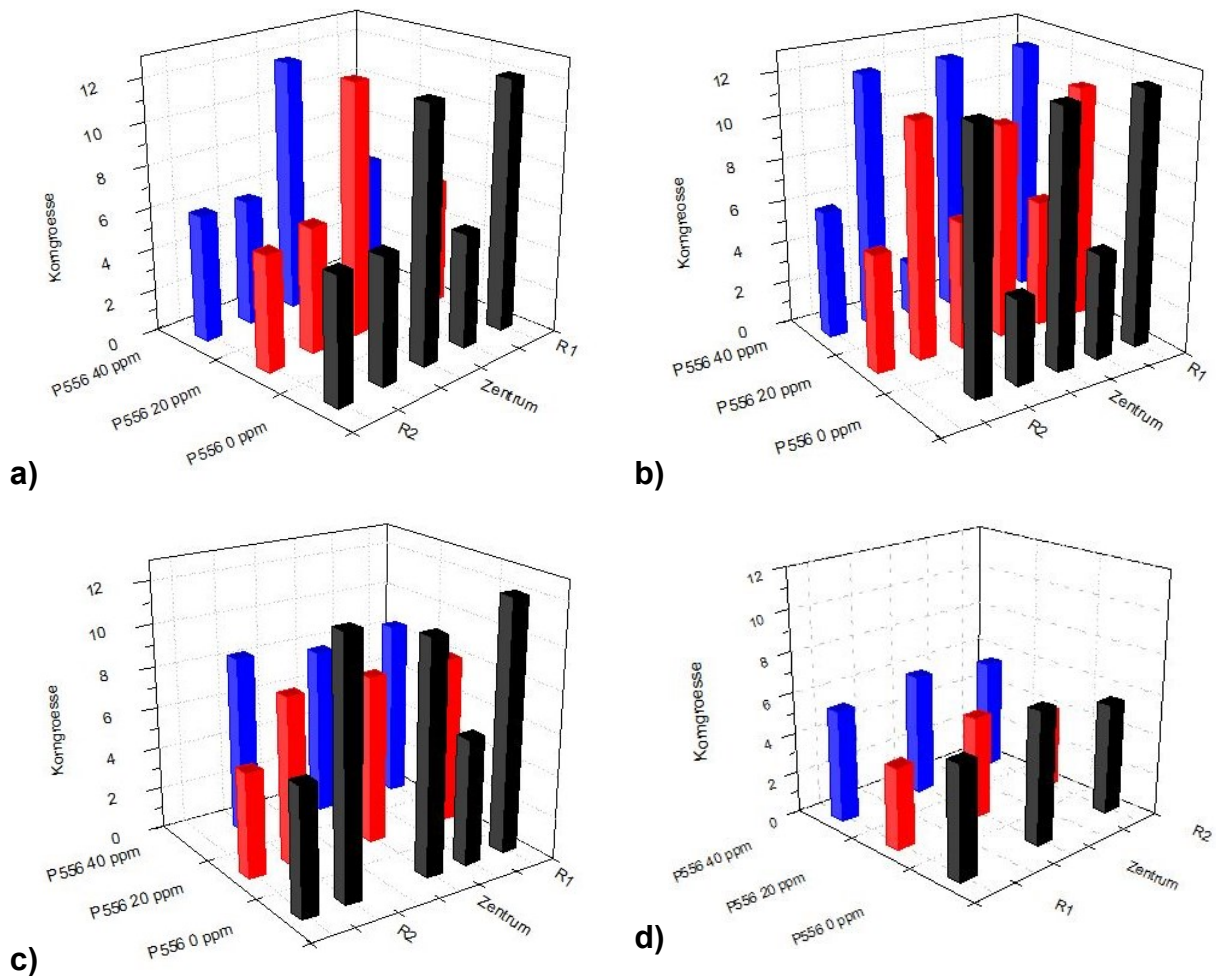
Diese Beobachtung wiederholt sich ebenfalls bei den Stauchproben mit 40 ppm Bor. Allerdings ist die sich bei 1200°C, im vollständig rekristallisierten Gefüge, einstellende ASTM Korngröße größer, nämlich 5,5-6 (**Tabelle 6-8**).

**Tabelle 6-8** Korngrößen und prozentuale Verteilung von P556 Gleeblestauchproben mit 40 ppm Bor

Umform- temperatur	900 °C	900 °C	1000°C	1000°C	1100°C	1100°C	1200°C	1200°C
R1	6	100%	12	20%	8,5	100%	5,5	100%
			6	80%				
Zentrum	12	50%	12	70%	8	90%	6	100%
	6	50%	2,50	30%	4,5	10%		
R2	6	100%	12	50%	8,5	100%	5,5	100%
			6	50%				

Die graphische Darstellung der Korngrößenverteilung ist in **Diagramm 6-5** zu sehen. Im **Diagramm 6-5 a** ist die Korngrößenverteilung bei 900°C, in **Diagramm 6-5 b** das teilweise rekristallisierte Gefüge bei 1000°C graphisch dargestellt. Im **Diagramm 6-5 c** erkennt man das deutlich stärker rekristallisierte Gefüge der Bor-legierten Proben bei 1100°C und in **Diagramm 6-5 d** sind die vollständig rekristallisierten Korngrößen der bei 1200°C umgeformten Proben dargestellt.





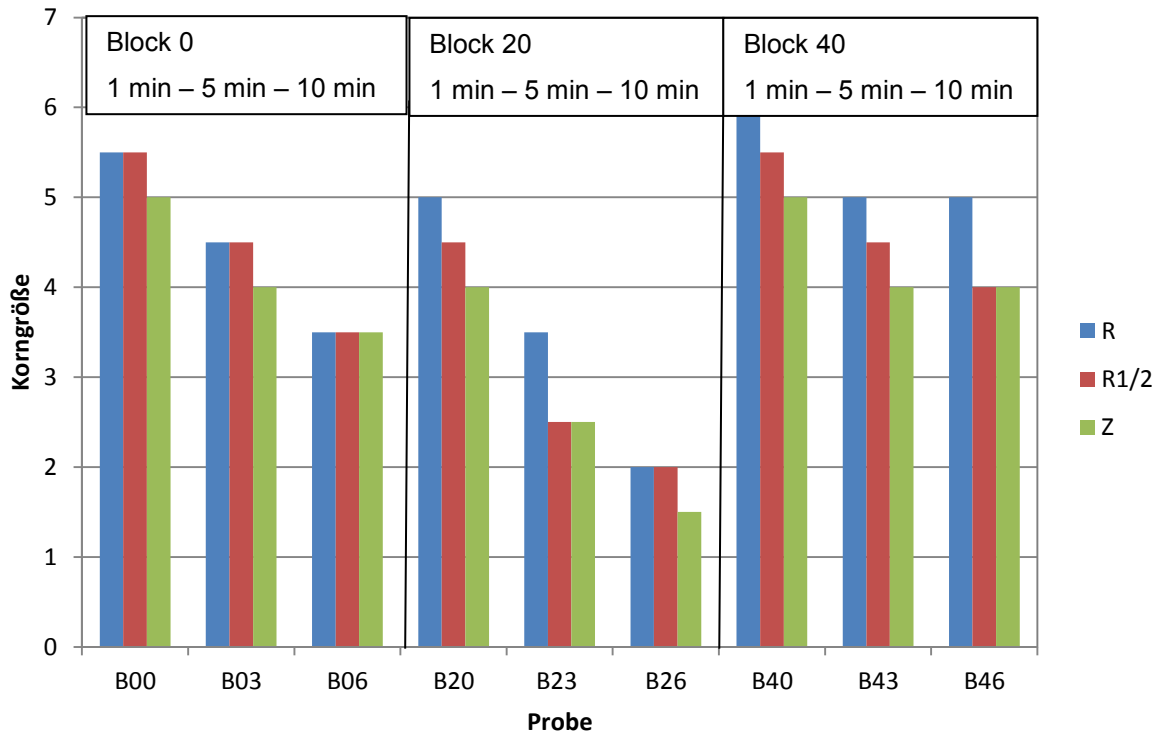
**Diagramm 6-5** a) Korngrößenverteilung der bei 900°C umgeformten Gleeblestauchproben b) Korngrößenverteilung der bei 1000°C umgeformten Gleeblestauchproben c) Korngrößenverteilung der bei 1100°C umgeformten Gleeblestauchproben d) Korngrößenverteilung der bei 1200°C umgeformten Gleeblestauchproben

### 6.12.1 Einfluss von Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit auf die Mikrostruktur und das Ausscheidungsverhalten der Gleeblestauchproben

Um den Einfluss der Haltezeit, während der Wärmebehandlung ohne Stauchvorgang, auf die Korngrößen festzustellen, wurden je drei Proben pro Legierungsvariante bei 1250°C für je ein, fünf und zehn Minuten auf Zieltemperatur gehalten. Die Haltezeit bei den Stauchversuchen lag bei 1250°C und 60 Sekunden.

