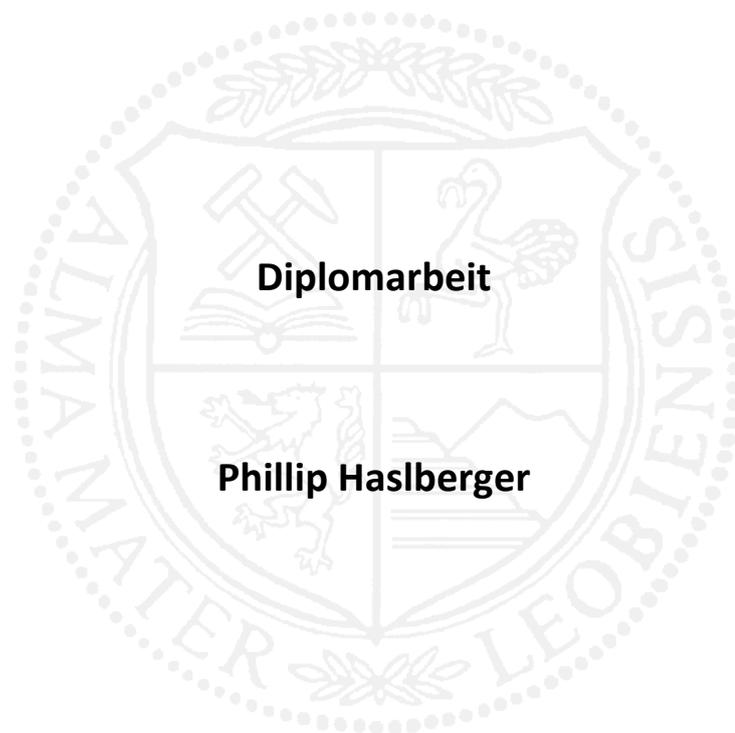


**Montanuniversität Leoben**

**Die Wirkung von Bor im Vergütungsstahl**

**42CrMo4**



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

**Leoben, 27.05.2014**

## **Eidesstattliche Erklärung**

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

Leoben, 27.05.2014

Haslberger Phillip

## Danksagung

Mein Dank gilt allen voraus Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Clemens dafür, mir diese Diplomarbeit am Lehrstuhl für Metallkunde und metallische Werkstoffe ermöglicht zu haben.

Weiters bedanke ich mich bei Dr. Devrim Caliskanoglu sowie MSc Sebastian Schramhauser von der Firma Buderus Edelstahl für die spannende Aufgabe, die mir im Rahmen dieser Diplomarbeit gestellt wurde, und die Betreuung während meiner Arbeit.

Besonderem Dank verpflichtet bin ich meinem Betreuer Dipl.-Ing. Christoph Turk, der mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand und immer ein offenes Ohr für mich hatte. Ebenso erwähnen möchte ich Dipl.-Ing. Dr. mont. Sophie Primig, deren Input meine Diplomarbeit bereichert und abgerundet hat.

Auch Dipl.-Ing. Katharina Babinsky war mir oft eine große Hilfe, indem sie mich bei der Zielpräparation unterstützt hat. Danke für die Zeit und die Nerven, die du in meine Arbeit investiert hast.

Ohne die tatkräftige Unterstützung von Silvia Pözl und Gerhard Hawranek wäre meine Arbeit wohl in den Kinderschuhen stecken geblieben, weswegen ich auch ihnen herzlich für ihre Hilfe danken möchte.

Natürlich konnte ich so weit nur mit Hilfe meiner Freunde in Leoben kommen. Hierzu zählen sowohl die Dissertanten und Mitarbeiter am Lehrstuhl Metallkunde, als auch alle Menschen, die mich in einem Abschnitt meines Lebens hier in Leoben begleitet haben. Ein bisschen Spaß muss sein!

Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie, im Speziellen Mama und Papa, höchsten Dank dafür aussprechen, mir immer den Rücken zu stärken und mir auf meinem Lebensweg so gut es geht beizustehen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Kurzfassung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Abstract.....</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Einleitung und Problemstellung .....</b>	<b>3</b>
<b>4</b>	<b>Grundlagen und weiterführende Betrachtungen .....</b>	<b>4</b>
4.1	Vergütungsstähle .....	4
4.1.1	Chemische Zusammensetzung .....	4
4.1.2	Wärmebehandlung.....	5
4.1.3	Härtbarkeit.....	6
4.2	Bor als Legierungselement in Stahl.....	7
4.2.1	Einbringung von Bor in den Stahl .....	7
4.2.2	Löslichkeit von Bor in Eisen .....	7
4.2.3	Segregation von Bor .....	8
4.2.4	Effekt von Bor in Bezug auf das Umwandlungsverhalten von Austenit.....	9
4.2.5	Verbindungs- und Ausscheidungsbildung von Bor.....	11
4.2.6	Stickstoff in borlegiertem Stahl .....	12
4.2.7	Optimale Borkonzentration.....	12
4.2.8	Wärmebehandlung eines borlegierten Stahls.....	16
4.2.9	Eigenschaften eines borlegierten Stahls .....	18
<b>5</b>	<b>Experimentelle Durchführung .....</b>	<b>20</b>
5.1	Probenmaterial .....	20
5.2	Berechnungen mit Thermo-Calc .....	20
5.3	Erstellung von ZTU-Schaubildern.....	21
5.4	Schliffpräparation .....	22
5.5	Härtemessung .....	23
5.6	Korngrenzenpräparation für Atomsondenmessungen.....	23
5.6.1	Elektrolytische Spitzenpräparation .....	23
5.6.2	Zielpräparation der ehemaligen Austenitkorngrenze .....	24
5.7	APT-Messung .....	30
<b>6</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>31</b>
6.1	Thermo-Calc Berechnungen .....	31
6.2	ZTU-Schaubilder .....	33
6.2.1	Kern des Schmiedestabs.....	33
6.2.2	Rand des Schmiedestabs .....	35
6.3	Verifizierung der Gefügebestandteile.....	36

---

6.3.1	Gefügeuntersuchungen im Lichtmikroskop .....	36
6.3.2	Härtemessungen.....	39
6.4	KG-Präparation für APT-Messung mittels FIB in Kombination mit t-EBSD.....	41
6.5	APT-Messung .....	42
6.5.1	Messung der Spitze mit ehemaliger Austenitkorngrenze .....	42
6.5.2	Chemische Zusammensetzung der martensitischen Matrix .....	45
<b>7</b>	<b>Interpretation und Diskussion.....</b>	<b>48</b>
7.1	Das Potential von Bor als Legierungselement in Stahl .....	48
7.2	ZTU-Diagramme .....	48
7.3	Nachweis von Bor an den Korngrenzen.....	49
7.4	Chemische Analyse der martensitischen Matrix .....	51
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>53</b>
<b>9</b>	<b>Ausblick.....</b>	<b>54</b>

## Abkürzungsverzeichnis und verwendete Symbole

1D .....	Eindimensional
$A_{c1}$ .....	Temperatur der ersten Austenitbildung beim Aufheizen
APT .....	Atom Probe Tomography
at% .....	Atomprozent
$B_p$ .....	Bor-Potenzial
$C_0$ .....	Mittlere Konzentration von Bor bei Austenitisierungstemperatur
$C_e$ .....	Equilibrium-Konzentration von Bor an den Korngrenzen
$C_{n/e}$ .....	Non-Equilibrium-Konzentration von Bor an den Korngrenzen
EBSA .....	Electron Backscatter Diffraction
EDX .....	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EKS .....	Equilibrium Korngrenzensegregation
$f_b$ .....	Borfaktor
FIB .....	Focused Ion Beam
HRC .....	Härte nach Rockwell C
IPF .....	Inverse Pole Figure
IQ .....	Image Quality
LIMI .....	Lichtmikroskop
m% .....	Massenprozent
NKS .....	Non-Equilibrium Korngrenzensegregation
NP(*) .....	Relativer Phasenanteil
ppm .....	Parts per million
PTA .....	Particle Tracking Autoradiography
REM .....	Rasterelektronenmikroskop
$t_{8/5}$ .....	Zeit für die Abkühlung von 800°C auf 500°C in Sekunden
t-EBSA .....	Transmission Electron Backscatter Diffraction
$T_f$ .....	Starttemperatur der Umwandlung
$T_s$ .....	Finishtemperatur der Umwandlung
UTS .....	Ultimate Tensile Strength (Zugfestigkeit)
W(FCC,B) .....	Massenmäßiger Gehalt von Bor im Austenit
W(MO) .....	Massenmäßiger Gehalt von Molybdän in der Legierung
WDX .....	Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy
wt% .....	Massenprozent
$x_B$ .....	Konzentration von Bor in Massenprozent
$x_N$ .....	Konzentration von Stickstoff in Massenprozent
XRD .....	X-ray Diffraction

---

$x_{Ti}$ .....	Konzentration von Titan in Massenprozent
YS .....	Yield Strength (Streckgrenze)
ZTA-Schaubild .....	Zeit-Temperatur-Austenitisierungs-Schaubild
ZTU-Schaubild .....	Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Schaubild
$\lambda$ .....	Abschreckparameter
$\Sigma$ .....	Summe

## 1 Kurzfassung

Durch ihr martensitisches Gefüge nach einer passenden Wärmebehandlung haben Vergütungsstähle, wie z.B. 42CrMo4, hervorragende mechanische Eigenschaften. Speziell für große Bauteile muss die Bildung von unerwünschten Gefügebestandteilen während der Wärmebehandlung vermieden werden.

Bor verzögert in der richtigen Konzentration die Umwandlung von Austenit zu Bainit und Ferrit/Perlit, indem es während der Wärmebehandlung an die Austenitkorngrenzen diffundiert und dort die Triebkraft für eine Keimbildung neuer Phasen verringert. Im Rahmen dieser Diplomarbeit sollte nachgewiesen werden, dass eine Umwandlungsverzögerung auftritt und das Bor tatsächlich an den Austenitkorngrenzen zu finden ist.

Dazu wurden ZTU-Diagramme erstellt. Eine ehemalige Austenitkorngrenze wurde für eine Messung mit der Atomsonde durch elektrolytisches Polieren, Ätzen und Spitzen mittels Focused Ion Beam in Kombination mit Transmission Electron Backscatter Diffraction Messungen präpariert. Zusätzlich wurden Thermo-Calc Berechnungen durchgeführt.

Die Umwandlungsverzögerung von Bainit ist in den ZTU-Diagrammen ansatzweise zu erkennen, ebenso konnte Bor an der ehemaligen Austenitkorngrenze nachgewiesen werden.

## 2 Abstract

Heat treatable steels, such as 42CrMo4, show excellent mechanical properties due to their martensitic microstructure after a suitable heat treatment. Especially for large components it is of utmost importance to retard the transformation of austenite to undesired microstructure constituents.

It is well known that boron, if added in a proper amount, can significantly retard the transformation of austenite to bainite or ferrite/perlite. During the heat treatment it diffuses to the austenite grain boundaries, where it reduces the driving force for the nucleation of new phases. The aim of this work was to determine whether the expected transformation retardation occurs in 42CrMo4 and whether boron is actually situated at prior austenite grain boundaries.

Therefore, TTT-diagrams were created. A prior austenite grain boundary was prepared for atom probe tomography by electro-polishing, etching and sharpening by focused ion beam in combination with transmission electron backscatter diffraction measurements. Additionally, simulations with Thermo-Calc were carried out.

A slight transformation retardation of bainite could be seen in the TTT-diagrams. Furthermore boron could be found at a prior austenite grain boundary.

### 3 Einleitung und Problemstellung

Großkurbelwellen für Motoren aller Art werden durch Hubschmieden aus großen Blöcken bzw. Stangen gefertigt. Dieses Halbzeug wird von der Firma Buderus Edelstahl GmbH hergestellt. Als Werkstoff wird der Vergütungsstahl 42CrMo4 verwendet, da dieser ein geeignetes Eigenschaftsprofil aufweist. Besonders Festigkeit und Zähigkeit können je nach Bedarf durch geeignete Wärmebehandlungen eingestellt werden.

Über die Wettbewerbsfähigkeit des Endprodukts entscheidet die Dauerfestigkeit, die grundsätzlich durch eine Änderung des Herstell- und Bearbeitungsverfahrens oder durch Legierung des Werkstoffs sowie Einstellen des Gefüges verändert werden kann. Die Herstellungsrouten sind jedoch sehr gut weiterentwickelt, sodass hier keine nennenswerte Festigkeitssteigerung mehr möglich ist. Daher ist das Einstellen des Gefüges des Vergütungsstahls der Schlüssel zur Verbesserung der Marktposition.

Damit das gesamte Festigkeitspotential beim Vergüten ausgenutzt werden kann, sollte das Gefüge nach dem Härten rein martensitisch sein. Da es sich im Falle der Firma Alfin um sehr große Gussblöcke handelt und die Abkühlbedingungen durch die Wärmeleitfähigkeit des Stahls beschränkt sind, muss man den Umwandlungsbeginn von Ferrit, Perlit und Bainit im ZTU-Schaubild (Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Schaubild) zu längeren Zeiten verschieben. Dazu könnte man das Austenitkorn vergrößern, um die Anzahl der Keimstellen zu reduzieren. Dies führt jedoch zu einer Verschlechterung der Zähigkeit. Die einzige Möglichkeit zur Verbesserung des Gefügezustandes besteht also darin, die Umwandlungen zu verzögern, indem man gezielt Legierungselemente beigibt.

Der Gehalt der meisten Legierungselemente ist im 42CrMo4 durch Spezifikationen in engen Grenzen festgelegt. Im Zuge dieser Diplomarbeit soll geklärt werden, inwieweit ein Zusatz von Bor im Bereich von 20 bis 40 ppm die Umwandlung von Ferrit, Perlit und Bainit verzögert.

Dazu wurden mit den Wärmebehandlungsparametern des Kunden ZTU-Schaubilder von einem Standardmaterial 42CrMo4 und einem modifizierten Material namens EVO III, das mit 37 ppm Bor legiert wurde, erstellt. Ausgewählte Proben wurden mit der Atomsonde untersucht, sodass die Position von Bor im Gefüge bestimmt werden konnte. Ebenso wurde die Neigung von Bor zur Seigerung im Gussblock und zur Bildung von Ausscheidungen untersucht. Durch Thermo-Calc Simulationen konnten erste Abschätzungen hinsichtlich der Phasenausbildung bei der Wärmebehandlung getroffen werden.

## 4 Grundlagen und weiterführende Betrachtungen

### 4.1 Vergütungsstähle

Vergütungsstähle werden im Maschinen- und Fahrzeugbau aufgrund ihrer hohen dynamischen Beanspruchbarkeit verwendet. Je nach Anforderungsprofil können die Gebrauchseigenschaften des Vergütungsstahls durch die chemische Zusammensetzung, die Abmessungen des Bauteils und die Wärmebehandlung eingestellt werden. So ergibt sich für diese im Allgemeinen beruhigten Stähle eine Kombination aus guter Zähigkeit bei gegebener Zugfestigkeit. Die Zugfestigkeiten im angelassenen Zustand betragen etwa 500 N/mm<sup>2</sup> bis 1450 N/mm<sup>2</sup> [1].

#### 4.1.1 Chemische Zusammensetzung

*Kohlenstoff:* Der C-Gehalt in Vergütungsstählen liegt zwischen 0,2 m% und 0,65 m%. Mit zunehmendem C-Gehalt nimmt die Festigkeit zu und die Zähigkeit ab. Die kritische Abkühlgeschwindigkeit sinkt mit sinkendem C-Gehalt [1, 2].

*Chrom:* Chrom verbessert in großem Ausmaß die Härbarkeit. Chromstähle eignen sich daher sehr gut zum Vergüten, sie neigen allerdings zur Anlasssprödigkeit und in Gegenwart von Wasserstoff zur Flockenbildung. Chrom verschiebt den Perlitpunkt zu niedrigeren Kohlenstoffgehalten, bildet Sondercarbide (Erhöhung der Anlassbeständigkeit) und wirkt kornfeinend. Es erhöht die Zugfestigkeit, während die Bruchdehnung nur geringfügig verschlechtert wird [1, 2].

*Molybdän:* Molybdän verbessert wie Chrom die Härbarkeit, verringert die Neigung zur Anlassversprödung und unterdrückt zugunsten der Bainitstufe die Perlitstufe. Molybdän wird meist in Kombination mit Chrom oder Chrom und Nickel zugesetzt. Die notwendigen Molybdän-Gehalte liegen zwischen 0,2 und 0,4 m% [1, 2].

*Bor:* Bor verbessert schon in geringen Mengen die Härbarkeit deutlich. Dadurch können zum Teil teure Legierungselemente ersetzt werden. In niedriglegierten Vergütungsstählen kann durch den Zusatz von Bor die kritische Abkühlgeschwindigkeit so weit abgesenkt werden, dass eine Öl- statt einer Wasserhärtung erfolgen kann. Die Wirkung von Bor wird im Kapitel 4.2 noch genauer behandelt [1, 2].

Bei dynamischer Beanspruchung kann jeder Defekt im Stahl bruchauslösend sein. Daher ist es sehr wichtig, dass größere und langgestreckte nichtmetallische Einschlüsse sowie eine Zeiligkeit des Gefüges und Seigerungen vermieden werden [1]. Aufgrund der Größe der Gussblöcke der Firma Buderus Edelstahl ist jedoch mit einem signifikanten Unterschied der chemischen Zusammensetzung zwischen Kern und Rand zu rechnen.

#### 4.1.2 Wärmebehandlung

Das Vergüten ist ein kombiniertes Wärmebehandlungsverfahren, das aus mehreren Schritten besteht [3]:

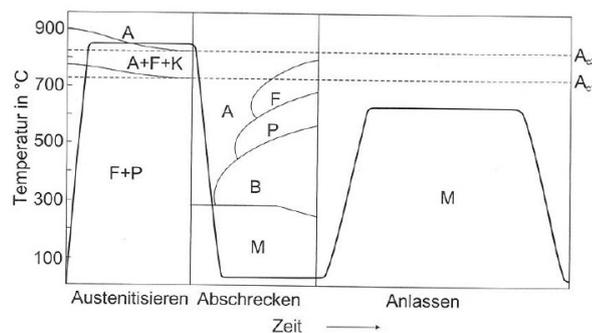
*Austenitisieren:* Auf- und Durchwärmen des Werkstückes auf Austenitisierungstemperatur und Homogenisierung des Gefüges.

*Abschrecken:* Rasche Abkühlung in einem Abschreckmedium (Wasser, Öl, etc.).

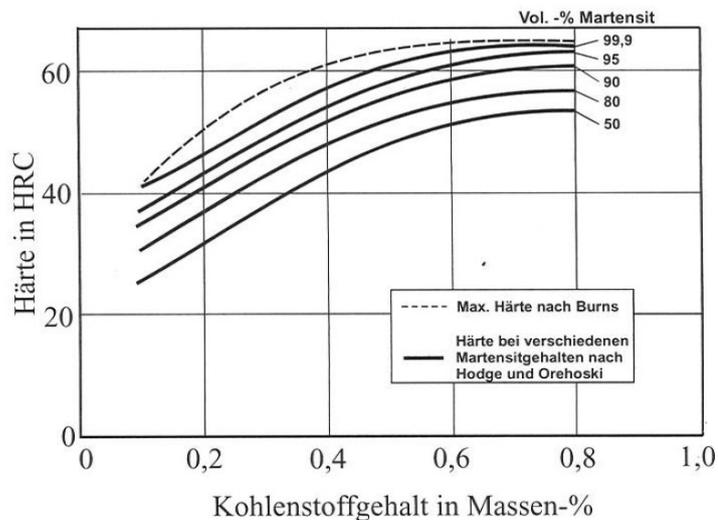
*Anlassen:* Wiedererwärmen und Halten bei Temperaturen unter  $A_{c1}$  zur Eigenschaftsoptimierung durch diffusionsgesteuerte Vorgänge.

Die Kombination aus Austenitisieren und Abschrecken wird auch als „Härten“ bezeichnet. Ein schematischer Temperatur-Zeit-Verlauf für eine Vergütung ist in Abbildung 1 dargestellt [3]. Die Austenitisierung wird anhand eines ZTA-Schaubildes (Zeit-Temperatur-Austenitisierungs-Schaubild) veranschaulicht. Der Umwandlungsablauf während des Abschreckens wird durch die Abkühlkurve und durch das ZTU-Schaubild beschrieben. Der rechte Diagrammteil gibt die Temperatur-Zeit-Folge beim Anlassen wieder [3].

Ziel des Vergütens ist, ein Gefüge mit einem hohen Anteil an angelassenem Martensit herzustellen. Abbildung 2 beschreibt den Zusammenhang zwischen Kohlenstoffgehalt des Werkstoffs, Martensitanteil im Gefüge nach dem Vergüten und der erreichbaren Höchst Härte [3]. Für einen C-Gehalt von 0,42 m% ergibt sich, abhängig vom Martensitanteil, z.B. eine Härte nach Rockwell zwischen 44 und 56 HRC. Diese erreichbare Höchst Härte gilt für die Bauteil-Oberfläche unabhängig davon, ob zusätzliche Legierungselemente vorhanden sind [3].



**Abbildung 1:** Schematischer Temperaturverlauf beim Vergüten [3]



**Abbildung 2:** Zusammenhang zwischen Kohlenstoffgehalt und erreichbarer Höchst Härte in Abhängigkeit vom Martensitgehalt nach dem Härten [3]

Betrachtet man jedoch das Gefüge und die resultierende Härte im Kern des Bauteils, sind sehr wohl die zusätzlichen Legierungselemente im Stahl entscheidend, da diese die Einhärtungstiefe erheblich steigern können. Die Abkühlgeschwindigkeit nimmt von der Oberfläche des Bauteils zum Kern hin ab. Dementsprechend bildet sich bei hoher Abschreckrate an der Oberfläche Martensit und im Kern Bainit oder sogar Ferrit/Perlit. Um die Einhärtungstiefe zu steigern, müssen daher Legierungselemente (z.B. Chrom, Molybdän, Mangan) zugesetzt werden, die das Umwandlungsverhalten des Werkstoffs verzögern. Auch durch ein gröberes Austenitkorn verzögert sich die Umwandlung, da weniger Umwandlungskeime an den Austenitkorgrenzen gebildet werden können [3].

#### 4.1.3 Härtbarkeit

Die Härtbarkeit beschreibt, welche Härte ein Stahl beim Abschrecken erreichen kann, indem er zumindest teilweise in Martensit oder Bainit umwandelt. Sie wird über zwei Werkstoffkennwerte ermittelt [4]:

Aufhärtbarkeit: Größte an der Oberfläche erreichbare Härte.

Einhärtbarkeit: Wird durch die Einhärtungstiefe der martensitischen Umwandlung beschrieben und gemessen. Dabei wird der Härtegrad (das Verhältnis der erreichten zur höchstmöglichen Härte) festgestellt [5].

Für Vergütungsstähle ist die Härtbarkeit eine wichtige Kenngröße, die durch geeignete Legierungselemente stark beeinflusst werden kann. Sie wird quantitativ mit dem Stirnabschreckversuch nach DIN EN ISO 642 festgestellt [1, 6].

## 4.2 Bor als Legierungselement in Stahl

### 4.2.1 Einbringung von Bor in den Stahl

Bor wird den Stahlherstellern entweder als Ferrobör oder als eine firmeneigene Legierung geliefert. Die Auswahl des Additivs hängt von vielen Faktoren ab und muss vom Stahlhersteller getroffen werden [7].

Das kostengünstigste Additiv ist Ferrobör. Dieses wird normalerweise mit einem Borgehalt zwischen 12 und 24 m% verkauft. Die häufigsten Verunreinigungen sind Kohlenstoff (0,10 – 1,5 m%), Silizium (0,30 – 4,0 m%) und Aluminium (0,50 – 8,0 m%). Eine typische Zusammensetzung wäre 18,0 m% Bor, 0,50 m% Kohlenstoff, 0,50 m% Silizium, 0,20 m% Aluminium, 0,03 m% Phosphor und 0,01 m% Schwefel [7].

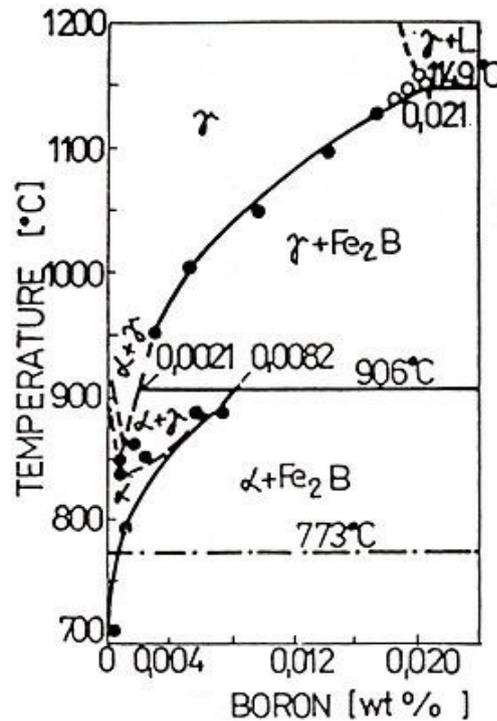
Nachteil dieses Additivs ist, dass wenig Elemente vorhanden sind, die Stickstoff und Sauerstoff abbinden und so die Bildung von Bor-Verbindungen verhindern würden. Daher muss der Prozess der Stahlherstellung intensiv gesteuert und überwacht werden. Will man das vermeiden, muss man auf teurere Additive zurückgreifen. Das am häufigsten eingesetzte Additiv enthält typischerweise 2,0 m% Bor, 15 m% Aluminium, 30 m% Titan, 10 m% Silizium und Rest Eisen [7].

Um eine Reaktion von Bor mit dem Sauerstoff im Stahl zu vermeiden, sollte der Stahl vor der Zugabe des Additivs beruhigt werden [8].

### 4.2.2 Löslichkeit von Bor in Eisen

Über die Atomposition von Bor im Gitter gibt es sowohl für  $\alpha$ -Eisen als auch für  $\gamma$ -Eisen keine einheitliche Meinung. Das Verhältnis der Durchmesser eines Boratoms zu einem Eisenatom beträgt 0,61 [9]. Dies liegt zwischen den Grenzen für substitutionelle (Verhältnis der Durchmesser z.B. Cr/Fe  $\geq$  0,85 [10]) und interstitielle (Verhältnis der Durchmesser z.B. C/Fe  $\leq$  0,60 [10]) Lösung. Je nach Untersuchungsmethode und Reinheit des verwendeten Materials kommt man daher auf unterschiedliche Ergebnisse. Eine definitive Aussage über die Art des Einbaus von Bor ins Kristallgitter von Eisen kann deswegen nicht getroffen werden [7, 11].

Empirische Untersuchungen ergaben, dass die maximale Löslichkeit für Bor in  $\gamma$ -Eisen 0,021 m% bei ca. 1150°C beträgt. Mit abnehmender Temperatur sinkt die Löslichkeit von Bor rapide bis auf 0,0021 m% bei 906°C ab. Abbildung 3 zeigt den Verlauf der Löslichkeit von Bor in  $\gamma$ -Eisen [7]. Die Löslichkeit von Bor in  $\alpha$ -Eisen liegt bei der Temperatur der maximalen Löslichkeit (ca. 910°C) bei 0,002 bis 0,008 m% [11]. Bis zu einem C-Gehalt von 0,43 m% ist die Löslichkeit von Bor im Stahl vom C-Gehalt unabhängig [7].



**Abbildung 3:** Phasendiagramm Eisen-Bor für niedrige Bor-Konzentrationen [7]

#### 4.2.3 Segregation von Bor

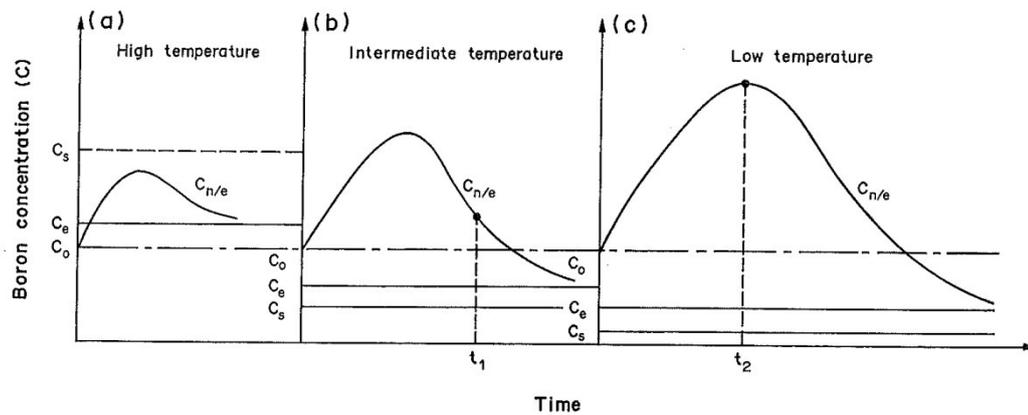
Bor zeigt aufgrund der geringen Löslichkeit in der Matrix eine starke Tendenz, zu den Austenitkorngrenzen zu diffundieren oder mit Gitterfehlern zu interagieren. Die Seigerung zu den Austenitkorngrenzen erfolgt über zwei Diffusionsmechanismen [12, 13]:

*Equilibrium Korngrenzensegregation (EKS):* Die Boratome diffundieren von der Kornmatrix zu weniger dicht gepackten Stellen wie Korngrenzen und reduzieren so die freie Energie der Korngrenzen.

*Non-Equilibrium Korngrenzensegregation (NKS):* Diese Art der Segregation tritt während des Abkühlens von erhöhter Temperatur (z.B. Austenitisierungstemperatur) auf. Die Boratome bilden Komplexe mit im Korn vorhandenen Leerstellen. Diese Komplexe diffundieren zu den Korngrenzen, wo die Leerstellen ausgelöscht werden und die Boratome freie Plätze in der Korngrenze besetzen.

Abbildung 4 zeigt einen Vergleich der Diffusionsraten von EKS und NKS [12].  $C_0$  ist die mittlere Konzentration von Bor im Werkstoff bei Austenitisierungstemperatur.  $C_e$  ist die Equilibrium-Konzentration von Bor an den Korngrenzen und  $C_{n/e}$  die Non-Equilibrium-Konzentration von Bor an den Korngrenzen. Entsprechend Formel 4.1, dem 1. Fick'schen Gesetz, ist daher der Konzentrationsgradient ( $C_e - C_0$ ) äquivalent zur Diffusionsrate für EKS und der Gradient ( $C_{n/e} - C_0$ ) äquivalent zur Diffusionsrate für NKS.

$$j = -D * \frac{dc}{dx} \quad (4.1)$$



**Abbildung 4:** Die Equilibrium und Non-Equilibrium Segregation von Bor [12]

Man kann erkennen, dass der NKS-Mechanismus gegenüber dem EKS-Mechanismus in allen Temperaturbereichen dominiert. Zu beachten ist, dass das Maximum der Diffusionsrate für den NKS-Mechanismus erst nach einer gewissen Haltezeit auftritt.

#### 4.2.4 Effekt von Bor in Bezug auf das Umwandlungsverhalten von Austenit

Viele Legierungselemente beeinflussen sowohl die Keimbildungsrate als auch die Keimwachstumsrate bei der Umwandlung von Austenit. Dies kann hauptsächlich durch die relativ geringen Diffusionsraten dieser Elemente und der damit verbundenen Verzögerung von diffusionsgesteuerten Prozessen erklärt werden. Bor zeigt hingegen einen ähnlichen Diffusionskoeffizienten wie Kohlenstoff. Deshalb muss ein anderer Mechanismus dafür verantwortlich sein, dass eine sehr geringe Menge an Bor bereits eine enorme Auswirkung auf die Härtebarkeit hat [10].

Die Keimbildung für eine Phasenumwandlung erfolgt aufgrund von Konzentrationsgradienten und Energie-Fluktuationen. Damit ein Keim wachsen kann und stabil wird, benötigt er neben der richtigen Konzentration und Konfiguration auch Energie, damit neue Oberfläche gebildet werden kann und der Keim während des Wachstums von außen wirkende Kräfte überwinden kann. Korngrenzen weisen eine sehr hohe Defektkonzentration auf und sind dementsprechend Stellen mit hoher Energie, an denen die Keimbildung bevorzugt stattfindet [10].

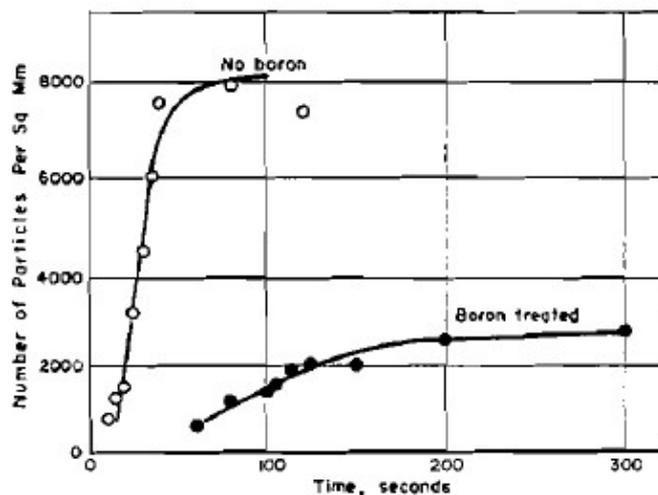
Wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, segregiert Bor zu den Korngrenzen. Dort nimmt das Boratom Positionen in der Korngrenze ein, sodass die Korngrenzenenergie gesenkt wird. Dadurch wird die Triebkraft für die Keimbildung während der Umwandlung verringert. Kommt es allerdings zu einer Übersättigung der Korngrenze, wird die Korngrenzenenergie

durch die hervorgerufene Verzerrung wieder erhöht. Außerdem kann es zu Ausscheidungen von borhaltigen Verbindungen kommen, die während der Umwandlung als zusätzliche Keimbildungsstellen wirken [8, 10, 14].

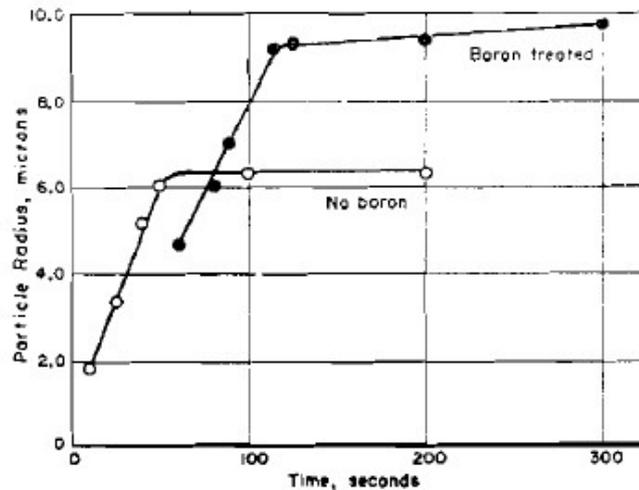
Abbildung 5 zeigt das Keimbildungsverhalten bei 677°C beispielhaft für die Stähle SAE 8620 (0,22 m% C, legiert mit Mn, Si, Ni, Cr, Mo) und SAE 86B20 (gleich wie SAE 8620, zusätzlich mit 10 ppm B legiert) [10]. Der borlegierte Stahl enthält auch nach langer Zeit eine geringere Anzahl an Ferrit-Teilchen als der unbehandelte Stahl.

Abbildung 6 zeigt das Wachstum der bereits vorhandenen Ferrit-Partikel in Abhängigkeit von der Zeit [10]. Die Steigung der Geraden entspricht der Wachstumsgeschwindigkeit der Partikel. Diese ist für beide Stähle gleich, wie man jeweils am steilen Anstieg der beiden Geraden erkennen kann.

Bor verzögert also die Keimbildung von Ferrit (und analog auch von Perlit) stark, hemmt das Wachstum der bereits vorhandenen Keime aber nur unwesentlich.



**Abbildung 5:** Anzahl der Ferrit-Partikel pro Einheitsfläche der Probenoberfläche für die Stähle SAE 8620 und SAE 86B20 [10]



**Abbildung 6:** Radius der größten Ferrit-Partikel für die Stähle SAE 8620 und SAE 86B20 [10]

#### 4.2.5 Verbindungs- und Ausscheidungsbildung von Bor

Bor ist sehr affin zu Sauerstoff und Stickstoff [8, 11, 15]. Mit Sauerstoff bildet es Boroxid ( $B_2O_3$ ) und mit Stickstoff bildet es Bornitrid (BN) [15]. Ebenso können sich Boride und Borocarbide bilden. Entscheidend für eine Ausscheidungsbildung ist, dass das Bor in ausreichender Konzentration vorhanden ist, um B-B Bindungen zu formen. Valenzen spielen bei der Bildung von Boriden dagegen keine Rolle. Obwohl sehr viele stöchiometrische Kombinationen theoretisch möglich sind, treten nur bestimmte Boride und Borocarbide in Stählen auf [11].

$Fe_2B$ : Eisenborid wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) in einem sehr hoch borlegierten Stahl (ca. 400 ppm) nachgewiesen. Es bildet sich bei hohen Austenitisierungstemperaturen und langsamen Abkühlgeschwindigkeiten [14].

$M_3B_2$ : Diese Phase wurde in höherlegierten Stählen (12%Cr-Mo-V und austenitische Stähle) mit 40 ppm Bor identifiziert. Sie bildet sich also bei ausreichender Borkonzentration mit Molybdän, Niob und Vanadium.

$M_{23}(BC)_6$ : Dieses Borocarbide wurde in unterschiedlichen Stählen mittels XRD nachgewiesen. M ist in diesem Fall Eisen, wobei dieses durch Chrom und Molybdän ersetzt werden kann. Auch Kohlenstoff und Bor können sich bis zu einem gewissen Grad gegenseitig substituieren.

$Fe_3(BC)$ : Borozementit wurde in Fe-B-C Legierungen nachgewiesen. Dabei verzerrt Bor die orthorhombische Zelle des  $Fe_3C$ .

Während Boride nur bei großer Borkonzentration gebildet werden, treten Borocarbide häufiger auf [11]. Eine Erhöhung des Molybdän-Gehalts wirkt der Bildung von Borocarbiden

an den Korngrenzen entgegen, weil die Diffusion von Kohlenstoff zu den Korngrenzen unterdrückt wird, indem der Kohlenstoff durch die Bildung von Mo-Karbiden und Mo-C-Clustern abgebunden wird [16].

Liegt die Borkonzentration über 0,007 m%, kann sich ein niedrigschmelzendes B-C-Fe Eutektikum bilden. Dies ist wegen der starken Korngrenzenseigerung von Bor unbedingt zu berücksichtigen. Die mechanischen Eigenschaften des Stahls könnten durch diesen Gefügebestandteil negativ beeinflusst werden [8].

#### 4.2.6 Stickstoff in borlegiertem Stahl

In Abschnitt 4.2.4 wird beschrieben, dass Bor in gelöster Form zu den Korngrenzen diffundiert und dort die Korngrenzenenergie senkt. Deswegen ist dafür zu sorgen, dass das Bor keine Verbindungen mit anderen Elementen wie Stickstoff und Sauerstoff eingeht und damit frei im Gitter diffundieren kann.

Man kann daher Nitridbildner wie Titan, Aluminium und Zirkonium zulegieren, um den Stickstoff abzubinden. Titanitrid (TiN) ist eines der stabilsten Nitride, weswegen Titan gerne für diesen Zweck eingesetzt wird. Es sollte mindestens die stöchiometrische Menge an Titan zulegiert werden, abhängig davon wie viel Stickstoff im Stahl vorhanden ist (in m%-Verhältnis ausgedrückt  $Ti/N \geq 3,4$ ) [17]. Andererseits sollte die Menge an Titan möglichst niedrig gehalten werden, da überschüssiges Titan den Preis des Materials erhöht und unerwünschte Einschlüsse bilden kann. Außerdem wird die Kaltumformbarkeit durch überschüssiges Titan verschlechtert [18].

Eine Möglichkeit, die Wirkung von Bor unter Berücksichtigung von Stickstoff und Titan zu quantifizieren, ist das Bor-Potenzial  $B_p$  [18]. Formel 4.2 beschreibt die Menge an Bor, die im Stahl frei vorliegt, wenn Stickstoff durch Titan abgebunden wird.

$$B_p = x_B - \frac{11}{14} \cdot \left( x_N - \frac{14}{47,9} \cdot x_{Ti} \right) \quad (4.2)$$

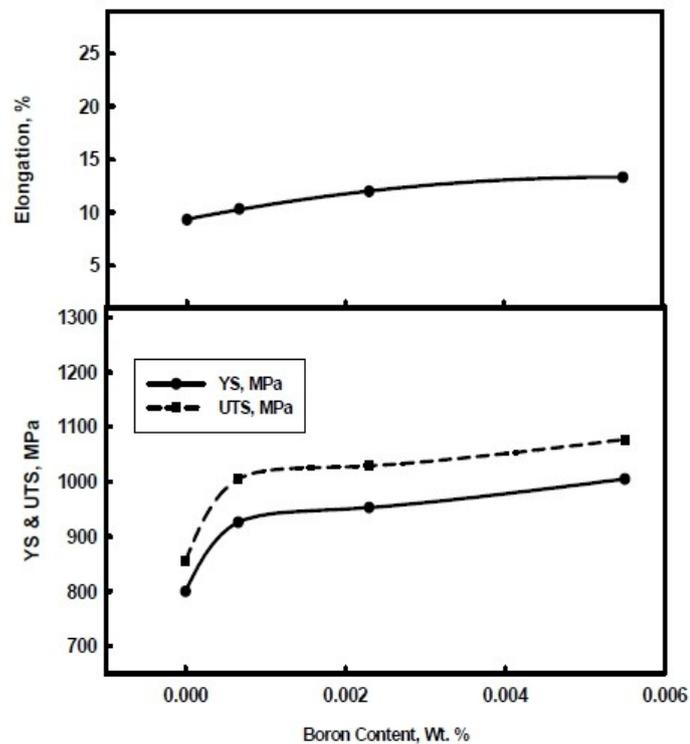
$x_B$ ,  $x_N$  und  $x_{Ti}$  sind die Konzentrationen der jeweiligen Elemente in Massenprozent. Der Term in der Klammer beschreibt die Menge an verbleibendem freiem Stickstoff im Stahl.