Weiters sollte aufgrund der bei den Stauchversuchen festgestellten Ausscheidungen an den Korngrenzen der Einfluss des Aufheiz- und Abkühlvorganges bestimmt werden. Damit sollte herausgefunden werden, ob Ausscheidungen während dem Aufheizen und Abkühlen oder während der Umformung entstehen.

Im **Diagramm 6-6** ist die erhaltene Korngröße graphisch dargestellt.



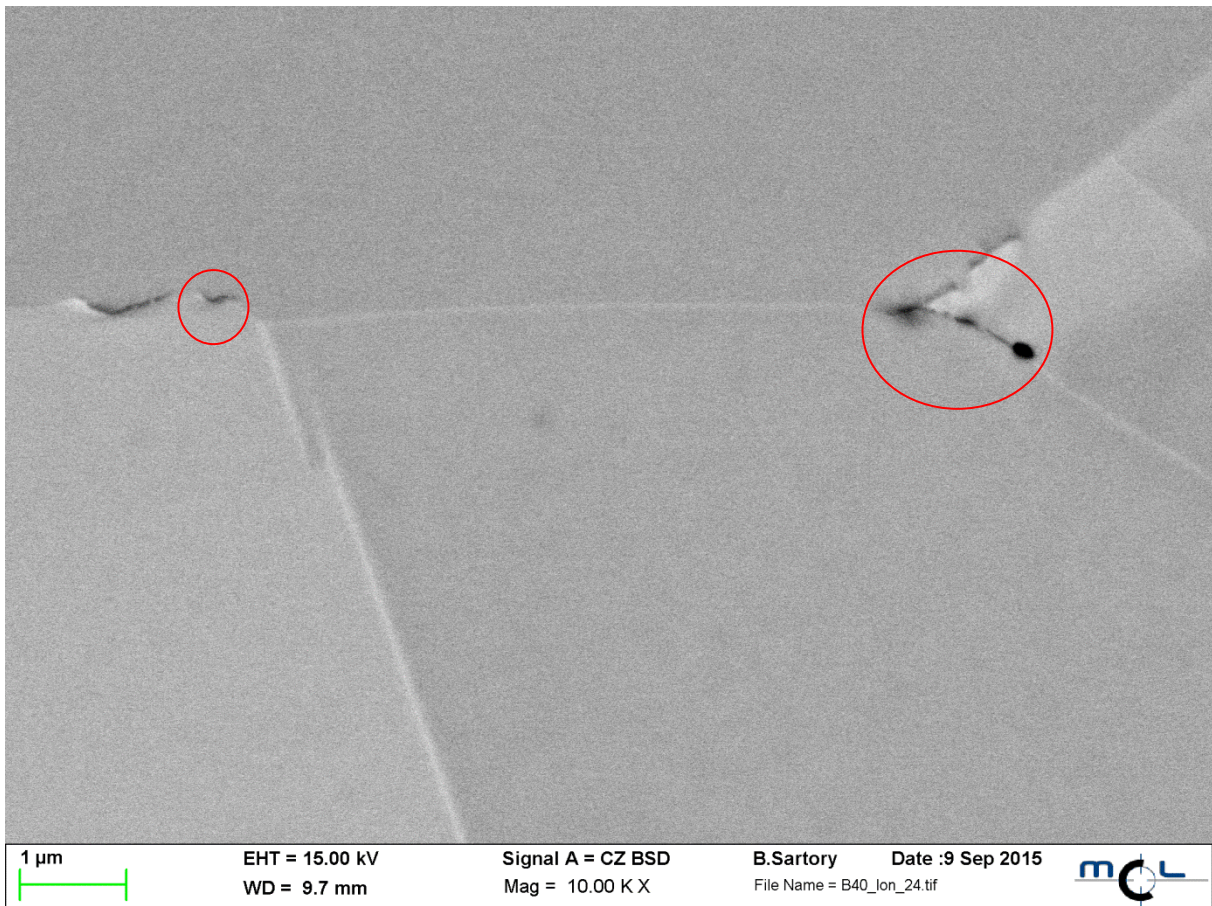
**Diagramm 6-6** Ergebnisse der Korngrößenbestimmung nach Wärmebehandlung an Gleeble 3800

Die durchschnittliche Korngröße wächst von Block 0 von ASTM 5 auf 3,5. In Block 20 von ca. 4,5 auf 2 und in Block 40 von 5,5 auf 4,5. Eine Korrelation mit dem Borgehalt ist nicht möglich. Die Korngrößenwerte bei 1 min Haltezeit können als Ausgangskorngröße für den darauffolgenden Verformungsschritt angenommen werden.

Es zeigt sich hierbei eine massive Ausscheidungsbelegung in allen mit Bor legierten Proben.

Damit konnte festgestellt werden, dass sich die Ausscheidungen bereits während der Aufheiz- bzw. Abkühlphasen bilden und nicht erst während der Umformung.

Obwohl mittels Oxalsäureätzung eine massive Korngrenzenbelegung der Stauchproben festgestellt wurde, konnte diese im konventionellen REM (Wolframkathode) nicht beobachtet werden. Aus diesem Grund wurden drei Proben am hochauflösenden Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop untersucht. Zum Erreichen eines optimalen Kontrasts wurden die zu untersuchenden Oberflächen mittels Ionenstrahl (FIB) geätzt. Es wurden die Proben P556 mit 20 ppm Bor und einer Haltezeit von 10 min sowie die Proben P556 mit 40 ppm Bor und den Haltezeiten 5 und 10 min untersucht.



**Abbildung 6-32** Detailaufnahme Probe P556 mit 40 ppm Bor und 10 min Haltezeit bei 1200°C, Ionen geätzt

## 7 Zeit-Temperatur-Ausscheidungsverhalten der Schmiedestabproben am Dilatometer

Im Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramm (ZTA) sollen die Grenzbedingungen für die Bildung von Ausscheidungen an den Korngrenzen eruiert werden. Der Einfluss von Bor auf die Ausscheidungsneigung soll dargestellt werden.

Für den Ausgangspunkt der Diagramme wurde je eine Probe von P556 ohne Bor und eine von P556 mit 20 ppm Bor bei einer Temperatur von 850°C für eins, zwei, fünf und zehn min gehalten und anschließend mit Argon abgeschreckt.

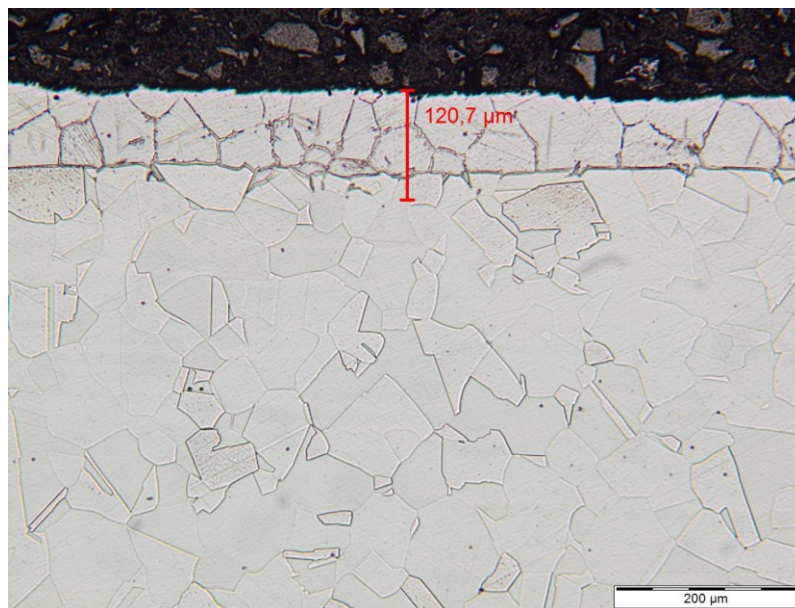
### 7.1 Herstellung und Probenentnahme der Dilatometer Wärmebehandlungsproben

Die Proben für die Festlegung des ZTA-Diagrammes wurden aus den Schmiedestäben, auf Höhe des halben Radius, funkenerodiert und hohlgebohrt. Der Durchmesser der Proben beträgt 4 mm, bei einer Länge von 2 cm.

Die kleinen Abmessungen der Proben und der hohle Querschnitt sollen eine rasche und gleichmäßige Abkühlrate der gesamten Probe ermöglichen.