#### 4.2.7 Optimale Borkonzentration

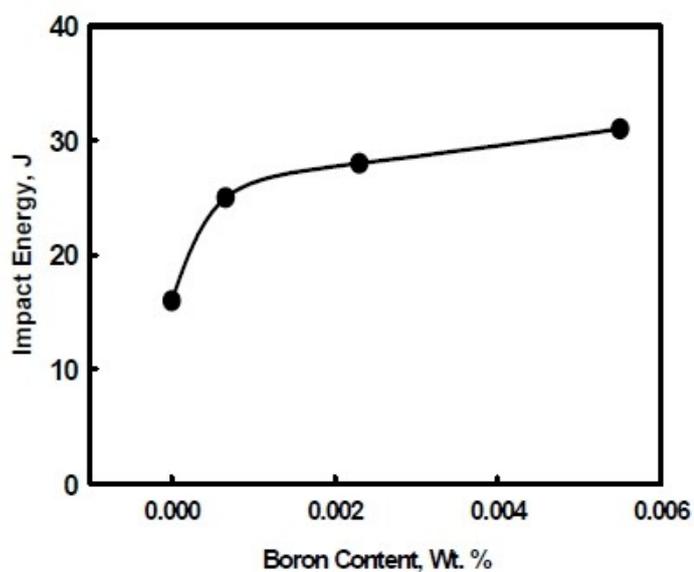
Berücksichtigt man alle zuvor genannten Aspekte, ergibt sich im Stahl eine optimale Borkonzentration für eine maximale Steigerung der Härtebarkeit. Für Mn-legierte Stähle wurde mehrfach der optimale Borgehalt ermittelt [14, 17, 18].

Abbildung 7 und Abbildung 8 zeigen die Ergebnisse von Ghali et al. [17] für Stähle mit 0,35 m% C und 1,20 m% Mn. Man erkennt einen starken Anstieg von Streckgrenze ( $YS$ ),

Zugfestigkeit (UTS) und Schlagzähigkeit mit steigendem Borgehalt bis zu 0,0023 m%. Eine weitere Erhöhung der Borkonzentration führt nur zu einem gemäßigten Anstieg dieser Werte. Das heißt, dass ab dieser Konzentration die Wirkung von Bor nachlässt.



**Abbildung 7:** Zugfestigkeit, Streckgrenze, Bruchdehnung in Abhängigkeit vom Borgehalt [17]



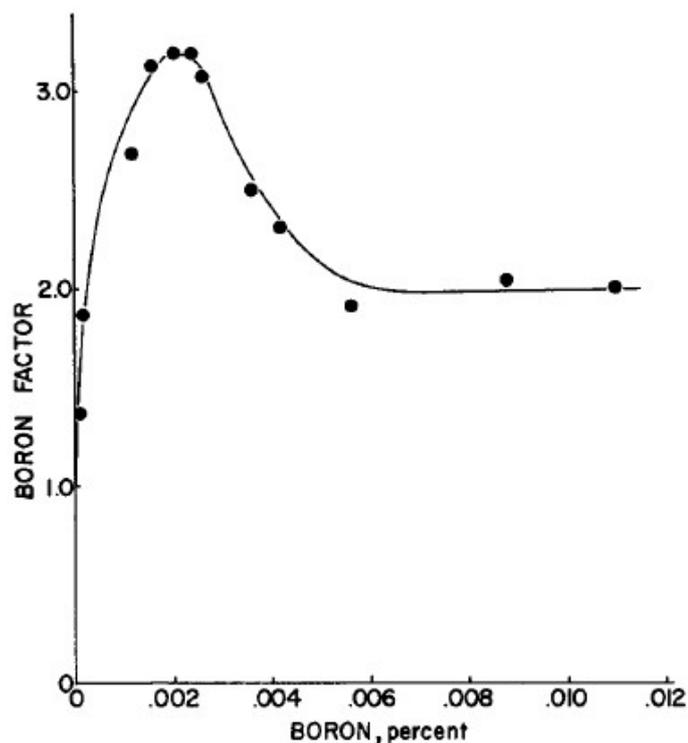
**Abbildung 8:** Schlagzähigkeit in Abhängigkeit vom Borgehalt [17]

Melloy et al. [14] sowie Lin et al. [18] bewerteten den Effekt von Bor auf die Härtebarkeit des Stahls mithilfe des Borfaktors  $f_B$ , der mit Formel 4.3 berechnet werden kann:

$$f_B = \frac{D_I \text{ borlegiert}}{D_I \text{ ohne Bor}} \quad (4.3)$$

$D_I$  beschreibt den Durchmesser eines Rundstabes, der durch Wasserabschreckung gerade noch durchvergütet werden kann. Dieser Wert wird durch die Auswertung der Abschreckkurven von Jominy-Versuchen ermittelt.

Abbildung 9 zeigt das Ergebnis der Untersuchungen von Melloy et al. [14] an Stählen mit ca. 0,2 m% C, 0,7 m% Mn und 0,55 m% Mo. Die optimale Borkonzentration liegt demnach zwischen 0,0015 m% und 0,0025 m%. Hier wird ein Borfaktor > 3 erreicht. Auch die spröde-duktil Übergangstemperatur zeigt in diesem Konzentrationsbereich ein Minimum, wie in Abbildung 10 dargestellt ist.



**Abbildung 9:** Borfaktor in Abhängigkeit vom Borgehalt [14]

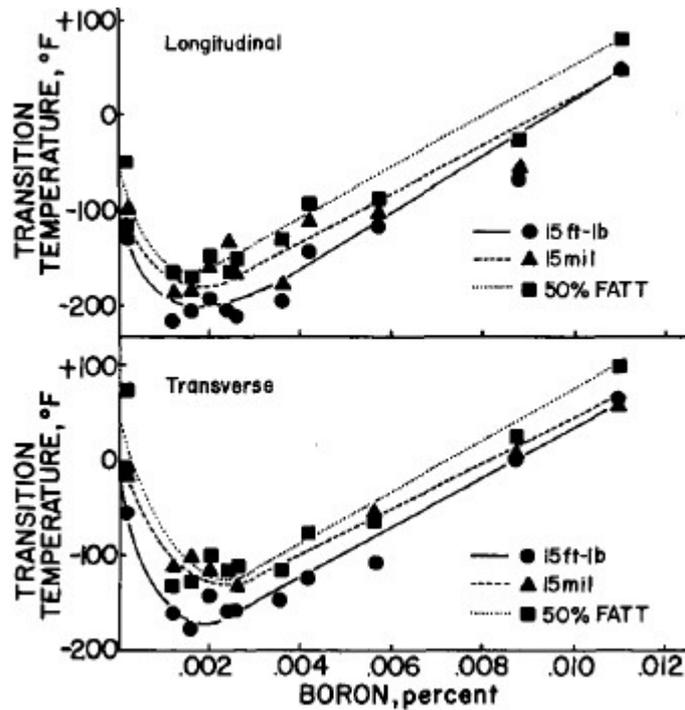


Abbildung 10: Spröd-duktil Übergangstemperatur in Abhängigkeit vom Borgehalt [14]

Zu ähnlichen Resultaten kamen Lin und Cheng [18]. Sie führten mit einer Vielzahl von Stählen mit ähnlicher Zusammensetzung Versuche durch. Die Stähle enthielten ca. 0,33 m% C und 0,90 m% Mn. Der Verlauf des Borfaktors in Abhängigkeit vom Bor-Potenzial ist in Abbildung 11 für Stähle mit unterschiedlichen B-, N- und Ti-Gehalten eingezeichnet. Auch hier liegt die optimale Borkonzentration bei ca. 0,0020 m%.

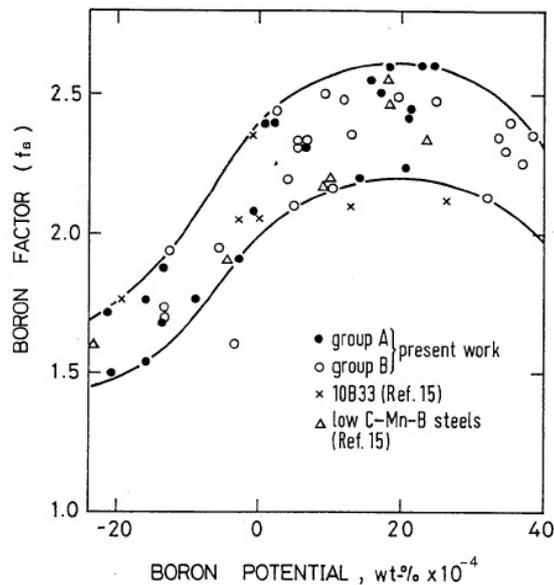
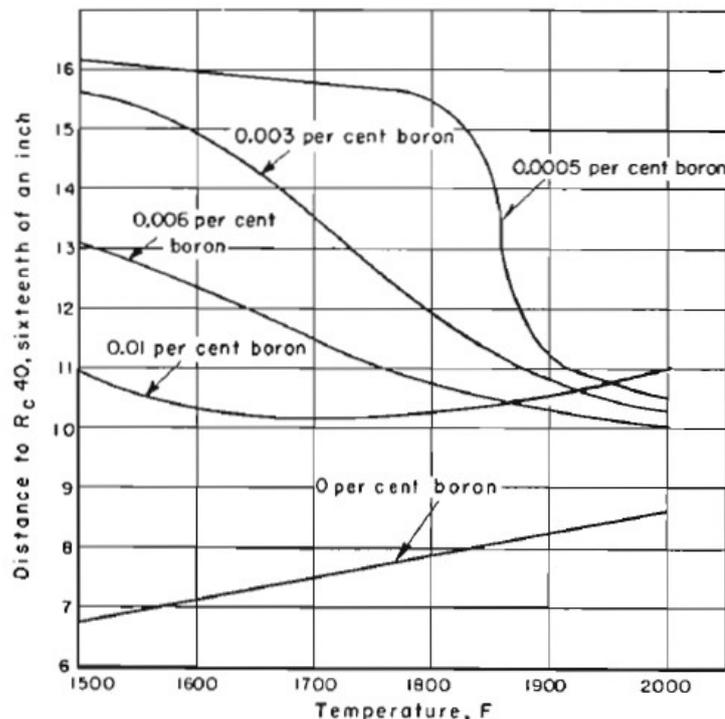


Abbildung 11: Borfaktor in Abhängigkeit vom Bor-Potenzial [18]

#### 4.2.8 Wärmebehandlung eines borlegierten Stahls

Wie bereits in Abschnitt 4.2.3 erläutert, wandert Bor durch den NKS-Mechanismus zu den Korngrenzen. Austenitisierungstemperatur, Haltezeit und Abkühlrate haben deshalb einen großen Einfluss auf die Wirkungsweise von Bor im Stahl [13].

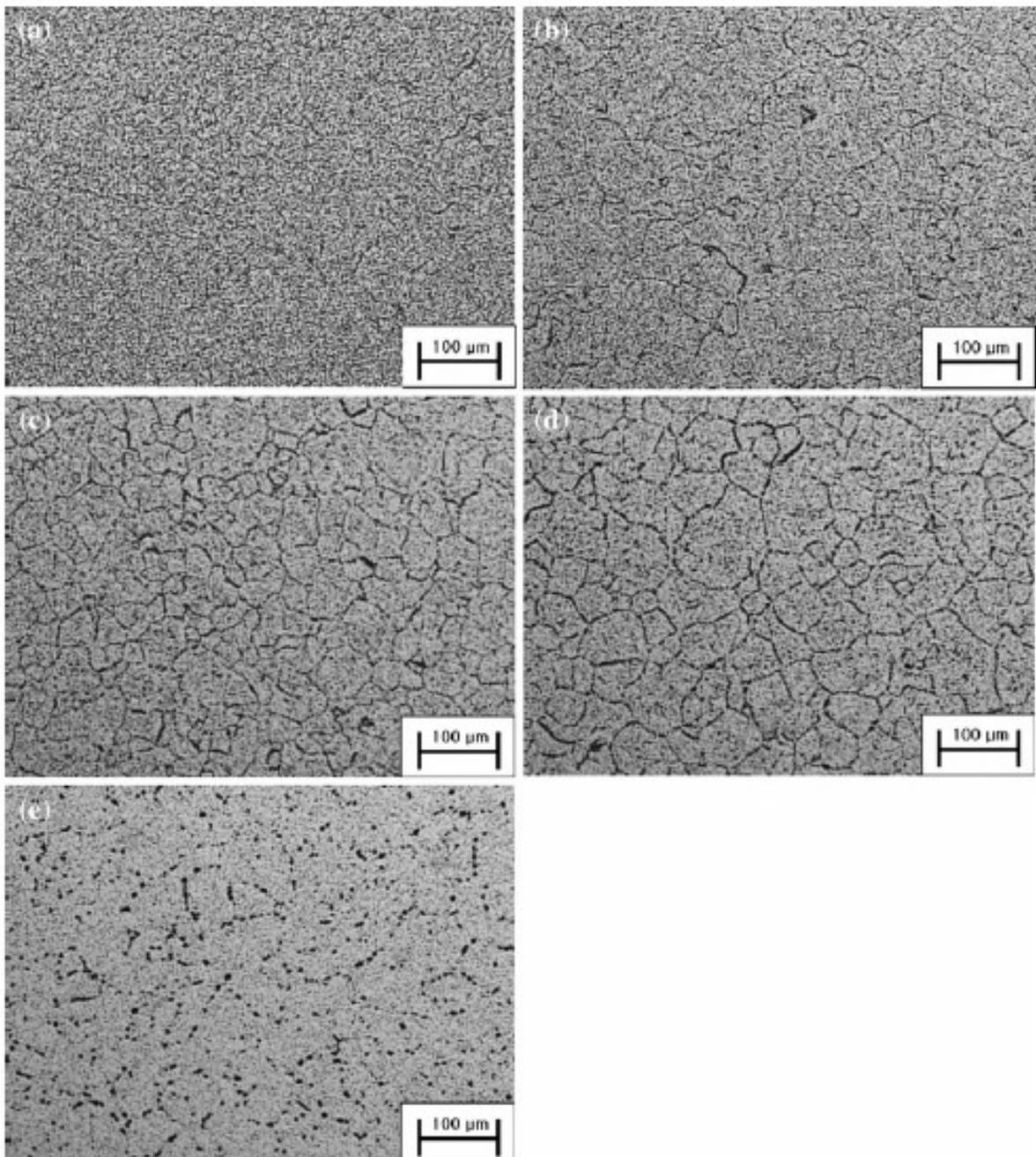
*Austenitisierungstemperatur:* Abbildung 12 zeigt die Härbarkeit von Stählen mit unterschiedlichem Borgehalt in Abhängigkeit von der Austenitisierungstemperatur [10]. Der borfreie Stahl zeigt eine bessere Härbarkeit mit höherer Temperatur. Dies ist auf das Wachstum der Austenitkörner zurückzuführen. Die borlegierten Stähle zeigen ebenfalls Austenitkornwachstum. Dies führt aber dazu, dass die Korngrenzen im anschließenden Abkühlprozess mit Bor übersättigt werden und borhaltige Ausscheidungen gebildet werden. So entstehen zusätzliche Keimstellen für die Bildung von Bainit oder Ferrit/Perlit, was sich negativ auf die Härbarkeit auswirkt [10].



**Abbildung 12:** Härbarkeit in Abhängigkeit von der Austenitisierungstemperatur [10]

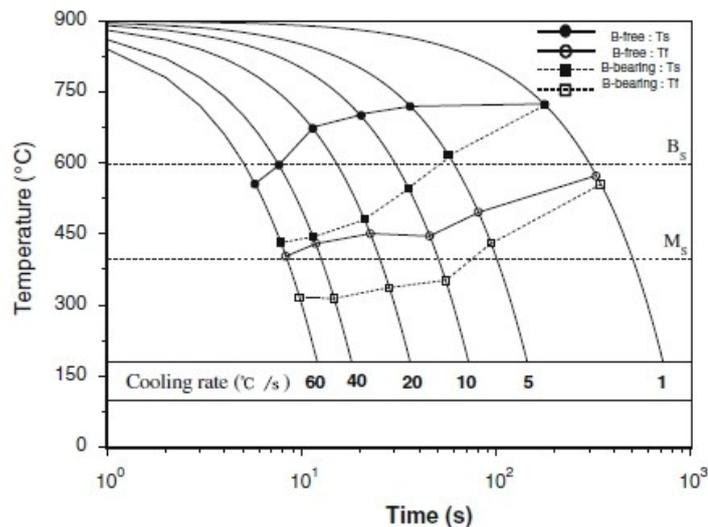
*Haltezeit:* Wenn Leerstellen im Material vorhanden sind, formen sich Bor-Leerstellen-Komplexe, die zu den Korngrenzen wandern. Gibt man dem Material genügend Zeit, sind alle Leerstellen ausgelöscht und das Material erreicht den Gleichgewichtszustand. Ab hier diffundiert das Bor wieder zurück ins Austenitkorn [13].

*Kühlrate:* Ist die Kühlrate sehr hoch ( $> 100$  K/s), hat das Bor keine Zeit an die Korngrenzen zu diffundieren. Das Bor ist im Korn homogen verteilt. Dies wird in Abbildung 13 belegt, in der die einzelnen Bilder durch „particle tracking autoradiography“ (PTA) aufgenommen wurden. Ist die Kühlrate zu niedrig (1 K/s), bilden sich Ausscheidungen, was ebenfalls die Wirkung von Bor annulliert. Die optimale Kühlrate für die Segregation von Bor beträgt 5 bis 20 K/s. Für diese Kühlraten ist eine optimale Umwandlungsverzögerung zu erwarten [13].



**Abbildung 13:** Borverteilung in einem Mo-B Stahl von 1200°C abgekühlt: (a) 100 K/s, (b) 40 K/s, (c) 20 K/s, (d) 10 K/s, (e) 1 K/s [13]

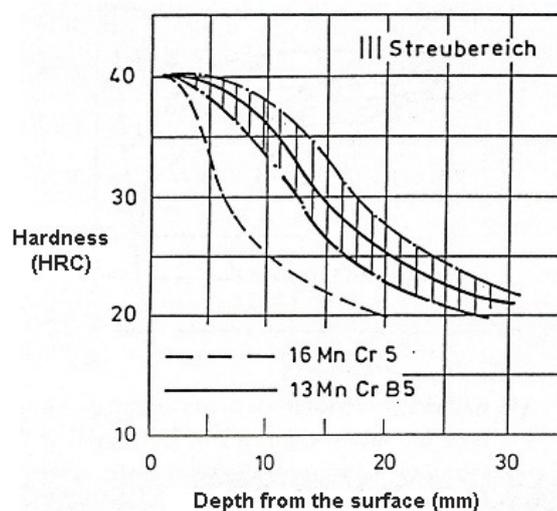
Abbildung 14 zeigt den Effekt der Kühlrate auf die Umwandlungsverzögerung.  $T_s$  steht für „Starttemperatur der Umwandlung“,  $T_f$  steht für „Finishtemperatur der Umwandlung“. Während für 1 K/s kein Unterschied zwischen dem borfreien (durchgezogene Linie) und dem borlegierten Stahl (strichlierte Linie) feststellbar ist, ist die Umwandlungsverzögerung bei 20 K/s am größten und nimmt dann wieder ab [13].



**Abbildung 14:** Vergleich der Umwandlungspunkte für unterschiedliche Kühlraten.  $B_s$  und  $M_s$  sind empirisch berechnete Werte [13]

#### 4.2.9 Eigenschaften eines borlegierten Stahls

Die Umwandlungsverzögerung der Ferrit- und Perlit-Stufe führt zu einem Gefüge mit höherem Martensit- oder Bainitgehalt. Dadurch wird die Durchvergütbarkeit eines Bauteils stark erhöht, während die Oberflächenhärte gleich bleibt. Anhand der Härteverläufe eines Mn-Cr-Stahls mit und ohne Bor ist dies in Abbildung 15 zu erkennen [15].



**Abbildung 15:** Effekt von Bor auf den Härteverlauf eines Mn-Cr-Stahls [15]

Neben der Erhöhung von Zugfestigkeit und Streckgrenze bei gleichzeitiger Erhöhung der Duktilität bietet ein Borstahl weitere interessante Eigenschaften [15, 18, 19, 20]:

- Höhere Bruchzähigkeit durch Verhinderung von interkristallinem Bruch
- Verbesserte Kaltumformbarkeit
- Verbesserte Extrudierbarkeit
- Geringere Härte im Lieferzustand → verbesserte Bearbeitbarkeit und höhere Werkzeuglebensdauer
- Verbesserte Schweißbarkeit durch geringeres Kohlenstoffäquivalent
- Weniger empfindlich gegen Härterisse; weniger Verzug beim Härten
- Einsparung von Rohstoffkosten durch Ersatz von Chrom, Silizium, Mangan

## 5 Experimentelle Durchführung

### 5.1 Probenmaterial

Es wurden zwei Werkstoffe untersucht. Diese wurden mit „42CrMo4 Standard“ und „EVO III“ bezeichnet. Die chemische Zusammensetzung der beiden Werkstoffe laut Schmelzbericht ist der Tabelle 1 zu entnehmen [21, 22].

**Tabelle 1:** Chemische Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe in m%, Rest Fe

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Cu	Ti	N	B
<b>42CrMo4</b>	0,41	0,27	0,73	1,15	0,47	0,27	0,11	0,11	0,0016	0,007	0,0003
<b>EVO III</b>	0,41	0,23	0,85	1,11	0,48	0,28	0,10	0,08	0,019	0,007	0,0037

Das Probenmaterial wurde in Form von vier Blöcken geliefert, die von Schmiedestäben abgetrennt wurden.

- Block 1: 42CrMo4 Standard; Chargenbezeichnung 98336; Ø 295 mm x 100 mm
- Block 2: EVO III; Chargenbezeichnung 97700; Ø 305 mm x 100 mm
- Block 3: 42CrMo4 Standard; Chargenbezeichnung 98336; Ø 295 mm x 500 mm
- Block 4: EVO III; Chargenbezeichnung 97700; Ø 305 mm x 475 mm

Block 1 und Block 2 wurden im vorvergüteten Zustand geliefert. Block 3 und Block 4 wurden vor der Lieferung mit folgenden Wärmebehandlungsparametern vergütet:

Härten: 870°C – 5 h – Wasser

Anlassen: 600°C – 8 h – Luft

Zur weiteren Verarbeitung wurden aus den Blöcken Scheiben mit den Abmessungen 300 x 70 x 8 mm<sup>3</sup> herausgesägt. Diese wurden entsprechend der Nummerierung der Blöcke mit S1, S2, S3 und S4 bezeichnet.

### 5.2 Berechnungen mit Thermo-Calc

Betrachtet man die Theorie, stellt sich die Frage, inwieweit Bor in einem Stahl mit definierter Zusammensetzung in gewünschter Form vorliegt. Hier bietet Thermo-Calc die Möglichkeit, vor allem für lange Wärmebehandlungen eine erste Abschätzung zu machen, weil mit dieser Software thermodynamische Gleichgewichte berechnet werden können. Als Grundlage für die Berechnungen dient die Minimierung der Gibbs'schen Energie im betrachteten System.

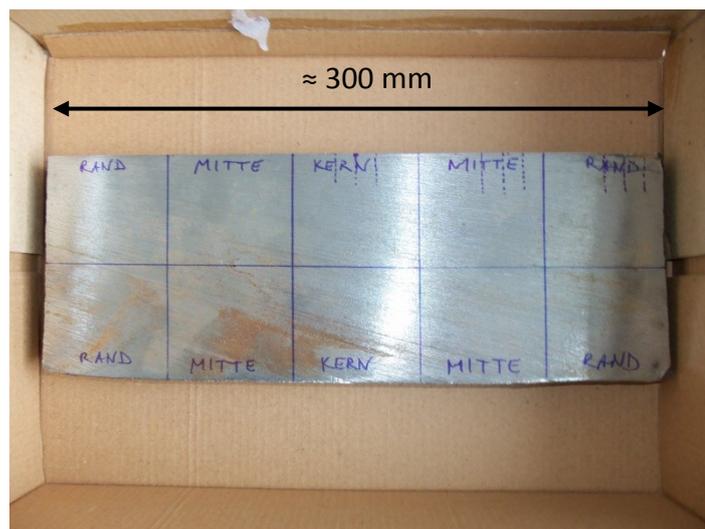
Für die Simulationen wurden die Datenbank TCFE7 und das Berechnungsmodul POLY-3 verwendet. Als Grundlage für die chemische Zusammensetzung diente der Schmelzbericht des EVO III (Tabelle 1). Es wurden alle vom Programm vorgeschlagenen Phasen in der Berechnung berücksichtigt. Die Benennung der Phasen wird im Abschnitt 6.1 erläutert.

### 5.3 Erstellung von ZTU-Schaubildern

Zur Beurteilung der Umwandlungsverzögerung durch Bor wurden kontinuierliche ZTU-Schaubilder erstellt. Dazu wurden die Scheiben gemäß Abbildung 16 in drei Bereiche unterteilt: Kern, Mitte und Rand. Aus jedem Bereich wurden Stäbchen parallel zur Längsachse des Schmiedestabs geschnitten (strichlierte Linien im Bild) und anschließend auf  $\varnothing 5$  mm rund gedreht. Aus diesen Stäbchen konnten durch Trennen und planparallel Schleifen Proben für die Dilatometrie mit einer Länge von 10 mm hergestellt werden. Die Probenbezeichnung für alle Untersuchungen enthielt die Nummer der Scheibe sowie die Position im Schmiedestab und erfolgte gemäß Tabelle 2.

**Tabelle 2:** Probenbezeichnung

	<b>Block 1</b>	<b>Block 2</b>	<b>Block 3</b>	<b>Block 4</b>
<b>Kern</b>	S1K	S2K	S3K	S4K
<b>Mitte</b>	S1M	S2M	S3M	S4M
<b>Rand</b>	S1R	S2R	S3R	S4R



**Abbildung 16:** Aufteilung der Scheibe in Kern, Mitte und Rand

Die Wärmebehandlungen wurden mit einem Dilatometer des Typs Bähr DIL805A mit Schubstangen aus Quarz durchgeführt. Als Abschreckmedium diente Stickstoff. Die Temperaturaufzeichnung erfolgte mit einem Typ S Thermoelement, wobei die Drähte durch Punktschweißen mit der jeweiligen Probe verbunden wurden.

Die Austenitisierung erfolgte mit den folgenden Parametern:

Aufheizrate: 100°C/h

Austenitisierungstemperatur: 870°C

Haltezeit: 3 h

Die Abkühlrate wurde mithilfe des Abschreckparameters  $\lambda$  festgesetzt. Hierbei gilt:

$$\lambda = \frac{t_{8/5}}{100} \quad (5.1)$$

$t_{8/5}$ ... Zeit für die Abkühlung von 800°C auf 500°C in Sekunden

Zur Auswertung der Versuche wurde die dazugehörige Software DIL805 V10.0 der Fa. Bähr verwendet. Dabei wurde gemäß der Norm SEP 1681 [23] zur Bestimmung der Umwandlungspunkte die relative Längenänderung der Probe über der Temperatur aufgetragen und die Tangentenmethode angewandt.

Um welche Gefügebestandteile es sich bei den jeweiligen Umwandlungspunkten tatsächlich handelte, wurde durch Schliffpräparation und Härtemessung geklärt.

## 5.4 Schliffpräparation

Zur Charakterisierung des Grundzustands und zur Identifizierung der Gefügebestandteile nach der Wärmebehandlung wurden metallografische Schlitte hergestellt. Dazu wurden die Proben mit der Trennmaschine ATM Brillant 221 mit einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trennscheibe geschnitten und zur weiteren Präparation mit der Einbettpresse Struers Citopress-20 in Polyfast eingebettet. Darauf folgte mit der Maschine des Typs Struers TegraPol-31 das Schleifen mit SiC-Schleifpapier der Körnungen 320, 500, 800, 1000 und 1200 und das Polieren mit Diamantsuspensionen mit den Partikelgrößen 3 µm und 1 µm.

Die Kontrastierung der Gefügebestandteile erfolgte mit einer Nital-Ätzung (10 ml HNO<sub>3</sub> 3 %, verdünnt mit 10 ml Ethanol) bei einer Ätzdauer von 6 Sekunden.

## 5.5 Härtemessung

Die Messung der Makrohärte der unterschiedlichen Schlitze wurde am Universalhärteprüfer EMCO Test M4C 025 G3M durchgeführt. Dabei erfolgte eine Vickers-Härteprüfung mit einer Belastung von 98,1 N und einer Belastungszeit von 15 s (HV10 Standard). Zur statistischen Auswertung der Härtewerte wurde aus fünf Eindrücken pro Probe ein Mittelwert gebildet.

Die Mikrohärtigkeit des Zustands 42CrMo4, Kern,  $\lambda = 2$  wurde am Gerät MICRO-DUROMAT 4000 der Firma Reichert-Jung mit einer Belastung von 1,962 N und einer Belastungszeit von 10 s gemessen (HV0,2).

Die Ausmessung der Härteeindrücke erfolgte am Lichtmikroskop Polyvar MET von Reichert-Jung mithilfe der Software analySIS.

## 5.6 Korngrenzenpräparation für Atomsondenmessungen

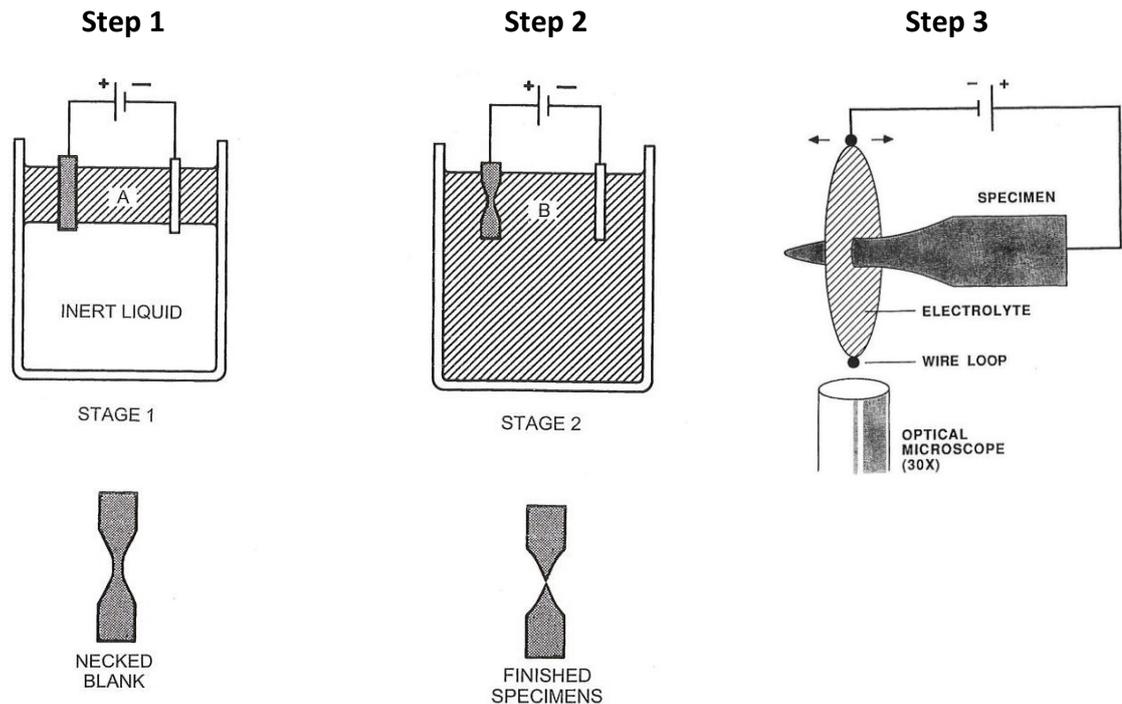
Um nachzuweisen, dass Bor während der Wärmebehandlung tatsächlich an die Korngrenzen diffundiert und so für die erwartete Umwandlungsverzögerung verantwortlich ist, wurde eine ehemalige Austenitkorngrenze des Zustands EVO III, Kern, gezielt mit der Atomsonde gemessen.

Für Messungen mit der Atomsonde (Atom Probe Tomography, APT) sind Proben mit einem Spitzenradius von 50 – 100 nm notwendig. Dies kann nur durch elektrolytische Präparation oder alternativ durch eine Präparation mittels Focused Ion Beam (FIB) kombiniert mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) erreicht werden. Um eine ehemalige Austenitkorngrenze mit der Atomsonde messen zu können, sollte diese in den ersten 200 nm der Probenspitze liegen. In den folgenden Abschnitten wird erläutert, wie dies realisiert wurde.

### 5.6.1 Elektrolytische Spitzenpräparation

Aus den zuvor mit  $\lambda = 0,1$  wärmebehandelten Proben wurden Stäbchen mit quadratischem Querschnitt ( $0,3 \times 0,3 \times 10 \text{ mm}^3$ ) geschnitten und in mehreren Schritten in einem Goldring als Gegenelektrode elektrolytisch poliert [24]. Die Präparationsschritte sind in Abbildung 17 skizziert. Nachdem in Step 1 in der Mitte des Stäbchens ein Hals geformt wurde und das Stäbchen in Step 2 durchtrennt wurde, erfolgte Step 3 zum Nachspitzen, sodass eine messfertige Spitze vorlag.

Als Ätzmittel diente 25 % Perchlorsäure in reiner Essigsäure für Step 1 und 2 % Perchlorsäure in 2-Butoxyethanol für Step 2 und Step 3. Eine genauere Beschreibung des gesamten Prozesses liefern Miller et al. [24].



**Abbildung 17:** Prinzipieller Ablauf des elektrolytischen Polierens [24]

### 5.6.2 Zielpräparation der ehemaligen Austenitkorngrenze

Die gezielte Präparation einer Grenzfläche wurde von K. Babinsky et al. [25] für Molybdän bereits untersucht und durchgeführt. Eine Kombination von elektrolytischem Polieren mit einer Zielpräparation im FIB und t-EBSD-Messungen ist hier für eine typische Mikrostruktur in Molybdän zielführend.

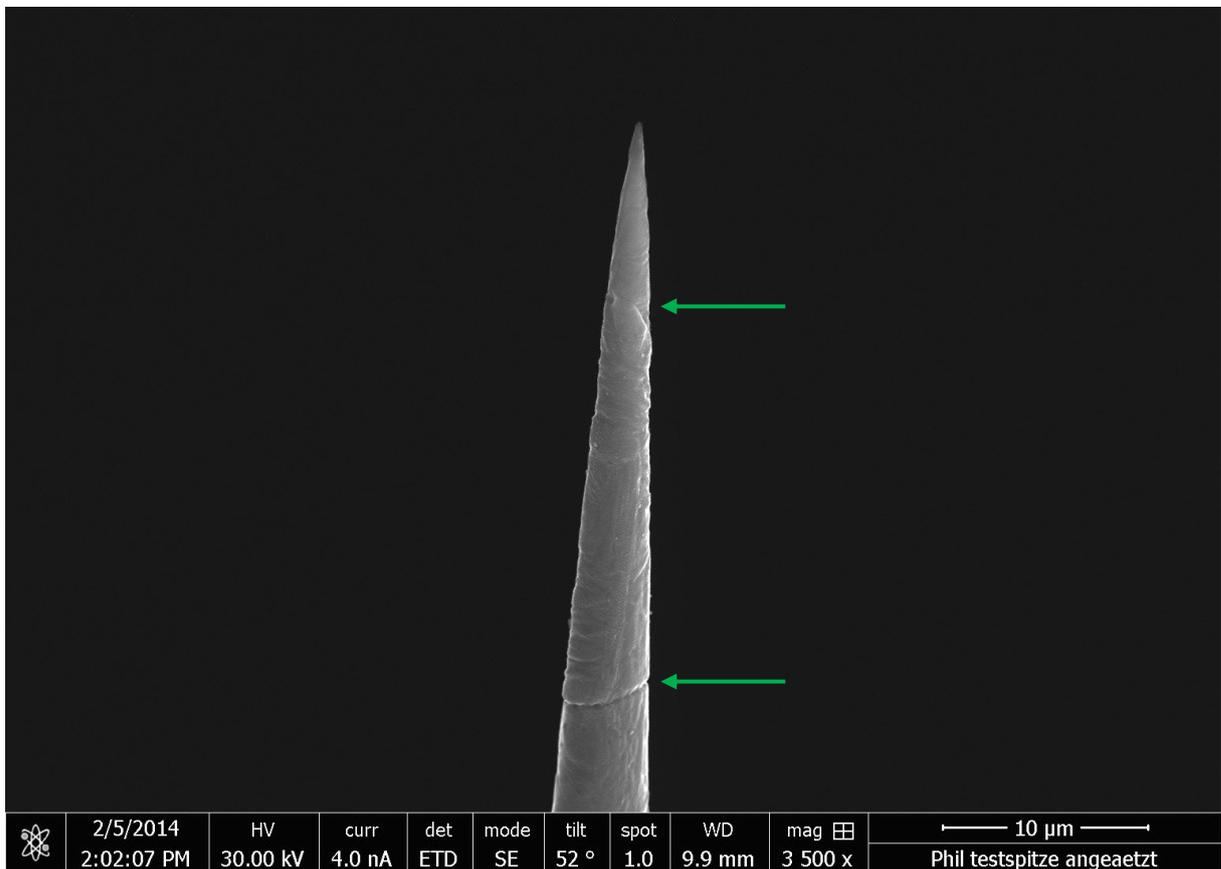
Durch die Mikrostruktur bedingt enthält ein martensitischer Stahl sehr viele Grenzflächen. Jeweils benachbarte Martensitlatten haben immer eine unterschiedliche Orientierung. Laut Literatur sollten Martensitlatten aber keine Bor-Segregationen aufweisen (siehe Kapitel 4.2.3). Daher musste gezielt nach einer Austenitkorngrenze gesucht werden. Die ehemalige Austenitkorngröße betrug jedoch ca. 30  $\mu\text{m}$ . Somit musste die Methode nach Babinsky weiterentwickelt und erweitert werden, um zum gewünschten Ergebnis zu kommen.

Zuerst wurden die ehemaligen Austenitkorngrenzen auf der APT-Spitze durch eine Tauchätzung sichtbar gemacht. Dazu wurde die Spitze für 5 Minuten in das Ätzmittel (100 ml kaltgesättigte Pikrinsäure, 5 ml Agepon, 10 ml Xylol, 0,5 ml HCl [26]) getaucht und anschließend mit Ethanol und Isopropanol gereinigt.

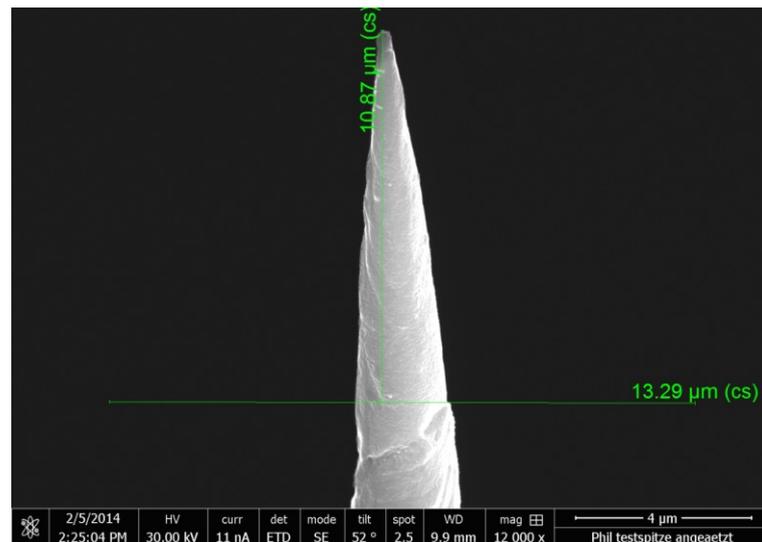
Die weiteren Arbeitsschritte erfolgten in einem FIB/REM des Typs FEI Versa 3D DualBeam. Den prinzipiellen Aufbau sowie die wichtigsten Möglichkeiten zur Nutzung eines Dual Beam

Geräts hat P.R. Munroe zusammengefasst [27]. Zusätzlich ist dieses Gerät mit einem EDAX Hikari XP EBSD (= Electron Back Scatter Diffraction) System ausgestattet. Die Software EDAX OIM Data Collection 7 sammelte die Daten der EBSD Messungen, die mit der Software EDAX OIM Analysis 7 ausgewertet wurden.

Zuerst wurde anhand der Gräben, die durch den Materialabtrag während der zuvor beschriebenen Tauchätzung entstanden waren, abgemessen, wo die erste ehemalige Austenitkorngrenze lag. In Abbildung 18 ist eine REM-Aufnahme der Spitze zu sehen. Man erkennt zwei Gräben, die ca. 10  $\mu\text{m}$  bzw. ca. 30  $\mu\text{m}$  vom Ende der Spitze entfernt sind. Der obere der beiden Gräben wurde für die Zielpräparation ausgewählt. Abbildung 19 ist eine Detailaufnahme dieses Grabens, nachdem die Spitze zur Kontrolle rotiert wurde, inklusive Markierung für die Präparation.