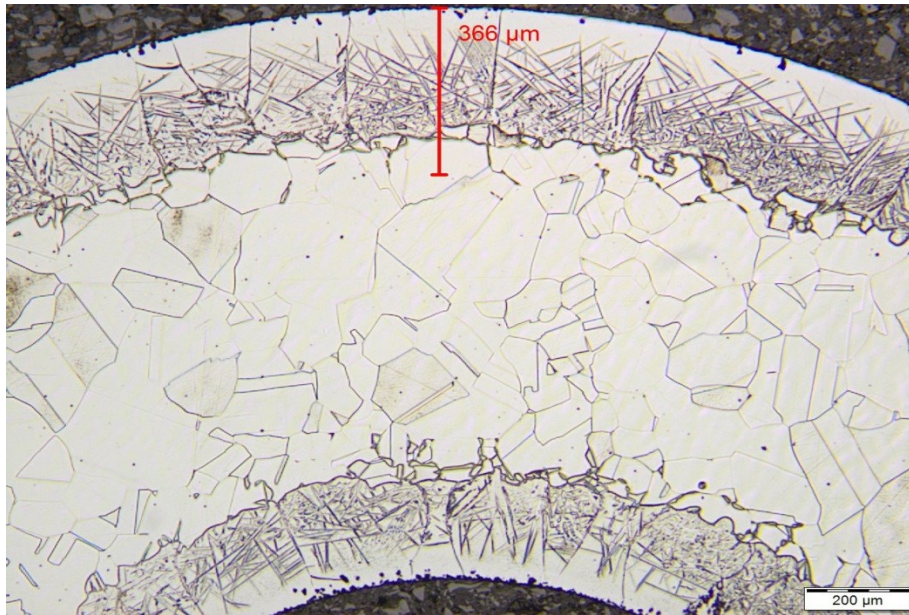
## 7.2 Vorversuche für die Wärmebehandlungsversuche

Ziel der Vorversuche am Dilatometer ist es, die passende Atmosphäre zur Versuchsdurchführung im Dilatometer zu eruiieren. Es soll einerseits einer zu starken Verzunderung entgegenwirkt werden, andererseits dem Effundieren von Elementen im Vakuum, insbesondere von Stickstoff und Mangan, vorgebeugt werden. Letzteres führt zu einer ferritischen Umwandlung des Bereiches knapp unter der Probenoberfläche. Es wurden Versuche unter Vakuum und unter Schutzgas, Argon, durchgeführt. Die Aufheizrate für die unten angeführten Versuche beträgt 30 K/sek und alle Proben wurden mit der höchst möglichen Geschwindigkeit abgeschreckt. Im Falle der Haltetemperatur von 1250°C dauerte das Abkühlen auf Raumtemperatur ca. 6 Sekunden, dies entspricht in etwa 200 K/sek. Das Entstehen von Ausscheidungen ist aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeiten nicht zu erwarten.



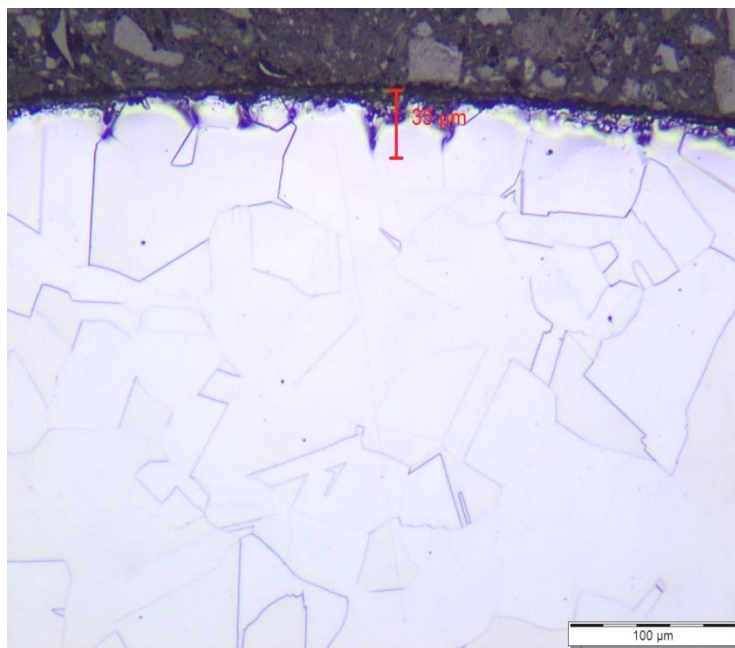
**Abbildung 7-1** Übersichtsbild Dilatometer P556 mit 20 ppm Bor bei 1250°C für 60 Sek in Vakuum 100x Vergrößerung. Am oberen Rand ist ein ca. 120 µm breiter vermutlich ferritischer Bereich ersichtlich

**Abbildung 7-1** zeigt eine Probe aus der B20 Stange, die im Vakuum 60 Sekunden lang bei 1250°C wärmebehandelt wurde. Am oberen Rand ist ein ca. 120 µm breiter vermutlich ferritischer Bereich ersichtlich.



**Abbildung 7-2** Dilatometer P556 mit 20 ppm Bor bei 1250°C für 10 min unter Vakuum 50x Vergrößerung, ferritischer Bereich mit Widmannstätten Gefüge am Rand

**Abbildung 7-2** zeigt den gesamten Querschnitt der B20 Probe die bei 1250°C für zehn Minuten unter Vakuum wärmebehandelt wurde. Am oberen und unteren Rand der Probe zeigt sich ein ca. 360 μm breiter ferritischer Bereich. Dieser ferritische Bereich zeigt ein Widmannstätten-Gefüge.



**Abbildung 7-3** Dilatometer P556 mit 20 ppm Bor 1100°C in Argon für 30 min

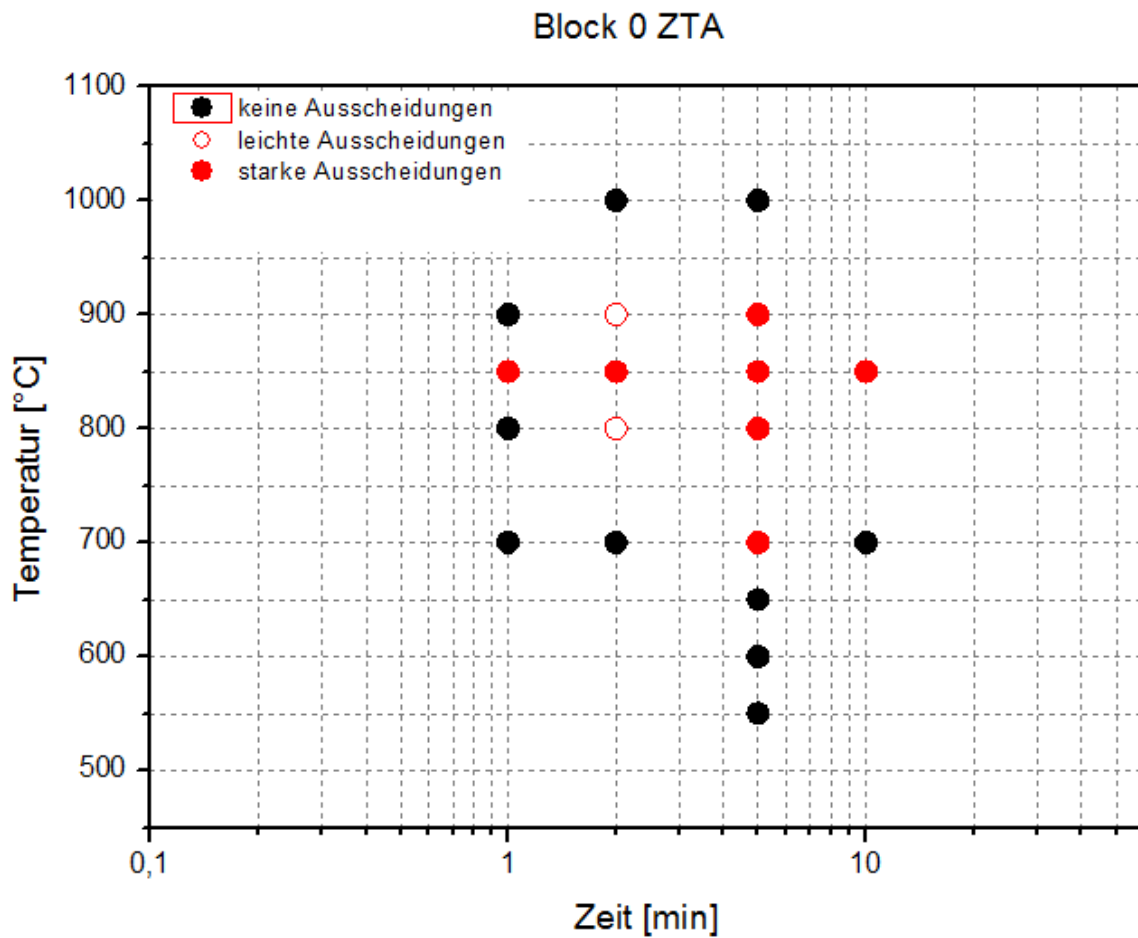
Die Probe in **Abbildung 7-3** zeigt einen minimal beeinflussten Randbereich. Durch das Umspülen mit Argon während der Wärmebehandlung wird das Effundieren der Elemente unterbunden bzw. auf den äußersten Bereich der Probe beschränkt. Die weiteren Versuche am Dilatometer wurden daher alle unter Argonatmosphäre durchgeführt.

### **7.3 Gefügecharakterisierung und Ausscheidungsverhalten der Dilatometerversuche**

Die Dilatometerproben wurden analog zu den in **Kapitel 7.2** gefunden Parametern behandelt. Alle Proben wurden mit einer Heizrate von 30 K/sek auf die Zieltemperatur gebracht und nach der jeweiligen Haltezeit mit etwa 200 K/sek auf Raumtemperatur abgeschreckt.