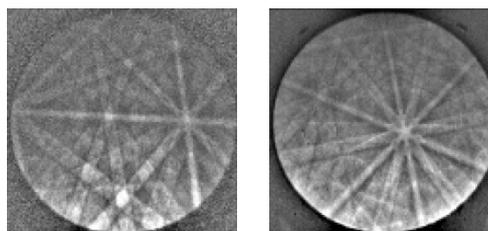
**Abbildung 18:** REM-Aufnahme der angeätzten Atomsondenspitze für die Messung der ehemaligen Austenitkorngrenze. Die Pfeile markieren die durch die Tauchätzung sichtbar gemachten ehemaligen Austenitkorngrenzen



**Abbildung 19:** Detailaufnahme vom oberen Graben in Abbildung 18. Diese Korngrenze wurde für die Zielpräparation ausgewählt. In grüner Farbe sind Hilfsmarkierungen für die Präparation eingezeichnet

Trägt man Material von der Spitze ab, um die Austenitkorngrenze richtig zu positionieren, verschwinden die Gräben und damit die offensichtliche Information, wo sich die Austenitkorngrenze befindet. Deshalb wurde die Präparation mit t-EBSD-Messungen unterstützt, um die Austenitkorngrenze identifizieren zu können. Durch abwechselnde Ausführung von Annular Milling und t-EBSD Messungen wurde so die Austenitkorngrenze in den ersten 300 nm der Spitze positioniert.

Aufgrund der Aufgabenstellung wurden keine herkömmlichen EBSD-Messungen durchgeführt, sondern sogenannte transmission-EBSD (t-EBSD) Messungen. Dabei werden nach der Bestrahlung einer dünnen Probe nicht die rückgestreuten Elektronen gemessen, sondern diejenigen, die das Material durchstrahlen und dabei gestreut werden. Dadurch kann die Auflösung des empfangenen Signals signifikant verbessert werden und die Qualität der erhaltenen Bilder wird erhöht. Abbildung 20 zeigt Beispiele für typische Kikuchi-Pattern von t-EBSD Messungen. Details zur Methode t-EBSD und einen Vergleich zu herkömmlichem EBSD liefern Keller und Geiss [28].

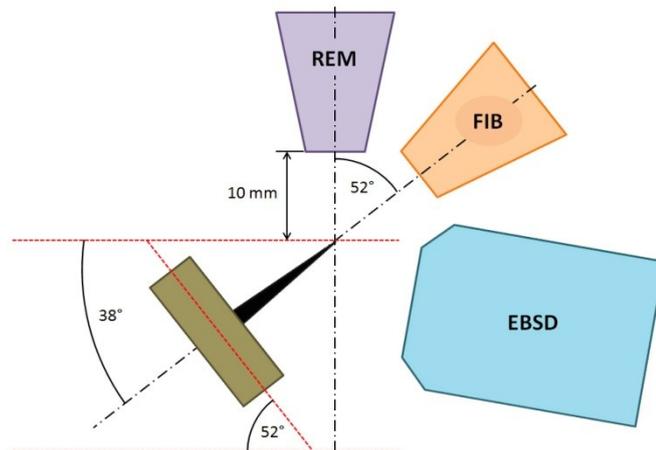


**Abbildung 20:** Beispielhafte Kikuchi-Pattern von t-EBSD-Messungen einer Testspitze

Im verwendeten FIB/REM kreuzen sich der Elektronen- und der Ionenstrahl in der euzentrischen Höhe von 10 mm. Deshalb wurde für sämtliche Arbeitsschritte ein Arbeitsabstand von 10 mm gewählt. Als Stage Tilt wurde  $52 \pm 2^\circ$  eingestellt, sodass die Achse der Spitze möglichst parallel zum Ionenstrahl verlief. Der verwendete Messaufbau ist in Abbildung 21 skizziert. Um Material von der Spitze abzutragen, erfolgte ein Annular Milling mit Galliumionen im FIB bei 30 kV mit unterschiedlichen Strömen. Der letzte Milling Schritt zur Fertigstellung der Probe wurde mit einer Spannung von 5 kV ausgeführt, um die Anzahl der implantierten Galliumionen in der Probe zu minimieren. Die t-EBSD Messungen erfolgten im REM mit den Parametern in Tabelle 3. Die Stepsize der Messungen wurde je nach Größe des gemessenen Bereichs variiert und wird jeweils im Text angegeben. Zur Darstellung der Messungen und Identifizierung der Korngrenzen wurde in der Auswertungssoftware eine „Inverse Pole Figure (IPF) Crystal Direction Map“ erstellt und oftmals auch eine „Image Quality (IQ) Map“ darüber gelegt. Der Confidence Index wurde auf 0,1 gesetzt, um schlecht indizierte Punkte aus dem Bild zu entfernen.

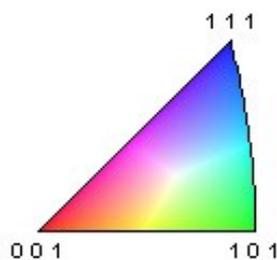
**Tabelle 3:** Parameter für die während der Zielpräparation durchgeführten t-EBSD Messungen

Parameter	Wert
Spannung	30 kV
Strom	11 nA
Binning	4x4
Winkel	-38°
Hintergrund	Enhanced
Hough P. Type	Classic+
Hough Resolution	Low
Convolution Mask	9x9
Binned Pattern Size	120
Theta Step Size	0,5



**Abbildung 21:** Messaufbau für t-EBSD im FIB. In schwarz ist die APT-Spitze dargestellt. Die REM-Säule (lila im Bild) dient zur Bildgebung während der gesamten Präparation und als Elektronenquelle für die Elektronen, die während einer t-EBSD-Messung an der APT-Spitze gestreut und vom EBSD-Detektor (blau im Bild) eingefangen werden. Materialabtrag erfolgt mit dem Focused Ion Beam (orange im Bild)

Durch Auswertung des Kikuchi-Patterns eines Messpunktes kann auf die Orientierung des gemessenen Kristalls in der Probe geschlossen werden. Diese Orientierung wird in der „Inverse Pole Figure Crystal Direction Map“ durch einen farbigen Punkt dargestellt. Die farbliche Zuteilung erfolgt gemäß dem Orientierungsdreieck in Abbildung 22. Die „Image Quality Map“ zeigt durch Veränderung der Helligkeit der Messpunkte an, wie gut die Qualität der detektierten Kikuchi-Pattern war. Da die Lage der unterschiedlichen Körner nun bekannt ist, kann auch die Misorientierung zwischen den Körnern bestimmt werden. Dazu wird die Misorientierung zwischen zwei Messpunkten bestimmt.



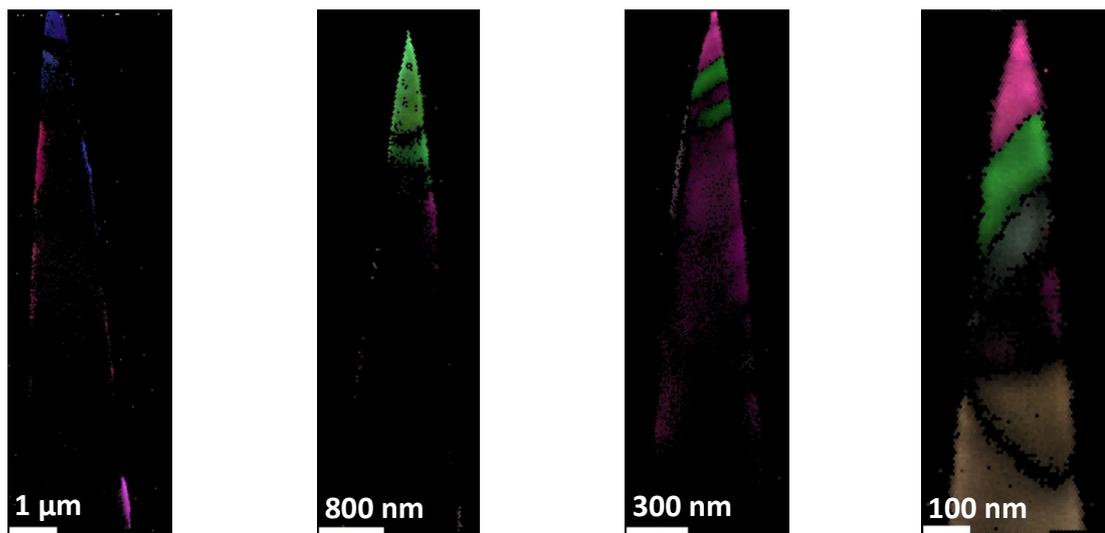
**Abbildung 22:** Orientierungsdreieck für IPF Crystal Direction Maps zur Visualisierung von EBSD-Messungen

Ein ehemaliges Austenitkorn ist im martensitischen Zustand in mehrere „Packets“ (Pakete) aufgeteilt. Martensitlatten des selben Packets weisen gemäß der Kurdjumov-Sachs Beziehung nur bestimmte Winkelbeziehungen zueinander auf [29]. Folgende Winkel kommen in Frage: 10,53°; 14,88°; 20,61°; 21,06°; 47,11°; 49,47°; 50,51°; 51,73°; 57,21°; 60°.

Daher wurde nach einem Winkel zwischen Körnern gesucht, der keinem der Kurdjumov-Sachs Winkel entspricht. Es wurde davon ausgegangen, dass solch eine Grenzfläche einer ehemaligen Austenitkorngränze entspricht und keine Lattengrenze ist.

Die t-EBSD Messungen nach jeweiligem Materialabtrag mit dem Ionenstrahl sind in Abbildung 23 nachzuvollziehen (Stepsize von links nach rechts: 30 nm, 30 nm, 10 nm, 8 nm). Während am Anfang die Qualität der Bilder aufgrund der Rückstände an der Oberfläche durch Ätzung und Oxidation relativ schlecht ist, erhält man nach einigen Bearbeitungsschritten und der Wahl einer höheren Vergrößerung des REM-Bildes hochauflösende Bilder von Scans mit hoher Qualität der Kikuchi-Pattern. Nach mehreren Bearbeitungsschritten konnte die ehemalige Austenitkorngränze in einem Abstand von 300 nm zur Spitze der Probe positioniert werden.

Die fertig präparierte Spitze wurde unmittelbar in die Vakuumkammer der Atomsonde eingeschleust, um eine oxidative Schädigung der Oberfläche zu vermeiden.



**Abbildung 23:** t-EBSD-Messungen: Evolution der Spitze durch mehrmaligen Materialabtrag während der Zielpräparation im FIB; jeweils IPF + IQ

## 5.7 APT-Messung

Die Funktionsweise der Atomsonde haben Miller und Forbes [30] ausführlich beschrieben. Die Messungen erfolgten am Gerät LEAP 3000X HR der Firma Cameca. Die zielpräparierte Spitze wurde im Laser Modus mit einer Laserenergie von 0,3 nJ und einer Pulsrate von 250 kHz bei einer Temperatur von 60 K gemessen. Die Target Evaporation Rate wurde auf 1 % gesetzt.

Weiters erfolgten zwei Messungen von elektrolytisch polierten Spitzen zur chemischen Analyse der martensitischen Matrix im Voltage Modus mit einer Pulsrate von 200 kHz, einer Target Pulse Fraction von 0,20 und einer Target Evaporation Rate von 1 % bei einer Temperatur von 60 K.

Zur Auswertung der Rohdaten der Messungen wurde die Software IVAS 3.6.6 von Cameca benützt.

Die Rückkonstruktion der Spitze wurde mit „2D atom maps“ visualisiert. Zur Erstellung des 1D-Konzentrationsprofils wurde eine „region of interest“ in Form eines Zylinders mit den Abmessungen  $25 \times 20 \times 35 \text{ nm}^3$  erzeugt. Danach erfolgte die Berechnung des Konzentrationsverlaufs in Form eines „fixed sample count profiles“ mit 15000 ions per sample und 4000 ions per step.

Für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der zwei elektrolytisch polierten Spitzen wurde eine „Decomposition of Peaks“ im Massenspektrum durchgeführt. Dies ist nötig, weil chemische Elemente oft mehrere Isotope besitzen. Daher können sich die Peaks von Isotopen unterschiedlicher Elemente mit gleichem Verhältnis von Massenzahl zu Ladung überlappen. Man kann jedoch nur ein Element pro Peak im Spektrum definieren, wodurch im Nachhinein für Peaks mit mehreren Möglichkeiten eine Berechnung notwendig ist, welches Element wie viel zur Höhe des Peaks beigetragen hat.

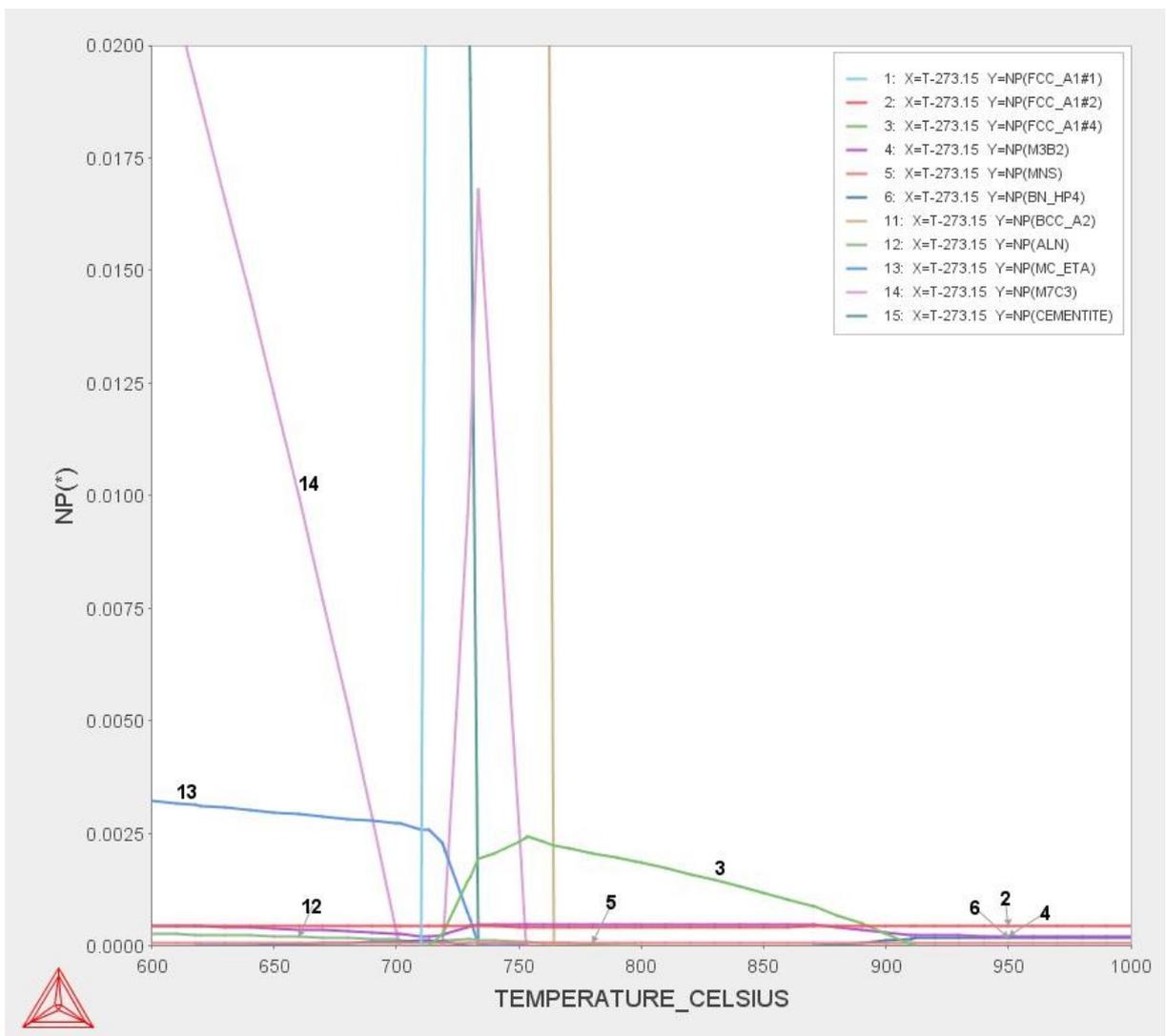
Weitere Informationen zur Software für die Auswertung können [31] entnommen werden.

## 6 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Thermo-Calc Berechnungen behandelt. Auch die erstellten ZTU-Schaubilder und die dazugehörigen Untersuchungen im LIM1 werden dargelegt. Ebenso werden die Resultate der Korngrenzenzielpräparation und die Auswertungen der Atomsondenmessungen präsentiert.

### 6.1 Thermo-Calc Berechnungen

Eine Berechnung der Anteile aller vorhandenen Phasen im EVO III über der Temperatur führt zum Diagramm in Abbildung 24, in dem der Phasenanteil einer Phase, bezogen auf 1 Mol Gesamtstoffmenge, über der Temperatur in °C aufgetragen ist.



**Abbildung 24:** Phasenanteilsdiagramm laut Thermo-Calc für EVO III im Temperaturbereich zwischen 600°C und 1000°C. Die auftretenden Phasen sind in Tabelle 4 aufgelistet

Zwischen 600°C und 1000°C treten die Phasen auf, die in Tabelle 4 aufgelistet sind. Die Phasen 11 bis 15 lösen sich im Bereich zwischen 700°C und 770°C auf. Zwischen 720°C und 910°C kommt Phase 3 im Gefüge vor. Phase 6 bildet sich ab ca. 900°C. Die Phasen 2, 4 und 5 sind im gesamten betrachteten Temperaturbereich stabil.

**Tabelle 4:** Auftretende Phasen im Phasenanteilsdiagramm für EVO III

Nummer im Diagramm	Name in Thermo-Calc	Bezeichnung
1	FCC_A1#1	Austenit
2	FCC_A1#2	Ti(C,N)
3	FCC_A1#4	V(C,N)
4	M3B2	M <sub>3</sub> B <sub>2</sub>
5	MNS	MnS
6	BN_HP4	BN
11	BCC_A2	α-Ferrit
12	ALN	AlN
13	MC_ETA	η-MC
14	M7C3	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
15	CEMENTITE	Zementit

Bei der für die ZTU-Schaubilder gewählten Austenitisierungstemperatur von 870°C befindet man sich im austenitischen Gebiet (Tabelle 5), in dem neben dem Austenit mit der Zusammensetzung laut Tabelle 6 die Phasen 2, 3, 4 und 5 vorliegen. Eine genaue Aufstellung der Phasenanteile bei dieser Temperatur ist Tabelle 5 zu entnehmen.

**Tabelle 5:** Phasenanteile im EVO III laut Thermo-Calc bei 870°C

Phase	Molzahl ( $\Sigma = 1 \text{ Mol}$ )	Zusammensetzung [m%]
Austenit	0,9982	Siehe Tabelle 6
V(C,N)	$8,8 \cdot 10^{-4}$	70 V - 13 C - 4,7 N
M <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	$4,6 \cdot 10^{-4}$	70 Mo - 21 Fe - 8,1 B
Ti(C,N)	$4,3 \cdot 10^{-4}$	75 Ti - 17 N - 4,93 C
MnS	$6,8 \cdot 10^{-5}$	63,1 Mn - 36,9 S

**Tabelle 6:** Zusammensetzung des Austenits im EVO III laut Thermo-Calc bei 870°C

Element	Fe	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Al	B
[m%]	96,5	0,40	0,23	0,85	1,11	0,48	0,25	0,06	0,01	0,65 ppm

Den Berechnungen zufolge sind 0,65 ppm Bor frei im Austenit gelöst, der Rest ist hauptsächlich in Form von  $M_3B_2$  abgebunden. Der Stickstoff kommt sowohl in  $V(C,N)$  als auch in  $Ti(C,N)$  vor und ist somit nicht mehr frei im Austenit vorhanden. Trotzdem scheint es, als ob durch die Legierungszusammensetzung im Gleichgewicht mit 0,65 ppm nicht genug freies Bor vorhanden ist, um das Umwandlungsverhalten zu verzögern.

Natürlich könnte eine Reihe von Modifikationen bezüglich der Zusammensetzung des Materials vorgenommen werden, um die laut Thermo-Calc gelöste Menge von Bor im Austenit zu erhöhen. Darauf soll im Ausblick eingegangen werden.