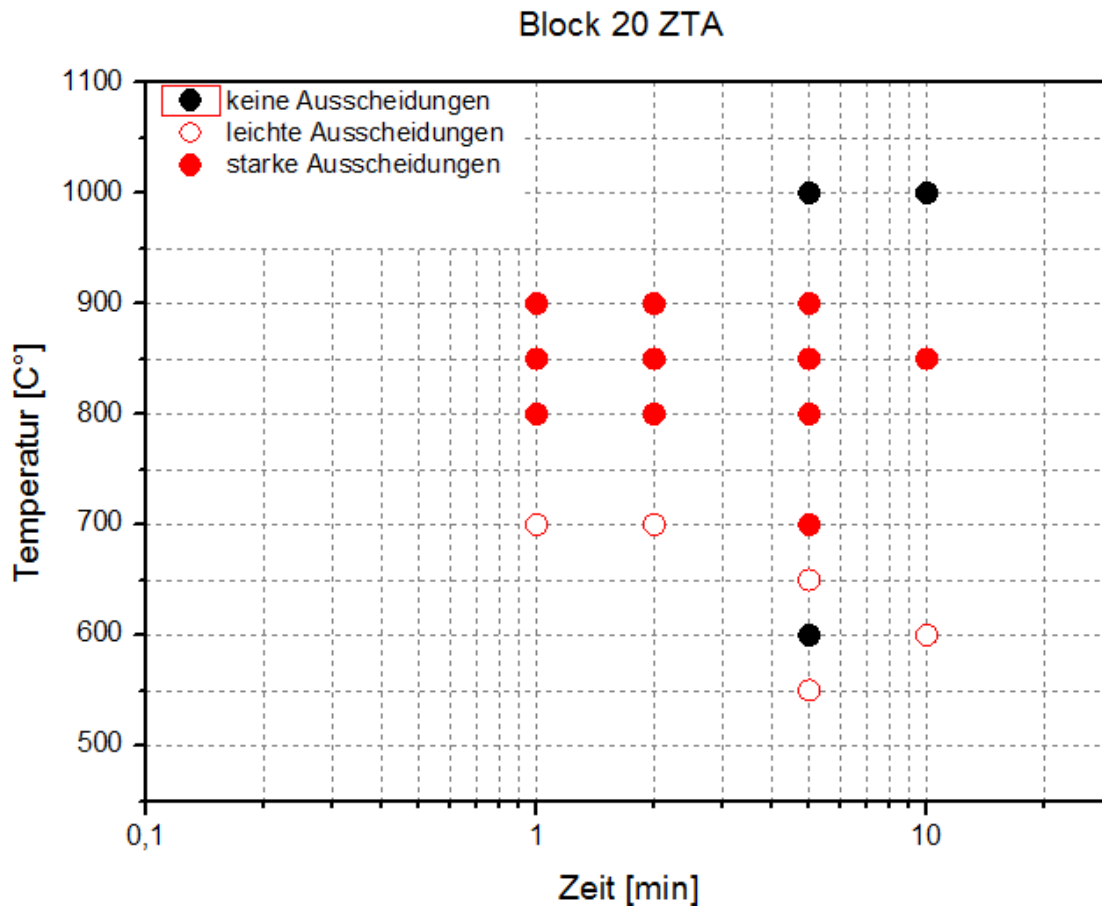
Für die Analyse der Dilatometerproben und das Erstellen der ZTA-Schaubilder wurden die Proben stirnseitig leitend eingebettet und auf Cr<sub>2</sub>N-Ausscheidungen angeätzt. Eine Ermittlung der Korngröße fand bei diesen Proben nicht statt.

Die folgenden **Diagramme 7-1** und **7-2** stellen die gefundenen Daten aus den Dilatometerversuchen graphisch dar. Die gefüllten schwarzen Kreise stehen dabei für Proben die keine Cr<sub>2</sub>N-Ausscheidungen zeigen. Die leeren roten Kreise stehen für Proben, mit einem leichten Cr<sub>2</sub>N-Ausscheidungen und die Proben mit gefüllten roten Kreisen zeigen eine starke Ausscheidungsbildung an den Korngrenzen.



**Diagramm 7-1** ZTA Diagramm P556 mit 0 ppm Bor

Die Proben aus dem Block mit 0 ppm Bor, in **Abbildung 7-8** dargestellt, zeigen eine starke Ausscheidungsbildung bei 850°C bei einer Haltezeit von bereits einer Minute, sowie von 700° bis 900°C bei fünf Minuten. Unterhalb von 700°C und oberhalb von 950°C wurden bei dieser Legierung keine Ausscheidungen mehr festgestellt. Wie in **Abbildung 7-9** dargestellt, wird die Ausscheidungsneigung durch Bor stark gefördert. Bereits ab einer Minute sind Ausscheidungen im Bereich 700°-900°C festzustellen.



**Diagramm 7-2** ZTA Diagramm P556 mit 20 ppm Bor

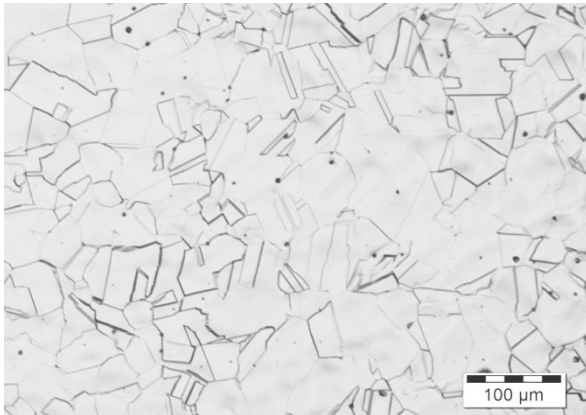
Im Vergleich zum ZTA Diagramm der P556 Proben mit 0 ppm Bor kann man deutliche Unterschiede erkennen. Alle Proben weisen bei der kürzesten Haltezeit von einer Minute mindestens eine leichte Ausscheidungsbildung auf. Wobei selbst diese leichte Ausscheidung nur bei der 700°C Probe, mit einer Haltezeit von einer Minute, auftritt. Die Proben bei 800°-900°C zeigen alle einen deutlichen und starken Angriff der Korngrenzen. Das gleiche Verhalten ist bei den Proben mit einer Haltezeit von zwei Minuten ersichtlich.

Auch bei einer Haltezeit von fünf Minuten erkennt man zwischen den beiden Ausscheidungsdiagrammen Unterschiede, da bei den Proben mit 20 ppm Bor die ersten Chromnitride bereits bei 650°C auftreten.

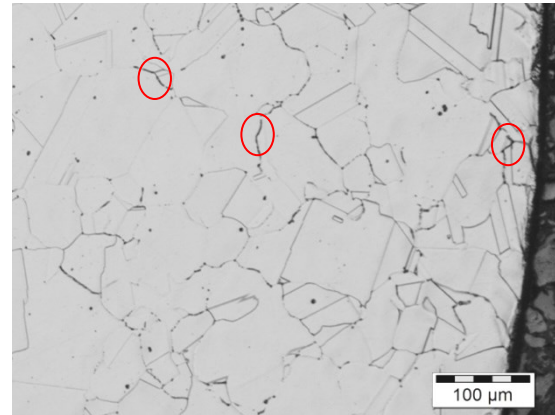
Die **Abbildungen 7-4** und **7-5** zeigen die auf Cr<sub>2</sub>N geätzten Proben. Man erkennt deutlich den Unterschied der bei 700°C für zwei Minuten behandelten Proben. Während die Probe mit 0 ppm Bor keine Cr<sub>2</sub>N-Ausscheidungen an den Korngrenzen aufweist, lassen sich auf der Probe mit 20 ppm Bor die punktförmigen feinen



Ausscheidungen an den Korngrenzen gut erkennen. Einige von Ausscheidungen betroffene Stellen sind rot markiert.

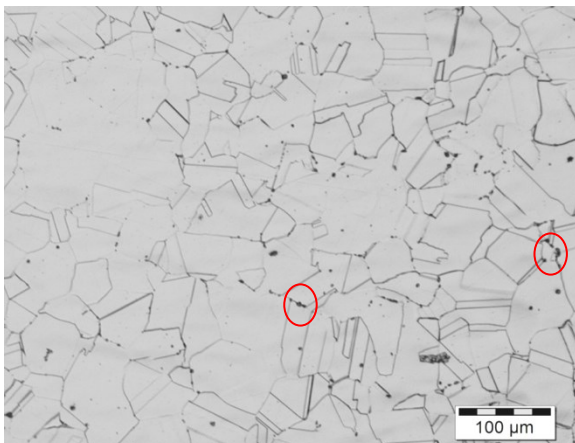


**Abbildung 7-4** P556 mit 0 ppm Bor 700°C zwei Minuten, 100x Vergrößerung

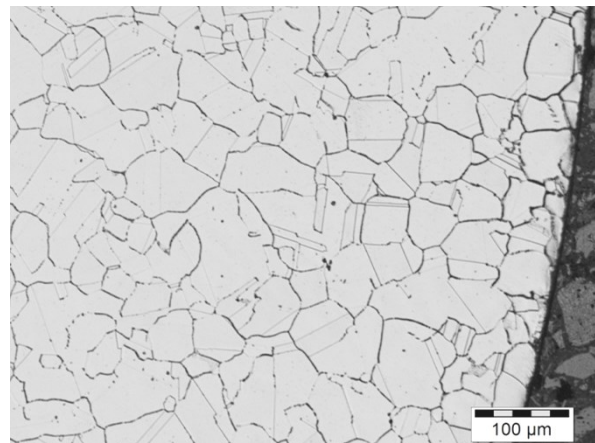


**Abbildung 7-5** P556 mit 20 ppm Bor bei 700°C für zwei Minuten; 100x Vergrößerung

Bei 800°C und einer Haltezeit von zwei Minuten ändert sich das Bild beider Gefüge deutlich. Die Probe mit 0 ppm Bor in **Abbildung 7-6** zeigt einige, wenig Ausscheidungen, auch hier wieder rot markiert. Die Probe mit 20 ppm Bor in **Abbildung 7-7** hingegen zeigt eine Korngrenzen umschließende Ausscheidungsbildung. Alle Korngrenzen sind komplett mit den schmalen Ausscheidungen besetzt.



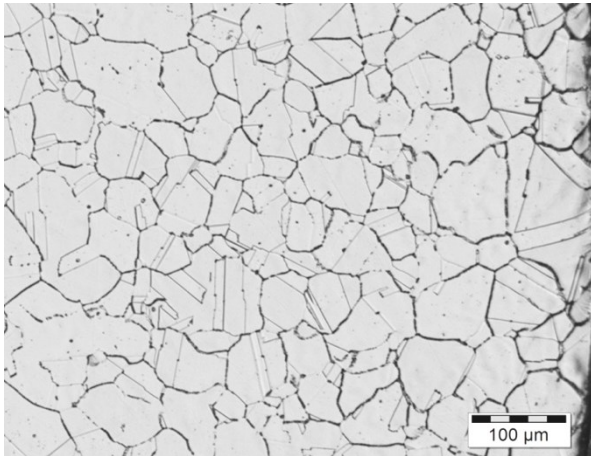
**Abbildung 7-6** P556 mit 0 ppm Bor 800°C zwei Minuten, 100x Vergrößerung



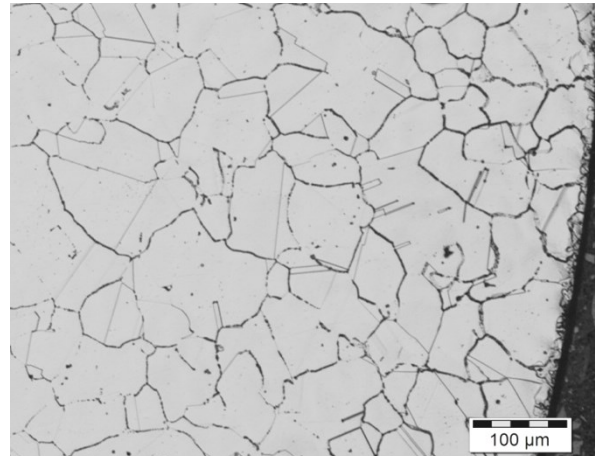
**Abbildung 7-7** P556 mit 20 ppm Bor bei 800°C für zwei Minuten, 100x Vergrößerung

Erhöht man die Haltetemperatur auf 850°C, bei gleichbleibender Haltezeit von zwei Minuten, lässt sich kein Unterschied mehr im Ausscheidungsverhalten der beiden Legierungsvarianten feststellen. Sowohl die Probe mit 0 ppm Bor in **Abbildung 7-8**

als auch die Probe mit 20 ppm Bor in **Abbildung 7-9** zeigen Ausscheidungen rund um das komplette Korn, wieder mit Zwillingsgrenzen als Ausnahme.



**Abbildung 7-8** P556 mit 0 ppm Bor 850°C zwei Minuten, 100x Vergrößerung



**Abbildung 7-9** P556 mit 20 ppm Bor bei 850°C für zwei Minuten, 100x Vergrößerung

## 7.4 Schlussfolgerung

Durch die Anwesenheit von Bor ändert sich das Ausscheidungsverhalten von  $\text{Cr}_2\text{N}$  in den am Dilatometer wärmebehandelten Proben erheblich. Dieses Verhalten könnte auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass Kohlenstoff, Stickstoff und Bor dieselben Plätze im Gitter einnehmen. Dadurch wäre es möglich, dass Bor den Stickstoff von seinem interstitiellen Gitterplatz verdrängt und Chrom bindet, diesen freigewordenen Stickstoff, in Form dieser Ausscheidungen an den Korngrenzen ab.

Dieses Verhalten würde auch die Berechnungen aus **Kapitel 3** und der **Abbildung 3-2** bestätigen. Das Phasendiagramm des P556 mit 40 ppm Bor in dieser Abbildung zeigt bereits bei Temperaturen um die 1200°C die Bildung einer  $\text{Cr}_2\text{B}$  Phase und später bei ungefähr 550°C eine weitere  $\text{M}_3\text{B}_2$  Phase.

Die Fokussierung der Ausscheidungen auf die Korngrenzen wird auch durch die in der Literatur gefundenen Beispiele aus **Kapitel 2.6.2** bestätigt. L. Karlsson und H. Nórden [23] beschreiben die Ungleichgewichtssegregation von Bor zu den Korngrenzen und damit auch eine mögliche Segregation hin zum Konzentrationsmaximum.

Auch die Sonderstellung von Zwillingsgrenzen wird von L. Karlsson und H. Norden [23] beschrieben.

## 8 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die Auswirkungen von Bor und anderen kornfeinenden Elementen auf die Mikrostruktur von P556 zu eruieren. Die Auswahl des Legierungselementes bzw. der Legierungselemente, deren Auswirkung auf die Mikrostruktur des P556 untersucht werden sollte erfolgte in mehreren Schritten.

Im ersten Schritt wurden in einer Literaturrecherche die Vor- und Nachteile der Elemente Bor, Niob und Titan abgeklärt, sowie deren Wechselwirkung untereinander betrachtet. Durch die starke Neigung von Titan Nitride und Karbide zu bilden, schied dieses als Legierungselement von vornherein aus, da diese im vorliegenden Stahl unerwünscht sind.

Im nächsten Schritt wurden die ersten Berechnungen mit der Software Thermocalc für die Elemente Bor und Niob durchgeführt. Auffällig hierbei ist, dass Bor zu keiner Verschiebung der Phasengebiete führt, jedoch das Auftreten der Phasen  $\text{Cr}_2\text{B}$  und  $\text{M}_3\text{B}_2$  begünstigt, diese können als Precursor für die unerwünschten  $\text{Cr}_2\text{N}$ -Ausscheidungen dienen.

In den folgenden Vorversuchen, ebenfalls mit Niob und Bor durchgeführt, wurden Kleinstproben mit etwa 2,5 cm Durchmesser im Schleudergussverfahren abgegossen. Bei diesen Versuchen führten beide Legierungselemente zu einer signifikanten Kornfeinung. Im Vergleich zu dem ebenfalls im Schleudergussverfahren hergestellten P556, zeigten die Niob-legierten Proben allerdings eine starke Ausscheidungsbildung, in Form von Nitriden. Die mit Bor-legierten Proben zeigten bei diesen Versuchen, vor allem zwischen 20 und 40 ppm Zugabe, ein ausscheidungsfreies und inhomogenes Gefüge mit stark gefeinten Bereichen. Oberhalb von 40 ppm begannen die mit Bor-legierten Proben ebenfalls, vor allem an den Korngrenzen, Ausscheidungen aufzuweisen. Die starke Nitrid Bildung der Niob Proben sowie die Ausscheidungsbildung von den Borproben oberhalb von 40 ppm führte zur Festlegung der Parameter für die weiteren Versuche.

Im nächsten Schritt wurden für drei Legierungssysteme je zwei ca. 15 kg schwere Gussblöcke gefertigt. Die Blöcke „Block0“ entsprechen dem System P556, die Blöcke „Block20“ enthalten zusätzlich 20 ppm Bor, und die Blöcke „Block40“ wurden auf 40 ppm Bor-legiert, tatsächlich Borgehalt 37 ppm.

Je einer der abgegossenen Blöcke wurde längs geteilt und makroskopisch geätzt. Eine Verfeinerung der mit Bor-legierten Gefüge konnte dabei nicht festgestellt

werden, jedoch waren bei den Blöcken 20 und 40, zumindest makroskopisch, breitere globulare Mittelbereiche, im Vergleich zu Block0, sichtbar.

Die verbleibenden Stäbe wurden auf 40 mm hammergeschmiedet und nach dem Schmieden lösungsgeglüht. Die Mikrostruktur zeigte sich bis auf Block20, der eine leichte Korngrenzenbelegung aufwies, weitgehend ausscheidungsfrei.