## 6.2 ZTU-Schaubilder

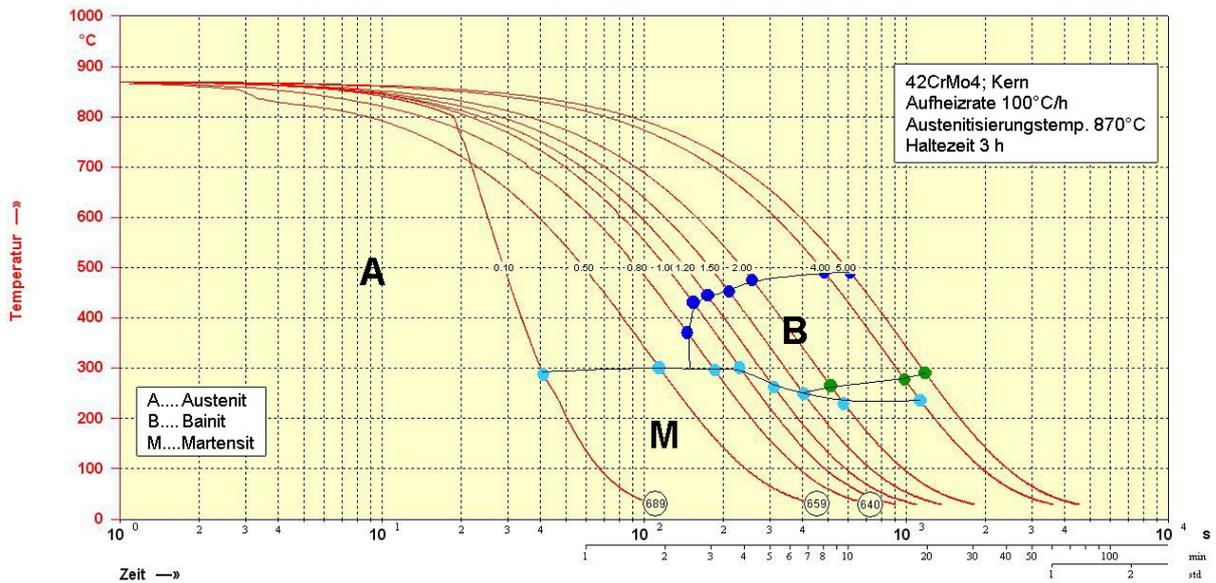
Wie bereits in Abschnitt 5.3 erklärt, wurden die ZTU-Diagramme für unterschiedliche Bereiche im Schmiedestab erstellt. Dementsprechend erfolgt auf den nächsten Seiten jeweils ein Vergleich zwischen 42CrMo4 und EVO III für den Kern- und den Randbereich.

### 6.2.1 Kern des Schmiedestabs

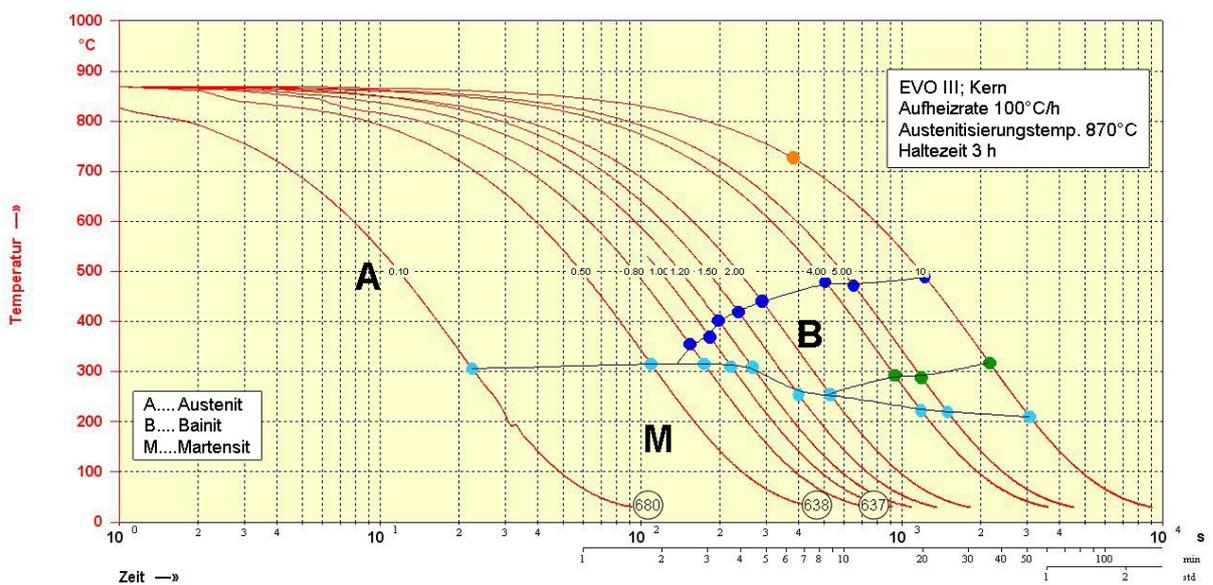
Abbildung 25 zeigt das ZTU-Schaubild des Kernbereichs im 42CrMo4. Die Umwandlung erfolgt jeweils ausgehend von einem rein austenitischen Zustand. Bis  $\lambda = 0,50$  liegen nach der Abkühlung bei einer Martensitstarttemperatur von ca. 300°C rein martensitische Zustände vor. Bei  $\lambda = 0,80$  tritt erstmals eine Bainitumwandlung auf und ab  $\lambda = 1,00$  fällt die Martensitstarttemperatur ab. Kommt man zu  $\lambda = 2,00$ , tritt erstmals eine Aufspaltung der Bainitfinishtemperatur und der Martensitstarttemperatur auf. Diese Aufspaltung wird mit Abnahme der Abkühlgeschwindigkeit größer. Die Härte der martensitischen Zustände liegt zwischen 689 HV10 für  $\lambda = 0,10$  und 640 HV10 für  $\lambda = 0,80$ .

Betrachtet man das ZTU-Schaubild für den Kern des EVO III, das in Abbildung 26 zu sehen ist, ergibt sich ein ähnliches Bild. Bis zu einer Abkühlrate von  $\lambda = 0,50$  liegen rein martensitische Zustände mit einer Martensitstarttemperatur von ca. 300°C vor. Im Gegensatz zum 42CrMo4 erfolgt der Beginn der Bainitumwandlung bei den Abkühlraten  $0,80 \leq \lambda \leq 2,00$  leicht verzögert. Dies ist dadurch zu erkennen, dass die Bainitnase nach unten gedrückt ist. Der Beginn der Bainitumwandlung verschiebt sich jedoch nicht zu langsameren Abkühlraten, sondern tritt wie im 42CrMo4 erstmals bei  $\lambda = 0,80$  auf. Die Umwandlungsaufspaltung

erfolgt im Gegensatz zum 42CrMo4 später, bei  $\lambda = 4,00$ . Bei sehr langsamer Abkühlung mit  $\lambda = 10$  tritt erstmals auch eine Ferrit-/Perlitumwandlung (oranger Punkt) auf. Die Härte beträgt 680 HV10 für  $\lambda = 0,10$  und 637 HV10 für  $\lambda = 0,80$ .



**Abbildung 25:** ZTU-Schaubild: 42CrMo4, Kern. Es treten die Gefügebestandteile Austenit, Martensit und Bainit auf. In Kreisen am Ende der Abkühlkurven der martensitischen Zustände ist die Härte in HV10 abzulesen

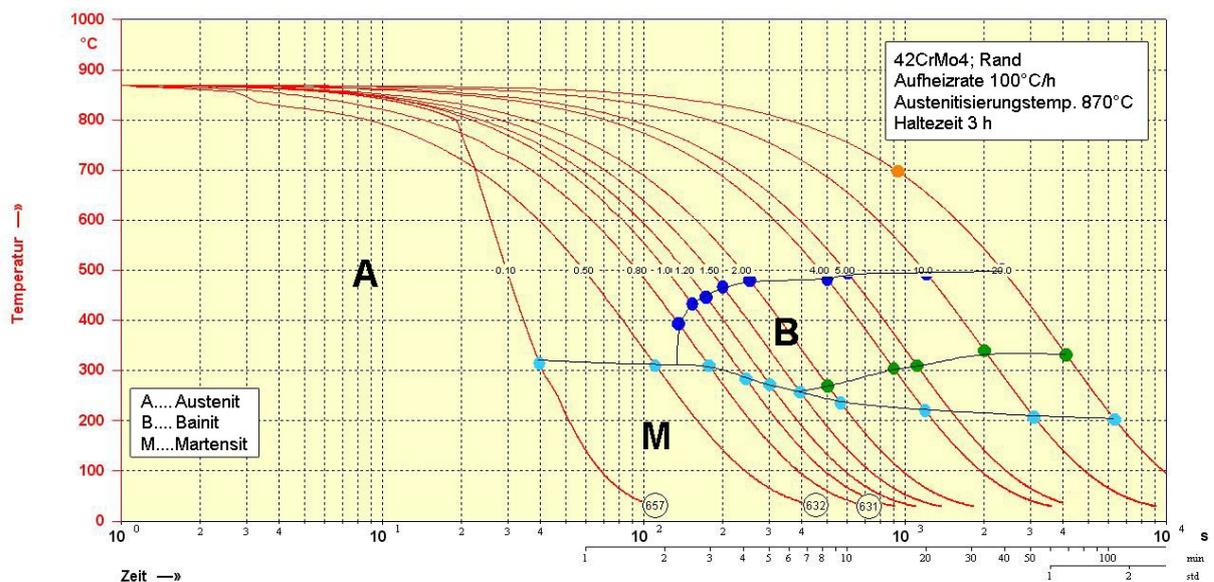


**Abbildung 26:** ZTU-Schaubild: EVO III, Kern. Es treten die Gefügebestandteile Austenit, Martensit, Bainit und Ferrit/Perlit (oranger Punkt) auf. In Kreisen am Ende der Abkühlkurven der martensitischen Zustände ist die Härte in HV10 abzulesen

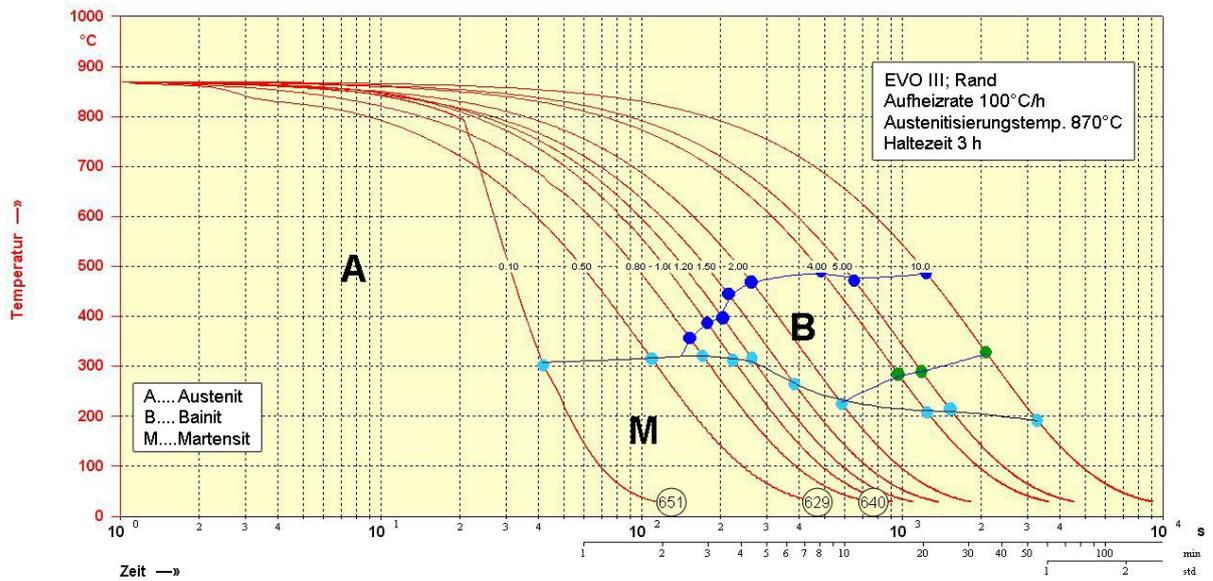
### 6.2.2 Rand des Schmiedestabs

In Abbildung 27 ist das ZTU-Diagramm des 42CrMo4 im Randbereich dargestellt. Die Martensitstarttemperatur für rein martensitische Zustände liegt bei ca. 310°C. Ansonsten ist das Umwandlungsverhalten ähnlich wie im Kernbereich (siehe Abbildung 25). Bei sehr langsamer Abkühlung mit  $\lambda = 20$  zeigt sich eine Perlitumwandlung. Die Härte beträgt 657 HV10 für  $\lambda = 0,10$  und 631 HV10 für  $\lambda = 0,80$ .

Abbildung 28 zeigt das ZTU-Schaubild des EVO III im Randbereich. Die Martensitstarttemperatur ist gleich wie im 42CrMo4. Der Effekt der Umwandlungsverzögerung ist nur für  $\lambda = 0,80$ ,  $\lambda = 1,00$  und  $\lambda = 1,50$  deutlich erkennbar. Das erste Auftreten einer Bainitumwandlung wird wie im Kern (siehe Abbildung 26) nicht zu langsameren Abkühlraten verschoben. Die Aufspaltung von Bainitfinishtemperatur und Martensitstarttemperatur erfolgt ebenfalls analog zum Kernbereich im EVO III erst bei  $\lambda = 4,00$ . Die Härte beträgt 651 HV10 für  $\lambda = 0,10$  und 640 HV10 für  $\lambda = 0,80$ .



**Abbildung 27:** ZTU-Schaubild: 42CrMo4, Rand. Es treten die Gefügebestandteile Austenit, Martensit, Bainit und Ferrit/Perlit (orangefarbener Punkt) auf. In Kreisen am Ende der Abkühlkurven der martensitischen Zustände ist die Härte in HV10 abzulesen



**Abbildung 28:** ZTU-Schaubild: EVO III, Rand. Es treten die Gefügebestandteile Austenit, Martensit und Bainit auf. In Kreisen am Ende der Abkühlkurven der martensitischen Zustände ist die Härte in HV10 abzulesen

### 6.3 Verifizierung der Gefügebestandteile

#### 6.3.1 Gefügeuntersuchungen im Lichtmikroskop

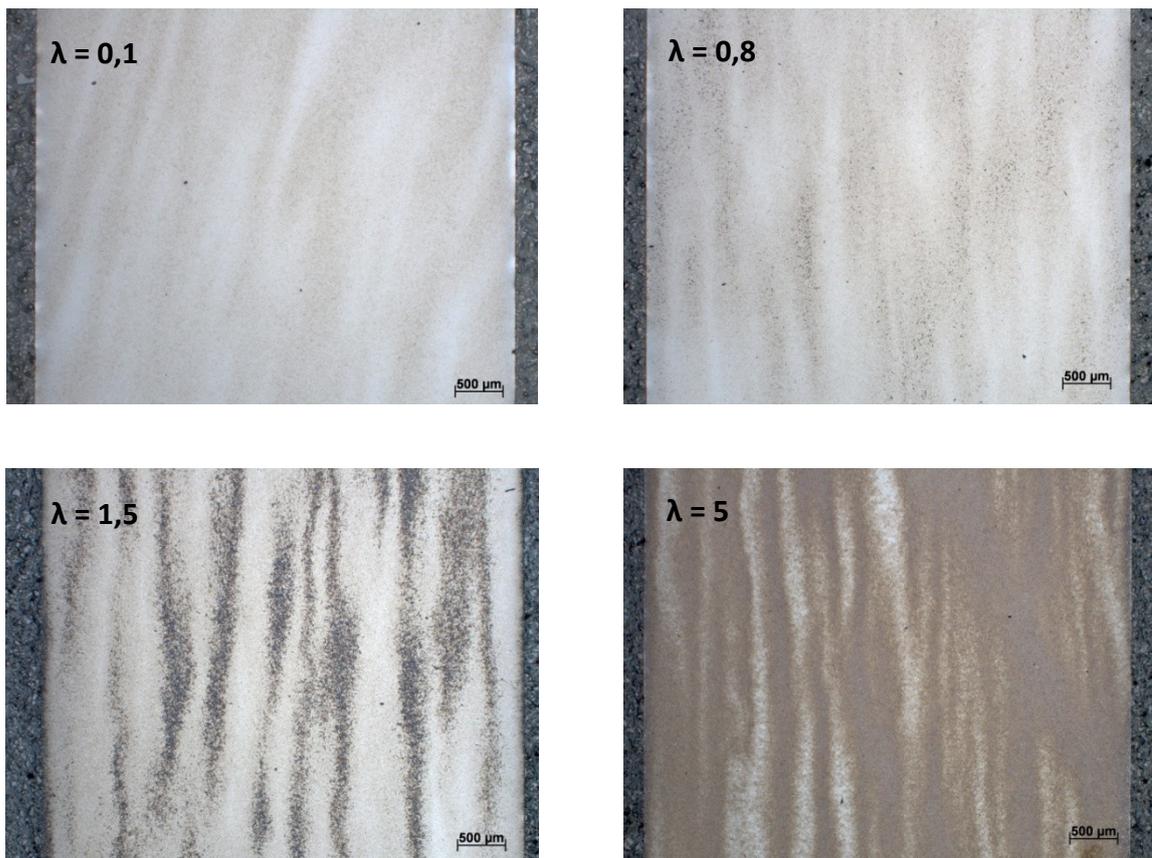
Exemplarisch ist in Abbildung 29 ein Gefügebild des Wärmebehandlungszustands 42CrMo4, Rand,  $\lambda = 1,20$  dargestellt. Man erkennt zwei Gefügebestandteile. Der Martensit erscheint hell mit braunen Nadeln, während der Bainit dunkel und strukturiert aussieht. Dass es sich tatsächlich um Martensit und Bainit handelt, konnte durch Mikrohärtemessungen bestätigt werden, deren Ergebnisse in 6.3.2 festgehalten sind.



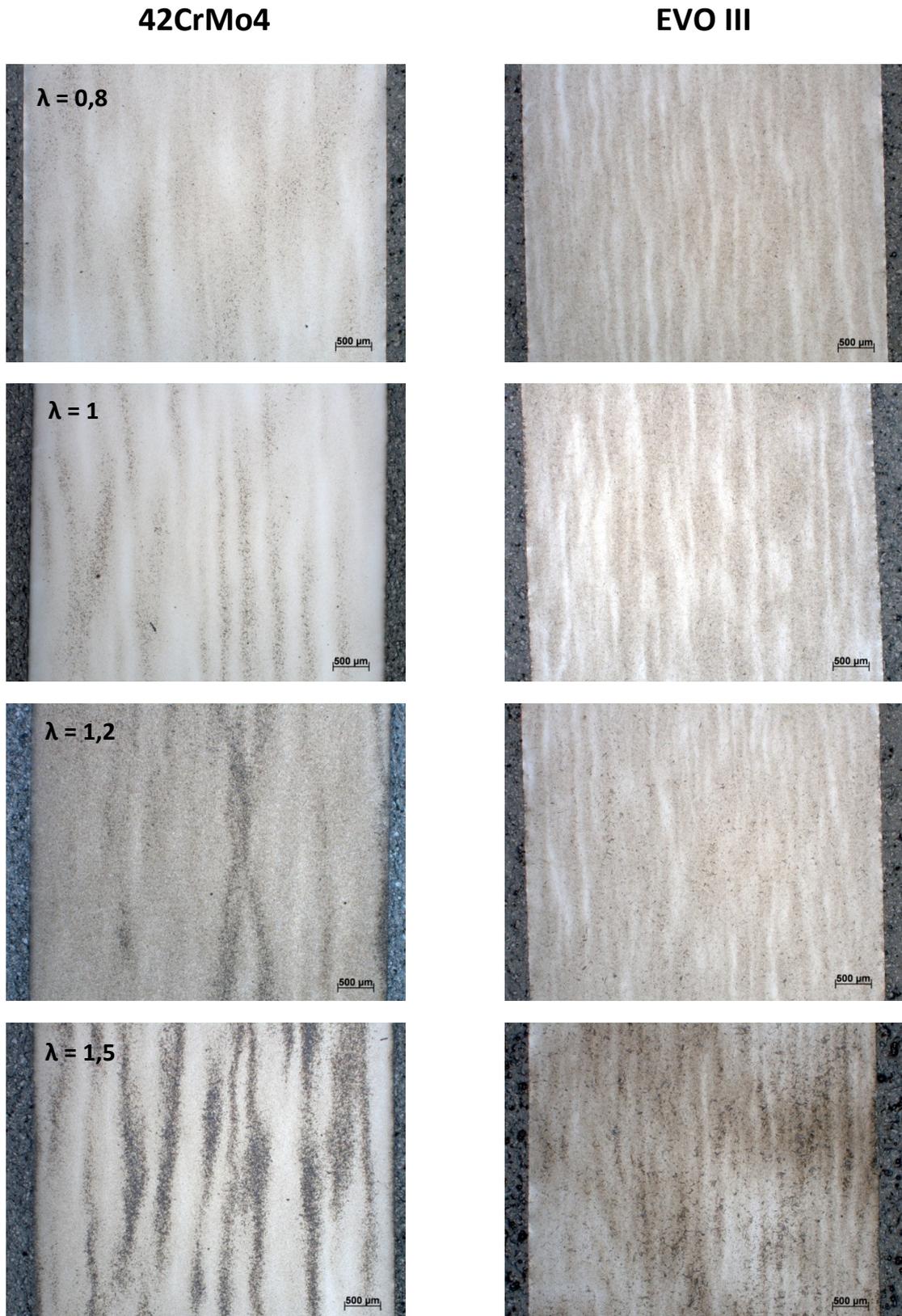
**Abbildung 29:** Schliffbild des 42CrMo4, Rand,  $\lambda = 1,20$ . Das Gefüge besteht aus Martensit (hell mit Nadeln) mit Bainitinseln (strukturierte dunkle Bereiche)

Abbildung 30 zeigt Aufnahmen von Schliffen von 42CrMo4 aus der Position Kern bei jeweils unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeit. Der Bainitanteil nimmt mit sinkender Abkühlgeschwindigkeit zu. Man erkennt bei allen Zuständen deutlich eine Zeiligkeit im Gefüge. Während des Blockgusses entstehen Seigerungen von Elementen wie Chrom, Molybdän, Mangan und Silizium, die durch das Schmieden ausgestreckt werden. Auch der rein martensitische Zustand zeigt hellere und dunklere Bereiche. Die Bainitumwandlung findet bevorzugt in den Seigerungszeilen statt.

Im Vergleich der jeweils gleichen Wärmebehandlungszustände von 42CrMo4 und EVO III in Abbildung 31 erkennt man noch einmal die zunehmende Entwicklung des Bainitanteils mit Abnahme der Abkühlgeschwindigkeit im 42CrMo4. Bei  $\lambda = 0,8$  sind bereits wenige kleine Bainitinseln erkennbar. Das martensitische Gefüge des EVO III wirkt hingegen bei allen Zuständen etwas dunkler und feiner strukturiert. Bainit ist bis  $\lambda = 1,2$  nur vereinzelt zu sehen, und erst bei  $\lambda = 1,5$  beginnen die Bainitinseln größer und häufiger zu werden. Da bei noch langsamerer Abkühlung kein Effekt bezüglich der Bainitbildung im ZTU-Schaubild erkennbar ist, wird auf einen Vergleich dieser Schliffbilder verzichtet.



**Abbildung 30:** Geätzte Schliffbilder von 42CrMo4, Kern, für verschiedene Abkühlraten. Martensit erscheint hell, Bainit erscheint dunkel. Der Bainitanteil nimmt mit abnehmender Abkühlrate zu



**Abbildung 31:** Vergleich der Bainitentwicklung in Abhängigkeit von  $\lambda$  in 42CrMo4 und EVO III. Martensit erscheint hell, Bainit erscheint dunkel. Der Bainitanteil nimmt mit sinkender Abkühlrate im 42CrMo4 wesentlich schneller zu als im EVO III

### 6.3.2 Härtemessungen

Zusätzlich zur Ätzung wurden Härtemessungen durchgeführt. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse für 42CrMo4, Rand, aufgelistet.

**Tabelle 7:** Härtewerte 42CrMo4, Rand, in Abhängigkeit von der Abkühlrate

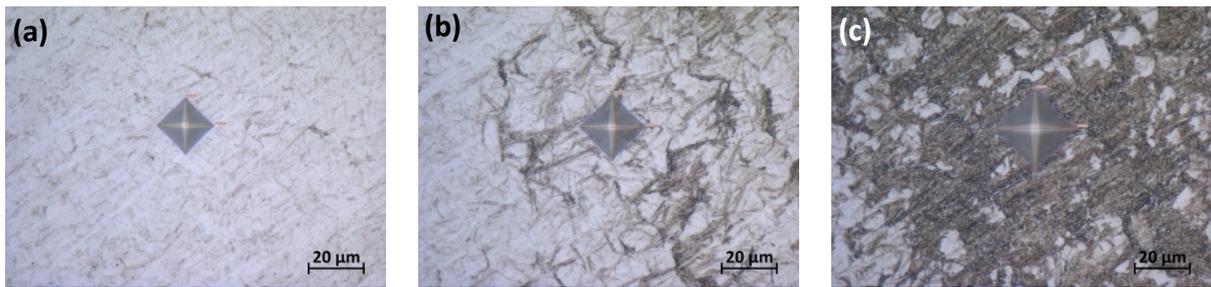
Gefüge	Abkühlrate	HV10	Standardabweichung
Martensit	$\lambda = 0,1$	657	9,67
Martensit	$\lambda = 0,5$	632	5,40
Martensit	$\lambda = 0,8$	631	3,47
Martensit + Bainit	$\lambda = 1$	609	8,80
Martensit + Bainit	$\lambda = 1,2$	610	<b>24,8</b>
Martensit + Bainit	$\lambda = 1,5$	600	<b>14,7</b>
Martensit + Bainit	$\lambda = 2$	515	<b>44,0</b>
Martensit + Bainit	$\lambda = 5$	396	<b>24,2</b>

Die wärmebehandelten Proben des EVO III zeigen ein ähnliches Verhalten bezüglich der Härtewerte, weswegen auf eine explizite Auflistung verzichtet wird.

Die Härtewerte der martensitischen Zustände stimmen mit dem erwarteten Wert laut Abbildung 2 überein. Kommt man zu den Zuständen mit Martensit und Bainit, wird die Standardabweichung sehr groß (fett gedruckte Werte). Das liegt daran, dass der Härteeindruck nicht größer ist als die Seigerungszone und daher bei jedem Eindruck entweder der eine oder der andere Gefügebestandteil oder eine Mischung aus beiden gemessen wird. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden an einem zweiphasigen Zustand (42CrMo4, Kern,  $\lambda = 2$ ) Mikrohärtmessungen vorgenommen, deren Ergebnisse in Tabelle 8 und Abbildung 32 dargestellt sind.

**Tabelle 8:** Mikrohärtigkeit 42CrMo4, Kern

Gefüge	HV0,2
Martensitisch, Abbildung 32 (a)	795
Gemischt, Abbildung 32 (b)	622
Bainitisch, Abbildung 32 (c)	427



**Abbildung 32:** Mikrohärteeindrücke; (a) martensitisch, (b) gemischt, (c) bainitisch

Damit ist die Vermutung, dass die Position des Härteeindrucks Einfluss auf die resultierende Härte hat, bestätigt. Für zweiphasige Zustände kann daher keine definitive Aussage über die Härte der Probe getroffen werden. Aus diesem Grund wurden auch nur für rein martensitische Zustände die Härtewerte im ZTU-Diagramm angegeben (siehe Abbildungen 25 bis 28).

Vergleicht man nun den Rand mit dem Kern des Schmiedestabs in Tabelle 9, so fällt auf, dass die Härte im Kern des Blocks für die gleiche Wärmebehandlung jeweils etwas höher ist. Die Ursache wird in Abschnitt 7.2 diskutiert.

**Tabelle 9:** Vergleich der Härte von Kern und Rand des 42CrMo4 für schnelle Abkühlraten

Abkühlrate	Kern		Rand	
	HV10	Standardabw.	HV10	Standardabw.
$\lambda = 0,1$	689	6,68	657	9,67
$\lambda = 0,5$	659	12,3	632	5,40
$\lambda = 0,8$	641	8,08	631	3,47

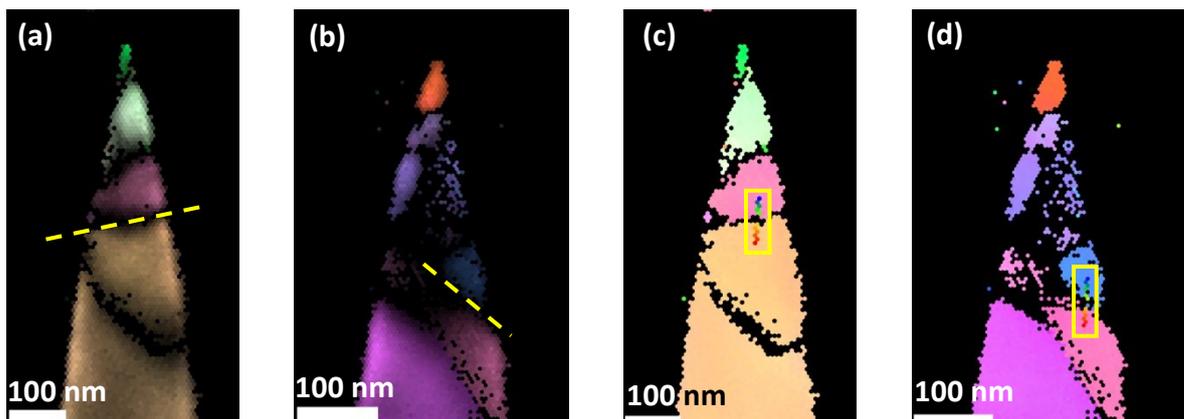
#### 6.4 KG-Präparation für APT-Messung mittels FIB in Kombination mit t-EBSD

Abbildung 33 zeigt den t-EBSD Scan des fertig präparierten Endzustands der zielpräparierten Spitze in (a) (Stepsize 8 nm). Nachdem die Probe um 90° gegen den Uhrzeigersinn gedreht wurde, entstand Scan (b) (Stepsize 5 nm). Gelb strichliert ist die vermutliche ehemalige Austenitkorngrenze eingezeichnet. Die Bilder (c) und (d) in Abbildung 33 zeigen die Winkelmessungen (eingerahmte, regenbogenfarbene Linien) an jener Grenzfläche. Folgende Missorientierungen wurden gemessen:

Winkelmessung 1: 52,6°

Winkelmessung 2: 53,2°

Eine Messung der Missorientierung derselben Körner an leicht unterschiedlichen Stellen führte zu ähnlichen Ergebnissen mit einer Schwankungsbreite von  $\pm 0,5^\circ$ . Anhand dieser Winkelmessungen kann darauf geschlossen werden, dass dies eine ehemalige Austenitkorngrenze ist.

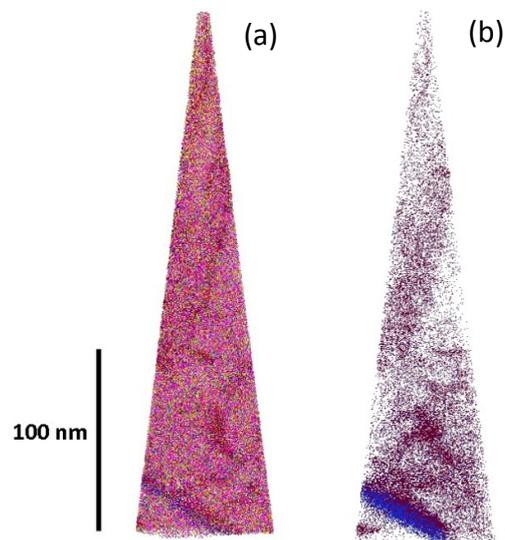


**Abbildung 33:** t-EBSD Messungen des Endzustands der zielpräparierten Spitze;  
(a) Endzustand, IPF + IQ; (b) Endzustand um 90° gedreht, IPF + IQ; (c) Winkelmessung 1, IPF;  
(d) Winkelmessung 2, IPF

## 6.5 APT-Messung

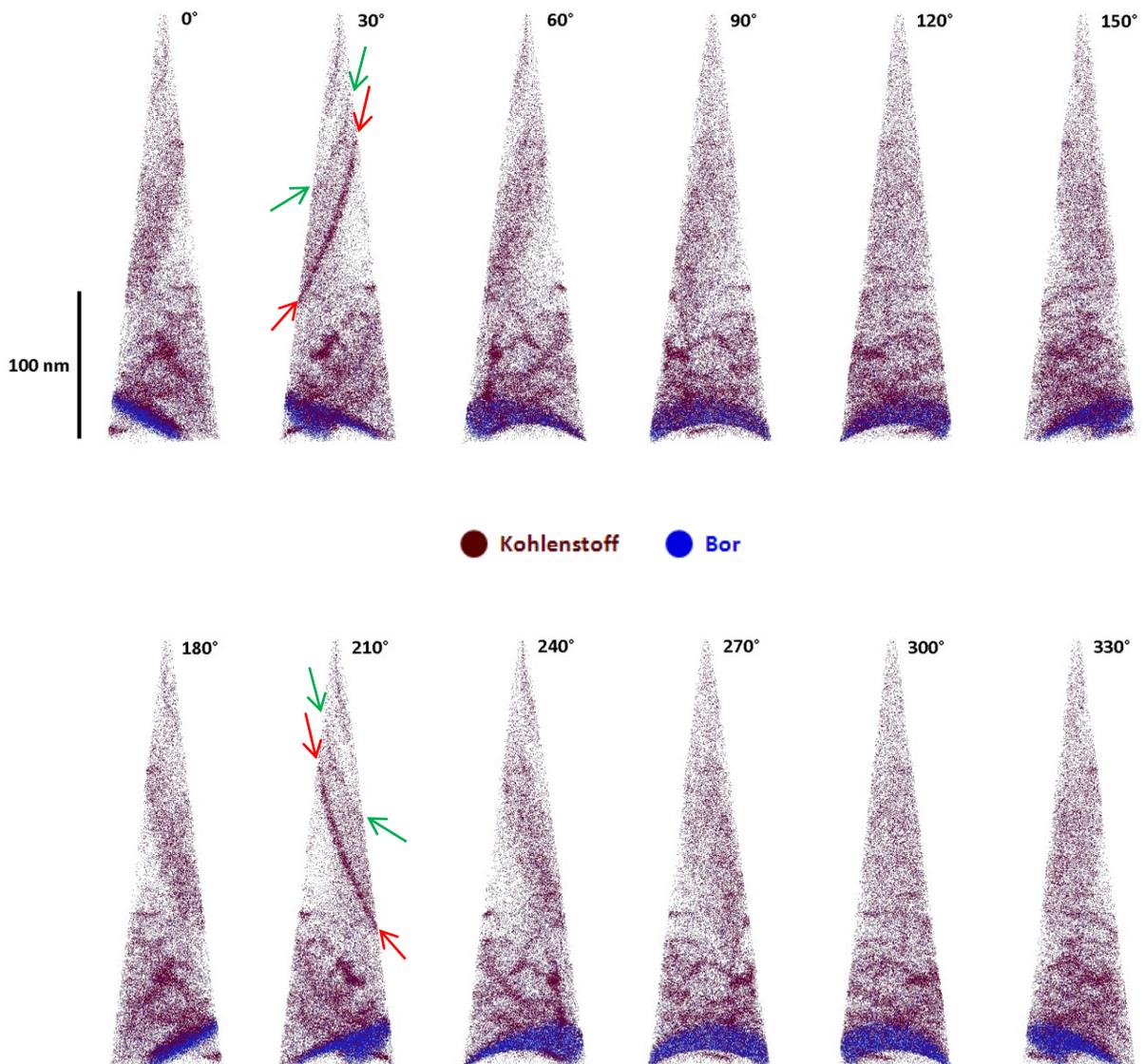
### 6.5.1 Messung der Spitze mit ehemaliger Austenitkorngrenze

Aus der Messung der in Abbildung 33 gezeigten Probe konnte die Position der jeweiligen Atome rückkonstruiert werden. Dies führt zu einem Bild wie in Abbildung 34 (a). Zur besseren Verwertbarkeit der Rückkonstruktion wurden für die Übersichtsdarstellung alle Atome ausgeblendet und anschließend nur die Kohlenstoffatome und Boratome eingeblendet. Dies führt zur Darstellung in Abbildung 34 (b). Man erkennt mehrere kleine Anhäufungen von Kohlenstoff. Am unteren Ende des gemessenen Volumens ist eine starke Anreicherung von Kohlenstoff und Bor zu sehen.



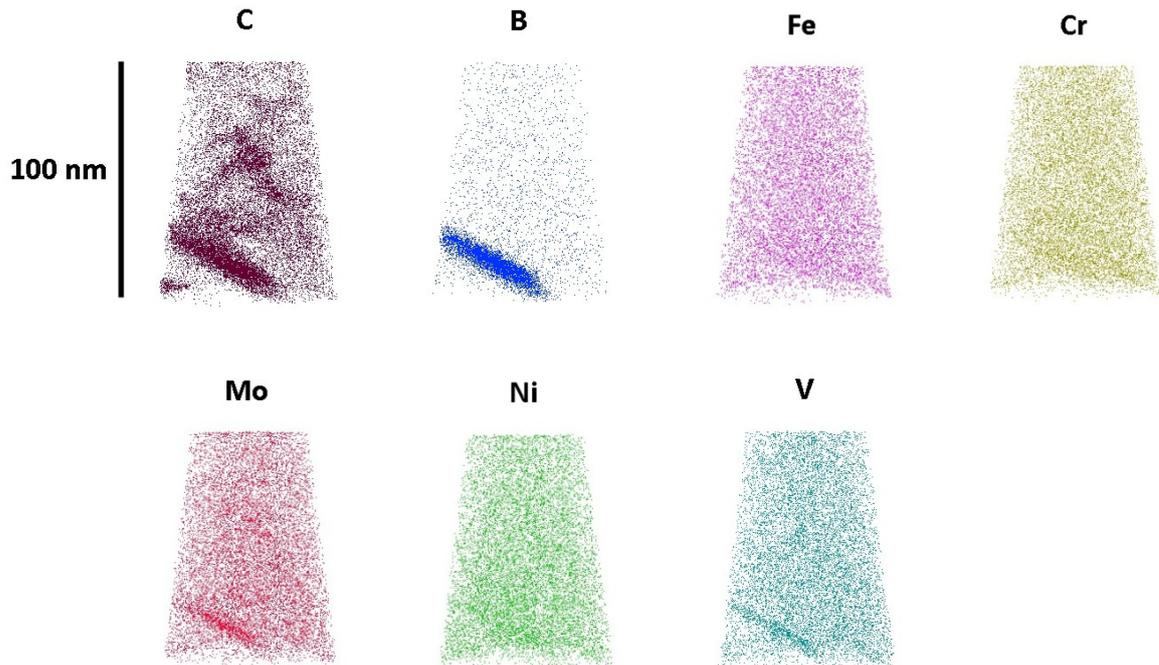
**Abbildung 34:** Rückkonstruktion der zielpräparierten Spitze mit ehemaliger Austenitkorngrenze. (a) Alle Atome in den Farben von Abbildung 36 angezeigt. (b) Nur Kohlenstoff (braun) und Bor (blau) angezeigt

Ein detaillierteres Bild von der Spitze erhält man, wenn man sich die Rundumansicht in Abbildung 35 ansieht. Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Anhäufungen sind bei einer Rotation von  $30^\circ$  und  $210^\circ$  Martensitlattengrenzen sichtbar, welche durch rote und grüne Pfeile gekennzeichnet sind [32]. Die Boranreicherung hat eine flächige Form und zeigt keine Löcher oder Ausbuchtungen.



**Abbildung 35:** Rückkonstruktion der zielpräparierten Spitze mit ehemaliger Austenitkorngrenze. Rundumansicht in 30°-Schritten im Uhrzeigersinn. Nur Kohlenstoff (braun) und Bor (blau) angezeigt. Mit farbigen Pfeilen sind Martensitlattengrenzen markiert

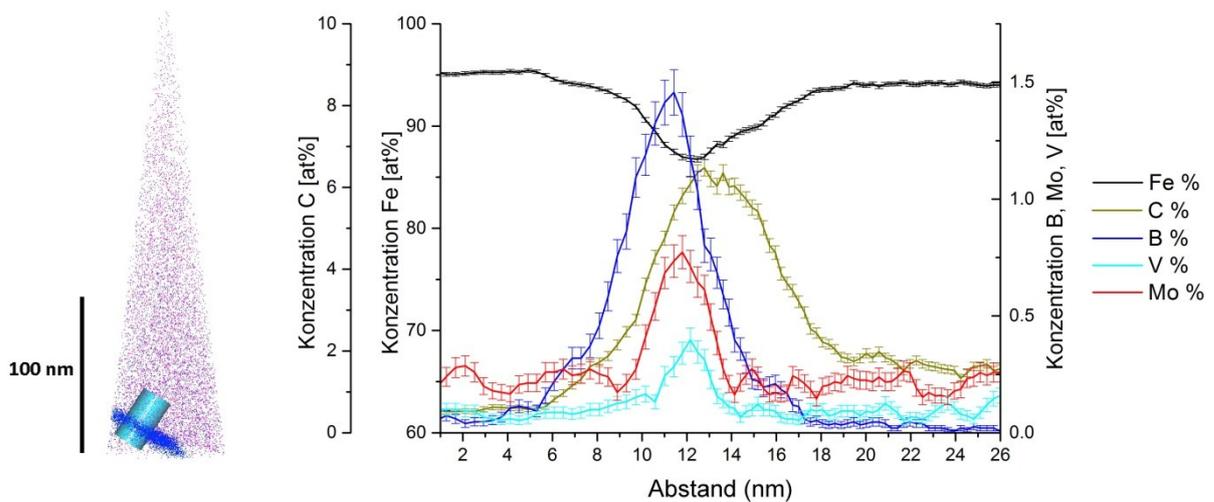
Zur weiteren Auswertung der Boranreicherung wurde das betrachtete Volumen auf das untere Drittel beschränkt. Abbildung 36 zeigt die Verteilung einzelner Elemente nahe der Anreicherung. Während bei C, B, Mo und V deutlich eine Anreicherung an der betrachteten Stelle zu erkennen ist, sehen Fe und Cr gleichverteilt aus. Im Falle von Ni lässt sich eine leichte Anreicherung vermuten.