Um nicht nur die Auswirkungen auf das Gefüge, sondern auch die mechanischen- und Korrosionseigenschaften zu erproben wurden aus den geschmiedeten Stäben Kerbschlag-, Zugversuch- und Korrosionsproben entnommen. Bei der mechanischen Erprobung kam es zu keinen signifikanten Unterschieden zwischen den Legierungssystemen. Bei den Korrosionsuntersuchungen hingegen kam es bei den Proben des Block20 zu sehr niedrigen Werten für das kritische Lochfraßpotential, diese dürften auf den geringen Reinheitsgrad der Proben oder der leichten Ausscheidungsbelegung zurückzuführen sein.

Für die weiteren Untersuchungen wurden Stauchproben für diverse Versuche an der Gleeble gefertigt. Einerseits wurden klassische Warmstauchversuche durchgeführt, andererseits wurden Wärmebehandlungsversuche an diesen Proben mit Hilfe der Gleeble durchgeführt. Die Wärmebehandlungsversuche waren nötig, um die Gründe für das Auftreten von  $\text{Cr}_2\text{N}$ -Ausscheidungen an den Korngrenzen bei den Stauchversuchen abzuklären, da alle mit Bor-legierten Proben nach den Warmstauchversuchen diese Ausscheidungen an den Korngrenzen aufweisen. Die Warmstauchversuche zeigten, dass neben der erhöhten Ausscheidungsneigung der Bor-legierten Proben, diese auch noch ein beschleunigtes Rekristallisationsverhalten aufweisen.

Durch die Wärmebehandlungsversuche an den Gleeblestauchproben konnte nachgewiesen werden, dass die Abkühlrate an der Gleeble zu gering war und es dadurch bereits zur  $\text{Cr}_2\text{N}$ -Bildung kam.

Um das Ausscheidungsverhalten von  $\text{Cr}_2\text{N}$  genauer untersuchen zu können wurden weitere Versuche am Dilatometer zur Erstellung eines ZTA-Diagramms durchgeführt. Das Dilatometer wurde gewählt, da hier bei Weitem höhere Abkühlraten als an der Gleeble realisierbar sind. Durch das Verwenden von dünnwandigen Proben können diese hohen Abkühlraten auch im inneren der Probe garantiert werden.

Diese Wärmebehandlungs- und Abkühlversuche zeigen deutliche Unterschiede zwischen Bor-legierten und nicht Bor-legierten Proben. So weitet sich die Ausscheidungsphase des mit Bor-legierten P556, für  $\text{Cr}_2\text{N}$ , in alle Richtung aus. Somit

treten Ausscheidungen bei kürzeren Haltezeiten und sowohl tieferen als auch höheren Temperaturen auf, im Vergleich zu P556 ohne Bor. Dieses Ausscheidungsverhalten wird durch die berechneten Phasendiagramme und den in der Literatur gefundenen Beispielen bestätigt. So könnten die ab 1200°C auftretende Cr<sub>2</sub>B-Phase, sowie die ab 550°C auftretende M<sub>3</sub>B<sub>2</sub>-Phase als Precursor für die unerwünschte Cr<sub>2</sub>N-Phase fungieren.

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 2-1</b> Auswirkung von Stickstoff- und Kohlenstoff-Gehalten auf $R_{P0,2}$ [1] ....	4
<b>Abbildung 2-2</b> Auswirkung von Stickstoff auf $R_m$ und $R_{p0,2}$ über wahre Dehnung [1]	5
<b>Abbildung 2-3</b> Wirkung verschiedener Legierungselemente auf die Stromdichte-Potential Kurve [2] .....	7
<b>Abbildung 2-4</b> Auswirkungen verschiedener Legierungselemente auf das Lochkorrosionspotential [1].....	9
<b>Abbildung 2-5</b> Bildung von $M_{23}C_6$ Karbiden und Chromverarmung um die Korngrenze [2] .....	10
<b>Abbildung 2-6</b> Zustandschaubild Fe-Cr [3].....	11
<b>Abbildung 2-7</b> Auswirkung von Mangan auf das $\gamma$ -Gebiet. [3] .....	12
<b>Abbildung 2-8</b> Schaeffler Diagramm [4] .....	13
<b>Abbildung 2-9</b> Schaeffler Diagramm nach Speidel und Uggowitzer [1].....	14
<b>Abbildung 2-10</b> Stickstoffgehalt über Partialdruck bei verschiedenen Chrom- und Mangan-Gehalten [1].....	14
<b>Abbildung 2-11</b> Temperaturabhängigkeit des Stickstoffgehaltes [1] .....	15
<b>Abbildung 2-12</b> Gefügeschaubild Nickel -Chrom [3] .....	16
<b>Abbildung 2-13</b> Ausscheidungsnahe Karbide in CrNi Stahl [1] .....	23
<b>Abbildung 2-14</b> Hemmender Effekt von N auf Karbidausscheidung in einem Cr17Ni13Mo5 Stahl[1] .....	24
<b>Abbildung 2-15</b> Gleichgewichtsdiagramm bei 900°C für einen 18Cr-Fe-Ni-N Stahl [5] .....	24
<b>Abbildung 2-16</b> Ausscheidungsverhalten in austenitischen Cr-Ni-N und Cr-Mn-N Stählen [1] .....	25
<b>Abbildung 2-17</b> Pseudo Zweiphasendiagramm Fe-TiB <sub>2</sub> [6].....	29
<b>Abbildung 2-18</b> Einfluss von TiB <sub>2</sub> auf die Korngöße und den Dendriten Abstand eines austenitischen Stahls; Kühlrate 0,02 K/s.....	30
<b>Abbildung 2-19</b> Behinderung des Sekundärdendritenwachstum durch Ausscheidungen [6] .....	30
<b>Abbildung 2-20</b> Einfluss der Kühlrate auf den Dendritenarmabstand ohne und mit Zugabe von TiB <sub>2</sub> .....	31
<b>Abbildung 2-21</b> Kornwachstumsschritte von Aluminium auf TiB <sub>2</sub> .....	32

<b>Abbildung 2-22</b> Stickstoffgehalt über die Temperatur bei Chrom-Gehalt Variation [1] .....	33
<b>Abbildung 3-1</b> Phasendiagramm P556 mit 0 ppm Bor, durch die schwarze Linie ist der Stickstoffgehalt des Systems P556 gekennzeichnet mit dem die Berechnungen angestellt wurden .....	37
<b>Abbildung 3-2</b> Phasendiagramm P556 überlagert mit P556 mit 40 ppm Bor, keine ersichtliche Verschiebung der Phasengebiete durch die Zugabe von Bor, durch Bor bedingte Phasen sind rot markiert .....	38
<b>Abbildung 3-3</b> Phasendiagramm P556, P556 mit 10 ppm Bor, P556 mit 60 ppm Bor .....	39
<b>Abbildung 3-4</b> Phasendiagramm P556 mit 40 ppm Bor; Temperatur über Phasenanteile, rot markiert die Bereiche bei denen $\text{Cr}_2\text{B}$ auftritt.....	40
<b>Abbildung 4-1</b> P556 Schleudergussgefüge aus dem Zentrumsbereich .....	43
<b>Abbildung 4-2</b> P556 mit 30 ppm Bor, Schleudergussprobe aus dem Zentrumsbereich.....	44
<b>Abbildung 4-3</b> Detailaufnahme des P556 mit 30 ppm Bor für EDX Analyse, zu sehen ist eine chrom- und manganreiche Ausscheidung .....	45
<b>Abbildung 4-4</b> EDX-Spektrum der chromreichen Ausscheidungen der Probe P556 mit 30 ppm Bor des rot markierten Bereiches in Abbildung 4-3.....	45
<b>Abbildung 4-5</b> Schleudergussprobe P556 mit 0,5% Niob aus dem Zentrumsbereich .....	46
<b>Abbildung 4-6</b> Schleudergussprobe P556 mit 0,5% Niob Detailaufnahme Niobreicher Ausscheidungen .....	47
<b>Abbildung 4-7</b> EDX-Analyse P556 mit 0,5 % Niob des rot markierten Bereiches in Abbildung 4-6 .....	47
<b>Abbildung 4-8</b> WDX Analyse der Probe P556 mit 0,5% Niob, links qualitative Analyse der Matrix, rechts qualitative Analyse der niobreichen Ausscheidung mit deutlichen Stickstoffpeak.....	48
<b>Abbildung 4-9</b> Schleudergussprobe P556 mit 20 ppm Bor aus dem Zentrumsbereich .....	49
<b>Abbildung 4-10</b> Schleudergussgefüge des P556 mit 20 ppm Bor, mit Oxalsäure geätzt aus dem Randbereich 200x Vergrößerung .....	50
<b>Abbildung 4-11</b> Schleudergussgefüge P556 mit 40 ppm Bor aus dem Zentrumsbereich.....	50

<b>Abbildung 4-12</b> Schleudergussgefüge P556 mit 40 ppm Bor, mit Oxalsäure geätzt aus dem Randbereich 200x Vergrößerung.....	51
<b>Abbildung 4-13</b> Schleudergussgefüge P556 mit 80 ppm Bor aus dem Zentrumsbereich.....	52
<b>Abbildung 4-14</b> Schleudergussgefüge P556 mit 60 ppm Bor, mit Oxalsäure geätzt aus dem Randbereich 200x Vergrößerung.....	52
<b>Abbildung 4-15</b> Vergleich der Schleudergussgefüge aus den Abbildung 4-12 und Abbildung 4-14, die Probe a) mit 40 ppm Bor, die Probe b) mit 60 ppm Bor, 200x Vergrößerung .....	53
<b>Abbildung 5-1</b> a) VIM Ofen mit Ausgangmaterial, b) Abgießen im VIM Ofen, c) Gegossener Block mit Probenform und Gusstrichter.....	55
<b>Abbildung 5-2</b> Schnittschema für Probenentnahme zur Blockcharakterisierung.....	55
<b>Abbildung 5-3</b> Schnittplan für Probenentnahme .....	56
<b>Abbildung 5-4</b> P556 mit 0 ppm Bor nach Guss mit Makroätzung,.....	57
<b>Abbildung 5-5</b> Detailaufnahme des Randbereichs P556 mit 0 ppm Bor; 50x Vergrößerung .....	57
<b>Abbildung 5-6</b> Gegenüberstellung der Randbereiche von P556 mit 0 ppm (B0), mit 20 ppm (B20) und mit 40 ppm Bor (B40), 50x Vergrößerung .....	58
<b>Abbildung 5-7</b> Detailaufnahme 2 cm vom Rand des Block mit 20 ppm Bor entfernt, 50x Vergrößerung.....	58
<b>Abbildung 5-8</b> P556 mit 20 ppm Bor nach Guss mit Makroätzung.....	59
<b>Abbildung 5-9</b> P556 mit 40 ppm Bor nach Guss mit Makroätzung.....	59
<b>Abbildung 5-10</b> Globularer Bereich des Block P556 mit 40 ppm Bor, deutliche dendritische Struktur, 50x Vergrößerung.....	60
<b>Abbildung 5-11</b> Vergleich der Gussstrukturen, links P556 mit 0 ppm Bor (B0), mittig P556 mit 20 ppm Bor (B20), rechts P556 mit 40 ppm Bor (B40) .....	60
<b>Abbildung 6-1</b> Entnahme Stelle für B03, Kerbschlag- und Korrosionsproben.....	62
<b>Abbildung 6-2</b> Allgemeiner Schnittplan für die Schmiedestäbe.....	63
<b>Abbildung 6-3</b> Panoramabild der Probe B0A mit markierten Bereichen für die genauere Gefügeanalyse .....	63
<b>Abbildung 6-4</b> Schmiedegefüge von Block 0 bei 50x Vergrößerung aus dem Randbereich .....	64
<b>Abbildung 6-5</b> Schmiedegefüge von Block 0 bei 200x Vergrößerung aus dem Randbereich, kein sichtbarer Angriff der Korngrenzen durch Cr <sub>2</sub> N .....	64



<b>Abbildung 6-6</b> Schmiedegefüge von Block 20 bei 50x Vergrößerung aus dem Randbereich .....	65
<b>Abbildung 6-7</b> Schmiedegefüge von Block 20 bei 200x Vergrößerung aus dem Randbereich, detaillierte Darstellung der Cr <sub>2</sub> N .....	65
<b>Abbildung 6-8</b> Schmiedegefüge von Block 40 bei 50x Vergrößerung aus dem Randbereich .....	66
<b>Abbildung 6-9</b> Schmiedegefüge von Block 40 bei 200x Vergrößerung aus dem Randbereich .....	66
<b>Abbildung 6-10</b> Aufnahme einer B-Typ Einschlusszelle aus dem Block 0 .....	71
<b>Abbildung 6-11</b> Probe aus dem Block 0 Al-Nitrid Anhäufung.....	72
<b>Abbildung 6-12</b> EDX Analyse eines Aluminiumnitrids in Abbildung 6-11 rot markiert .....	72
<b>Abbildung 6-13</b> Beispiel des Zeit-Temperaturverlaufes der Gleeble-Warmstauchversuche .....	77
<b>Abbildung 6-14</b> Simulierte Abkühlraten der Stauchproben (10mm Durchmesser) und der Schmiedestäbe nach dem letzten Stich (40mm Durchmesser) .....	78
<b>Abbildung 6-15</b> Spannungs-Dehungsdiagramme aller Stauchproben, rot P556 ohne Bor, orange P556 mit 20 ppm Bor, blau P556 mit 40 ppm Bor .....	79
<b>Abbildung 6-16</b> P556 mit 40 ppm B bei 900°C umgeformt, keine Oberflächenschädigung.....	80
<b>Abbildung 6-17</b> P556 mit 40 ppm B bei 1100°C umgeformt, geringe Oberflächenschädigung.....	81
<b>Abbildung 6-18</b> P556 mit 0 ppm B bei 900 Grad umgeformt, 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe .....	81
<b>Abbildung 6-19</b> P556 mit 0 ppm B bei 1000 Grad umgeformt, 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe .....	81
<b>Abbildung 6-20</b> P556 mit 0 ppm bei umgeformt bei 1100°C, 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe .....	82
<b>Abbildung 6-21</b> P556 mit 0 ppm bei umgeformt bei 1200°C, 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe .....	82
<b>Abbildung 6-22</b> P556 mit 20 ppm bei 900°C umgeformt 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe.....	82
<b>Abbildung 6-23</b> P556 mit 20 ppm bei 1000°C umgeformt 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe.....	82

<b>Abbildung 6-24</b> P556 mit 20 ppm bei 1100°C umgeformt 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe.....	83
<b>Abbildung 6-25</b> P556 mit 20 ppm bei 1200°C umgeformt 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe.....	83
<b>Abbildung 6-26</b> P556 mit 40 ppm Bor bei 900°C umgeformt 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe .....	83
<b>Abbildung 6-27</b> P556 mit 40 ppm Bor bei 1000°C umgeformt 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe .....	83
<b>Abbildung 6-28</b> P556 mit 40 ppm Bor bei 1100°C umgeformt 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe .....	84
<b>Abbildung 6-29</b> P556 mit 40 ppm Bor bei 1200°C umgeformt 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Stauchprobe .....	84
<b>Abbildung 6-30</b> P556 mit 40 ppm Bor bei 900°C umgeformt, 200x Vergrößerung, Probe aus dem Zentrumsbereich der Gleeblestauchprobe .....	84
<b>Abbildung 6-31</b> Schematische Darstellung einer Gleebleprobe, zur Verdeutlichung der für die Korngrößenbestimmung vorgesehen Stellen .....	85
<b>Abbildung 6-32</b> Detailaufnahme Probe P556 mit 40 ppm Bor und 10 min Haltezeit bei 1200°C, Ionen geätzt .....	89
<b>Abbildung 7-1</b> Übersichtsbild Dilatometer P556 mit 20 ppm Bor bei 1250°C für 60 Sek in Vakuum 100x Vergrößerung. Am oberen Rand ist ein ca. 120 µm breiter vermutlich ferritischer Bereich ersichtlich.....	90
<b>Abbildung 7-2</b> Dilatometer P556 mit 20 ppm Bor bei 1250°C für 10 min unter Vakuum 50x Vergrößerung, ferritischer Bereich mit Widmannstätten Gefüge am Rand .....	91
<b>Abbildung 7-3</b> Dilatometer P556 mit 20 ppm Bor 1100°C in Argon für 30 min.....	91
<b>Abbildung 7-4</b> P556 mit 0 ppm Bor 700°C zwei Minuten, 100x Vergrößerung.....	95
<b>Abbildung 7-5</b> P556 mit 20 ppm Bor bei 700°C für zwei Minuten; 100x Vergrößerung .....	95
<b>Abbildung 7-6</b> P556 mit 0 ppm Bor 800°C zwei Minuten, 100x Vergrößerung.....	95
<b>Abbildung 7-7</b> P556 mit 20 ppm Bor bei 800°C für zwei Minuten, 100x Vergrößerung .....	95
<b>Abbildung 7-8</b> P556 mit 0 ppm Bor 850°C zwei Minuten, 100x Vergrößerung.....	96
<b>Abbildung 7-9</b> P556 mit 20 ppm Bor bei 850°C für zwei Minuten, 100x Vergrößerung .....	96

## Diagramme

<b>Diagramm 6-1</b> Ergebnisse der Korngrößenbestimmung an den Schmiedeproben. Die Buchstaben A, B und C deuten die Entnahmestellen der Proben im Stab an. B0A, B2A und B4A stammen aus der linken Seite des Stabes, B0B, B2B und B4B aus der rechten Seite und B0C, B2C und B4C aus der Mitte. ....	67
<b>Diagramm 6-2</b> Graphische Auswertung Zugversuche. Es sind nur marginale Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Legierungsvarianten vorhanden.....	69
<b>Diagramm 6-3</b> Graphische Auswertung Kerbschlagversuche. Es sind nur kleine Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Legierungsvarianten vorhanden.....	70
<b>Diagramm 6-4</b> Graphische Darstellung der Korrosionsprüfung aus der Avestazellenuntersuchung der Schmiedestangen. Die als rote Punkte dargestellten Werte entsprechen der Stromdichte bei $10^{-4}$ A/cm <sup>2</sup> . ....	74
<b>Diagramm 6-5</b> a) Korngrößenverteilung der bei 900°C umgeformten Gleeblestauchproben b) Korngrößenverteilung der bei 1000°C umgeformten Gleeblestauchproben c) Korngrößenverteilung der bei 1100°C umgeformten Gleeblestauchproben d) Korngrößenverteilung der bei 1200°C umgeformten Gleeblestauchproben .....	87
<b>Diagramm 6-6</b> Ergebnisse der Korngrößenbestimmung nach Wärmebehandlung an Gleeble 3800 .....	88
<b>Diagramm 7-1</b> ZTA Diagramm P556 mit 0 ppm Bor .....	93
<b>Diagramm 7-2</b> ZTA Diagramm P556 mit 20 ppm Bor .....	94

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 3-1</b> Chemische Zusammensetzung P556 .....	39
<b>Tabelle 4-1</b> Chemische Analyse der mit Niob und Bor legierten Schleudergussproben .....	42
<b>Tabelle 4-2</b> Chemische Analyse der mit Bor legierten Schleudergussproben.....	49
<b>Tabelle 5-1</b> Chemische Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe in m-% ...	56
<b>Tabelle 6-1</b> Übersicht über die Endtemperaturen nach jedem Stich .....	62
<b>Tabelle 6-2</b> Kennwerte aus dem Zugversuch. Die Buchstaben I und J deuten die Entnahmestellen der Proben im Stab an. Die Proben B0I, B2I und B4I stammen aus dem linken Bereich des Stabes oberhalb der Mitte, die Proben B0J, B2J und B4J aus demselben Bereich nur unterhalb der Mitte .....	68
<b>Tabelle 6-3</b> Ergebnisse der Kerbschlagversuche. Die Buchstaben G, H, K und L deuten die Entnahmestellen der Proben im Stab an. B0G, B0H B2G, B4G und B4H stammen aus der linken Seite des Stabes, B0K, B0L, B2K, B2L, B4K und B4L aus der rechten Seite. ....	70
<b>Tabelle 6-4</b> Ergebnisse der Korrosionsprüfung aus der Avestazellenuntersuchung der Schmiedestangen.....	73
<b>Tabelle 6-5</b> Beurteilung der Oberflächenrissigkeit der Gleeblestauchversuche .....	80
<b>Tabelle 6-6</b> Korngrößen und prozentuale Verteilung von P556 Gleeblestauchproben mit 0 ppm Bor .....	85
<b>Tabelle 6-7</b> Korngrößen und prozentuale Verteilung von P556 Gleeblestauchproben mit 20 ppm Bor .....	86
<b>Tabelle 6-8</b> Korngrößen und prozentuale Verteilung von P556 Gleeblestauchproben mit 40 ppm Bor .....	86

## References

- [1] V.G. Gavriľiuk, H. Berns, "**High nitrogen steels: Structure, properties, manufacture**", Springer Verlag, New York, 1999
- [2] S. Angel, "**Spezielle Werkstoffkunde der Stähle: Für Studium und Praxis**", 1st ed, Mainz, Aachen, 2009
- [3] W. Weißbach, "**Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung**", Friedr. Vieweg & Sohn Verlag GWV Fachverlag GmbH, Wiesbaden, 2007
- [4] H. Berns, W. Theisen, "**Eisenwerkstoffe-Stahl und Gusseisen**", Springer, Bochum, 2012
- [5] P. Marshall, "**Austenitic stainless steels: Microstructure and mechanical properties**", Elsevier Applied Science, London, 1984
- [6] M. Sasaki, K. Ohsasa, M. Kudoh and K. Matsuura, "**Refinement of Austenite Grain in Carbon Steel by Addition of Titanium and Boron**", Division of Materials Science and Engineering, Hokkaido University, 2008
- [7] G. Saller, "**Entwicklung von hoch stickstoffhaltigen austenitischen Cr-Mn-Mo-Ni-Stählen höchster Korrosionsbeständigkeit und Festigkeit.**", Dissertation, Leoben, 2006
- [8] N.Arlt, Chr. Gillessen, W. Heimann, "**Properties, Fabrication and Application of Austenitic Stainless Steel with High Nitrogen Content**", 2nd International Conference High Nitrogen Steels HNS 90, p.150, 1990
- [9] H.E. Hänninen, "**Application and Performance of high nitrogen steels**", Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on High Nitrogen Steels HNS, Ostend, p.371, 2004
- [10] M.O. Speidel, "**Properties of High Nitrogen Steels**", 2nd International Conference High Nitrogen Steels HNS 90, p.128, 1990
- [11] V. Gavriľiuk, H. Berns, C. Escher, N.I. Glavatskaya, A. Sozinov, Yu.N. Petrov, "**Grain Boundary Strengthening in Austenitic Nitrogen Steels**", Material Science Forums (1999) 455–460
- [12] Hannu E Hänninen, "**Application and Performance of high nitrogen steels**", Steel grips (2004) 371–379
- [13] H. Hänninen, "**Corrosion Properties of HNS**", Material Science Forums 1999 (1999) 479–488

- [14] G. Saller, J. Bernauer, H. Leitner, H. Clemens, **On the development of optimised Cr-Mn-N Alloyed austenitic steels**, Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on High Nitrogen Steels HNS, Ostend, p.283, 2004
- [15] C. Kowanda (Ed.), **Solubility of nitrogen in transition metals**, Proc. of the intern. conference on High Nitrogen Steels: p. 75-100, 2003
- [16] W. Bleck, "**Werkstoffkunde Stahl für Studium und Praxis**", 2nd Edition, Mainz, Aachen, 2004
- [17] S.R. Keown, F.B. Pickering, **Some aspects of the occurrence of boron in alloy steels**, Material Science 1977
- [18] L. Karlsson, H. Nörden, **Non-equilibrium grain boundary segregation of boron in austenetic stainless Steel-IV. Precipitation behaviour and distribution of Elements at grain boundaries**, Acta metall (1988) 35–48
- [19] AMG Vanadium, **Forroalloys & Alloying Additives Online Handbook - Boron: Boron**, available at <http://www.metallurgvanadium.com/boronpage.html>
- [20] Total Materia Article, **Boron in Steel: Part Two**, available at <http://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=214>
- [21] A. Deva, N.K Jha, B.K. Jha, **Effect of Austenitising Temperatur and Cooling Condition on Mechanical Properties of Low Carbon Boron Containing Steel**, International Journal of Metallurgical Engineering 2012
- [22] C.A. Suski, C.A.S. de Oliveira, **Effects of Austenitization Temperature on the Microstructure of 15BCr30 and PL22 Boron Steels**, Material Research (2012) 803–810
- [23] L. Karlsson, H. Nörden, H. Odellius, **Non-equilibrium grain boundary segregation of boron in austenetic stainless Steel-I. Large scale segregation behaviour**, Acta metall (1988) 1–12
- [24] L. Karlsson, H. Nörden, **Non-equilibrium grain boundary segregation of boron in austenetic stainless Steel-II. Fine scale segregation behaviour**, Acta metall (1988) 13–24
- [25] M. Wöls, **Einfluss von nichtmetallischen Einschlüssen und Ausscheidungen auf die Korrosionsbeständigkeit hoch klegierter CrMnN-Austenite**, DiSSERTATION, Leoben, 2009.
- [26] R. Hasenhündl, S. Eglsäer, und H. Orthaber, **Herstellung, Eigenschaften und Anwendung ausgewählter korrosionsbeständiger, stickstofflegierter Stähle**, BHM 154 (2009)

- [27] A. A. Rechsteiner, **Metallkundliche und metallurgische Grundlagen Metallkundliche und metallurgische Grundlagen zur Entwicklung stickstoffreicher, zäher, hochfester austenitischer Stähle**, Dissertation, ETH Zürich, 1994
- [28] R. Koloszar, **Kornfeinung von hochlegierten Stählen beim Blockgießen**, Diplomarbeit, Leoben,
- [29] D. Dulieu, **The Role of Niobium in Austenitic And Duplex Stainless Steels: Proceedings of the International Symposium Niobium**, Orlando, 2001
- [30] K. T. Grundner, **Auswirkung der Porenform und der Umformbedingungen auf das Porenschließverhalten**, Diplomarbeit, Leoben
- [31] C. R. Rehr, **Mikrostruktur bei zyklischer Hochverformung**, Diplomarbeit, Leoben
- [32] J.A. Dantzig, M. Rappaz, **“Solidification”**, Epfel Press, 2009
- [33] Z. Adolf, J. Bazan, **Thermodynamic Conditions for the Nucleation of Boron Compounds During the Cooling of Steel**, Materials and technology 45 (2011) 2, 111–113