**Abbildung 36:** Elementverteilung in der Nähe der borangereicherten Grenzfläche der zielpräparierten Spitze. Es wird nur das untere Drittel der Spitze angezeigt

Um die qualitative Aussage des Element Mappings zu verifizieren und zu quantifizieren, wurde eine Region of Interest in Form eines Zylinders mit den Abmessungen  $25 \times 20 \times 35 \text{ nm}^3$  erstellt und gemäß Abbildung 37 in die Korngrenze gelegt. Durch eine statistische Auswertung konnte ein 1D-Konzentrationsprofil (ebenfalls Abbildung 37) über die Längsachse des Zylinders berechnet werden.

Im Bereich der flächigen Anreicherung steigt die Borkonzentration rapide auf einen Maximalwert von ca. 1,5 at% an. Auch die Kohlenstoffkonzentration erhöht sich stark bis zu einem Maximum bei ca. 6 at%. Auffällig ist, dass der Borpeak und der Kohlenstoffpeak nicht exakt an der selben Position liegen, wobei das untere Ende des Zylinders dem linken Ende des Diagramms entspricht. Molybdän und Vanadium zeigen ebenfalls einen Anstieg im Konzentrationsprofil, während der Gehalt an Eisenatomen im betrachteten Bereich abfällt. Elemente, die in diesem Diagramm nicht vorkommen, zeigen keine signifikanten Änderungen der Konzentration im Umfeld der Boranreicherung.

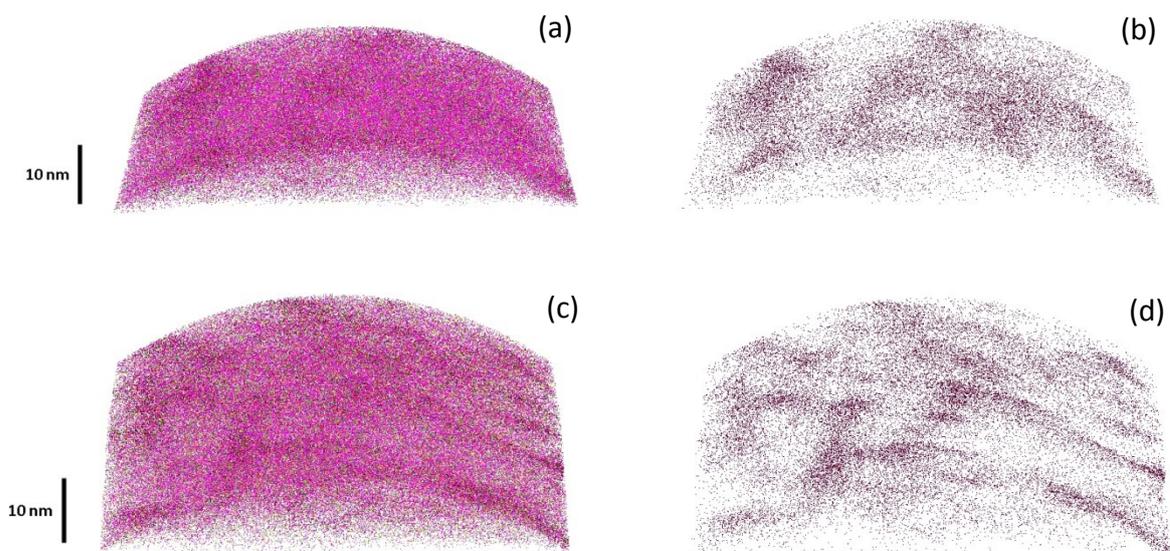


**Abbildung 37:** Konzentrationsprofil der ehemaligen Austenitkorngrenze entlang der Längsachse des im linken Bild zu sehenden Zylinders

### 6.5.2 Chemische Zusammensetzung der martensitischen Matrix

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der martensitischen Matrix konnten zwei Messungen des Zustands EVO III, Kern,  $\lambda = 0,1$  erfolgreich abgeschlossen werden. Beide Messungen wurden bei Erreichen der maximal zulässigen Pulsspannung abgebrochen.

Zur Visualisierung der Rückkonstruktion des gemessenen Volumens sind für Spitze 1 alle Atome in Abbildung 38 (a) und nur die C-Atome in Abbildung 38 (b) gezeigt. Sämtliche Atome von Spitze 2 ergeben Abbildung 38 (c), nur die C-Atome ergeben Abbildung 38 (d).



**Abbildung 38:** Rückkonstruktion der Spitzen 1 und 2; (a) Spitze 1, alle Atome; (b) Spitze 1, nur C-Atome; (c) Spitze 2, alle Atome; (d) Spitze 2, nur C-Atome

Die chemische Analyse ergab nach einer „Decomposition of Peaks“ für Spitze 1 die Werte in Tabelle 10, gereiht nach der Anzahl an detektierten Atomen. Die Chemie von Spitze 2 ist in der selben Reihung in Tabelle 11 festgehalten. Ein Vergleich mit der chemischen Analyse des Schmelzberichts der Charge des Stahlwerkes erfolgt in der Diskussion.

**Tabelle 10:** Chemische Analyse von Spitze 1

Ion	Anzahl detektierter Atome	Molarer Anteil	Molarer Anteil Schwankungsbreite	Massenanteil [m%]
Fe	2384886	0,939	1,84E-04	95,6
C	48437	0,0191	5,54E-05	0,418
Cr	46406	0,0183	1,02E-04	1,73
Mn	22622	0,00891	6,27E-05	0,892
Si	14323	0,00564	5,55E-05	0,289
Ni	13474	0,00531	6,37E-05	0,568
Mo	4660	0,00183	4,99E-05	0,321
V	2755	0,00109	2,11E-05	0,101
Cu	1354	5,33E-04	3,47E-05	0,062
Al	373	1,47E-04	1,18E-05	0,007
Co	205	8,10E-05	1,63E-05	0,009
Ca	150	5,94E-05	1,46E-05	0,004
Ti	126	4,96E-05	3,25E-05	0,004
B	1	3,73E-07	8,54E-06	0,00001

**Tabelle 11:** Chemische Analyse von Spitze 2

<b>Ion</b>	<b>Anzahl detektierter Atome</b>	<b>Molarer Anteil</b>	<b>Molarer Anteil Schwankungsbreite</b>	<b>Massenanteil [m%]</b>
Fe	3500594	0,942	1,32E-04	95,8
C	65479	0,0176	5,77E-05	0,385
Cr	62580	0,0168	9,31E-05	1,59
Mn	33104	0,00891	5,00E-05	0,891
Ni	20427	0,00550	4,92E-05	0,587
Si	20211	0,00544	4,45E-05	0,278
Mo	5617	0,00151	4,94E-05	0,264
V	3832	0,00103	1,68E-05	0,096
Cu	2393	6,44E-04	3,41E-05	0,075
Co	784	2,11E-04	1,39E-05	0,023
Al	522	1,41E-04	1,06E-05	0,007
Ti	280	7,56E-05	4,18E-05	0,007
B	74	2,01E-05	1,43E-05	0,0004

## 7 Interpretation und Diskussion

### 7.1 Das Potential von Bor als Legierungselement in Stahl

Betrachtet man sowohl ältere [10, 11, 14, 18] als auch neuere [13, 17] Literatur, so zeigt Bor großes Potential als Legierungselement in Stahl. Bereits eine sehr geringe Zugabe dieses Elements kann die Durchvergütbarkeit massiv steigern. Allerdings ist dies an eine Bedingung gebunden: Die Boratome müssen im Stahl gelöst sein, um vom Inneren des Korns als Bor-Leerstellen-Komplex an die Korngrenze diffundieren zu können [12]. Daher ist die Wirkung von Bor hauptsächlich in niedriglegierten Stählen erforscht worden. Der wohl bekannteste borlegierte Stahl, der großtechnisch zum Einsatz kommt, ist 22MnB5. Dieser vereint zwei kostengünstige Legierungselemente mit großer Auswirkung auf die Durchhärbarkeit.

Eine zweite Gruppe von Stählen, die sehr gut hinsichtlich Borlegierung erforscht ist, ist die der hoch chromlegierten, kriechbeständigen Stähle. Hier stabilisiert Bor die martensitische Struktur und verzögert Erholungsprozesse durch die Bildung von  $M_{23}(C,B)_6$  Partikeln [33, 34].

Begibt man sich jedoch in die Welt der klassischen Vergütungsstähle, so findet man über den Einsatz von Bor sehr wenig. Berechnungen mit Thermo-Calc (Kapitel 6.1) deuten eher darauf hin, dass das Bor während der Wärmebehandlung nicht frei vorliegt und damit kein Effekt zu erwarten ist. Diese Arbeit soll daher die Wirkung von Bor auf den Stahl 42CrMo4 näher beleuchten.

### 7.2 ZTU-Diagramme

Ein Vergleich der ZTU-Diagramme (Abbildungen 25 bis 28) lässt den in der Literatur beschriebenen Trend ansatzweise erkennen. Durch eine Zugabe von Bor wird die Bainitnase nach unten gedrückt, was effektiv den Bainitanteil im entstehenden Gefüge verringert. Eine Verschiebung der Bainitnase zu längeren Zeiten konnte jedoch nicht gemessen werden. Ebenso geht der Boreffekt für langsamere Abkühlraten verloren.

Dieses Verhalten deckt sich mit den Versuchen von Mun et al. [13], wonach sowohl zu langsame als auch zu schnelle Abkühlraten zum Verlust des Effekts der Umwandlungsverzögerung führen. Durch deren Versuche konnte ebenso bewiesen werden, dass der vorherrschende Mechanismus der Bordiffusion tatsächlich Non-Equilibrium Segregation ist [12]. Das heißt, es werden Leerstellen benötigt, um eine Diffusion von Bor zu den Korngrenzen zu ermöglichen. Während des Abschreckens wird eine große Zahl an Leerstellen und anderen Defekten gebildet. Daher kann auch die Diffusion erst während der Abkühlung geschehen. Ist die Zeit während der Abkühlung zu kurz, kann nichts diffundieren.

Ist die Zeit während der Abkühlung allerdings zu lang, bilden sich Ausscheidungen anstatt einer Gleichverteilung von Bor an den Korngrenzen [13]. Diese Ausscheidungen wirken als Keimstellen für die Bildung von Ferrit/Perlit während der Umwandlung [14].

Die verwendeten Wärmebehandlungsparameter (Aufheizrate 100°C/h, Haltezeit 3 h) reichen vermutlich aus, um eine homogene Lösung eines Großteils des Bors im Austenit zu ermöglichen. Somit ist tatsächlich die Abkühlung für das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein einer Umwandlungsverzögerung verantwortlich.

Die Variante EVO III des betrachteten Stahls 42CrMo4 ist schon so weit optimiert, dass eine Auswirkung von Bor auf die Bildung von Ferrit/Perlit bei den durch den Kunden gegebenen Wärmebehandlungsparametern nur schwierig untersuchbar ist. Es zeigte sich jedoch bis zu einer Abkühlrate von  $\lambda = 20$  keine signifikante Ferrit/Perlit-Bildung in den Abkühlkurven und auch im Lichtmikroskop war kein Ferrit eindeutig zu identifizieren (siehe Abschnitt 6.3).

Vergleicht man den Kern des Schmiedestabs mit dem Rand des Schmiedestabs, so fällt auf, dass die Härte des vollmartensitischen Zustandes im Kern etwas erhöht ist (Abschnitt 6.3.2). Die Martensitstarttemperatur ist hingegen leicht erniedrigt. Dies lässt vermuten, dass vor allem der Kohlenstoff leicht in den Kern seigert. Der Einfluss von Bor auf die Martensitstarttemperatur und die Härte des Martensits kann vernachlässigt werden.

Proben mit Martensit/Bainit Mischgefüge zeigen eine starke Zeiligkeit. Die Zeilen entstehen durch Blockseigerungen, die durch das Schmieden ausgestreckt werden (Kapitel 6.3.1). Interessant ist, dass selbst nach drei Stunden auf Austenitisierungstemperatur (870°C) offensichtlich kein Konzentrationsausgleich stattfindet. Grund könnte sein, dass die Temperatur noch zu niedrig ist, um eine effiziente Diffusion von Elementen wie Chrom und Molybdän zu ermöglichen. Für dieses Mischgefüge ist eine Härtemessung nach Vickers nicht aussagekräftig. Der Härteeindruck ist zu klein, um sich über mehrere Zeilen zu erstrecken. Stattdessen wird immer entweder eine Martensitzeile oder eine Bainitzeile gemessen. Dadurch ergeben sich stark unterschiedliche Härtewerte, was die Standardabweichung inakzeptabel hoch werden lässt. Daher ist eine Angabe der Härtewerte im ZTU-Diagramm für Mischzustände nicht sinnvoll.

### **7.3 Nachweis von Bor an den Korngrenzen**

Bor mit ausreichender räumlicher Auflösung in einem Stahl zu lokalisieren ist nicht leicht. Da Bor ein sehr leichtes Element ist, ist es mit einigen gängigen Methoden nicht zu detektieren. Die Methode der Wahl in dieser Diplomarbeit war eine Messung mit der Atomsonde. Diese bietet mit ihrer beinahe atomaren Auflösung und der Möglichkeit selbst die leichtesten Elemente zu detektieren, optimale Voraussetzungen um geringe Mengen an Bor lokalisieren

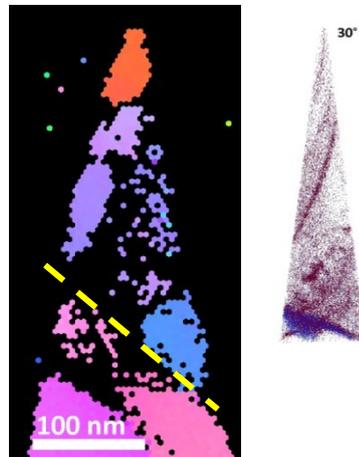
zu können [30]. Das Volumen, das mit einer Messung aufgelöst wird, ist allerdings sehr gering. Typischerweise werden bei einer Messung einige 100 nm von der Spitze abgetragen. Bei einer Austenitkorngröße von ca. 30  $\mu\text{m}$  heißt das, dass eine gezielte Korngrenzenpräparation notwendig ist, wenn man eine ehemalige Austenitkorngrenze messen will.

Das FIB stellt alle benötigten Funktionen für eine gezielte Präparation zur Verfügung. Die Kombination von EBSD (bzw. t-EBSD) und dem Ionenstrahl erwies sich bereits als sehr effektiv, um eine Korngrenze in technisch reinem Molybdän im richtigen Abstand zur Probenspitze zu positionieren [25, 35]. Will man Stahl mit dieser Methodik präparieren, tauchen einige zusätzliche Schwierigkeiten auf. Im martensitischen Zustand ist jede Grenze zwischen Martensitlatten eine Grenzfläche. Dadurch gestaltet sich die Suche nach einer ehemaligen Austenitkorngrenze sehr schwierig, weil ständig t-EBSD-Scans gemacht werden und die Winkel zwischen allen Grenzflächen gemessen werden müssen, bis ein passender Winkel gefunden wurde (siehe 5.6.2). Um dies zu beschleunigen, wurde die Spitze auf ehemalige Austenitkorngrenzen geätzt, was überraschend gute Ergebnisse lieferte (Abbildung 18). Allerdings war die Probe durch die Ätzung verschmutzt. Durch die schlechte Oberfläche werden die in den t-EBSD-Messungen erzeugten Kikuchi-Pattern qualitativ schlechter, was sich auf das Auflösungsvermögen der Messungen niederschlägt, sofern überhaupt Pattern detektiert werden können. Auch eine herkömmliche EBSD-Messung kommt durch die schlechte Qualität der Oberfläche nicht in Frage. Das heißt, man kann den Winkel der ehemaligen Austenitkorngrenze im geätzten Zustand nicht messen und gezielt auf diesen Winkel hin präparieren. Trotzdem hat man durch die Ätzung eine Vorstellung, wo die ehemalige Austenitkorngrenze ungefähr liegt, und kann nach Reinigung der Spitze mit dem Ionenstrahl und einem iterativen Annäherungsprozess an die Austenitkorngrenze diese richtig positionieren.

Die Messung mit der Atomsonde zeigte tatsächlich eine Boranreicherung in einer flächigen Verteilung (siehe Abbildung 35). Vergleicht man die Lage der auftretenden Grenzflächen in der rückkonstruierten Spitze mit dem Vorkommen von Grenzflächen im t-EBSD-Scan (Abbildung 39), so stimmt die Rückkonstruktion gut mit dem Scan überein. Die Abstände der borhaltigen Fläche in der Rückkonstruktion und der ehemaligen Austenitkorngrenze im t-EBSD-Bild von der Probenspitze sind ebenfalls identisch (ca. 250 nm). Der t-EBSD-Scan erscheint durch den Drift der Spitze und des Elektronenstrahls lediglich etwas breiter als die Rückkonstruktion.

Die Konzentration von Bor in der analysierten Grenzfläche beträgt im Maximum ca. 1,5 at% (Abbildung 37). Solch ein Gehalt ist für eine Ausscheidung (Borid, Borocarbide) definitiv zu wenig. Damit ist erwiesen, dass Bor während der Wärmebehandlung in freier Form an den Korngrenzen liegt und so die Umwandlung beeinflusst. Die Thermo-Calc Simulation

(Kapitel 6.1) ist anhand dieses Ergebnisses in Frage zu stellen. Denn eine Menge von 0,65 ppm Bor im Austenit bei 870°C reicht vermutlich nicht aus, um während der Abkühlung die Borkonzentration an der Korngrenze derart in die Höhe zu treiben.



**Abbildung 39:** Vergleich des t-EBSD-Scans mit der Rückkonstruktion (30° gedreht); gelb strichliert ist die ehemalige Austenitkorngrenze eingezeichnet

#### 7.4 Chemische Analyse der martensitischen Matrix

Im Vergleich der chemischen Analysen der APT Messungen von Spitze 1 und Spitze 2 (Kapitel 6.5.2) mit der Analyse des Schmelzberichts der Charge des EVO III [22] in Tabelle 12 fallen vor allem Chrom und Nickel auf. Deren Gehalte sind laut Analyse der Atomsondenmessungen weit überhöht. Möglicherweise wurden die Spitzen aus Seigerungszeilen mit erhöhtem Gehalt an Legierungselementen präpariert. Damit eine statistisch wertvolle Aussage über die chemische Zusammensetzung der martensitischen Matrix getroffen werden kann, müssten noch mehrere Spitzen gemessen werden, um ein entsprechend großes gemessenes Volumen auswerten zu können.

Im Gegensatz zum Schmelzbericht sind in der martensitischen Matrix wenig Titan und kein Bor zu finden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass das Titan, wie bei der Legierungszugabe beabsichtigt, den Stickstoff abgebunden hat und das Bor durch die Wärmebehandlung an die Korngrenzen gewandert ist und somit die Matrix an beiden Elementen verarmt ist.

Die restlichen Elemente weisen nur geringfügige Schwankungen auf, die auf die relativ kleinen gemessenen Volumina der Spitzen zurückzuführen sind.

**Tabelle 12:** Vergleich der chemischen Analysen von Spitze 1 und Spitze 2 mit dem Schmelzbericht des EVO III. Alle Angaben in m%

<b>Ion</b>	<b>Spitze 1</b>	<b>Spitze 2</b>	<b>Schmelzbericht</b>
Fe	95,6	95,8	96,4
C	0,42	0,39	0,41
Cr	1,73	1,59	1,11
Mn	0,89	0,89	0,85
Ni	0,57	0,59	0,48
Si	0,29	0,28	0,23
Mo	0,32	0,26	0,28
V	0,10	0,10	0,10
Cu	0,06	0,08	0,08
Co	0,01	0,02	0,01
Al	0,01	0,01	0,01
Ti	0,004	0,007	0,019
B	0,00001	0,0004	0,0037

## 8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Wirkung von Bor auf das Umwandlungsverhalten des Vergütungsstahls 42CrMo4 untersucht.

Bor verzögert in der richtigen Konzentration die Umwandlung von Austenit zu Bainit oder Ferrit/Perlit, indem es während der Wärmebehandlung durch Non-Equilibrium Diffusion an die Austenitkorn Grenzen diffundiert. Dadurch wird die Korngrenzenenergie gesenkt und damit die Triebkraft für eine Keimbildung neuer Phasen verringert. Somit wird die Durchvergütbarkeit von großen Bauteilen gesteigert und die mechanischen Eigenschaften verbessert.

Um die Umwandlungsverzögerung nachzuweisen, wurden ZTU-Diagramme für die Werkstoffe „42CrMo4 Standard“ und „EVO III“ erstellt. Eine ehemalige Austenitkorn Grenze wurde für eine Messung mit der Atomsonde aus einer martensitischen Probe des EVO III zielpräpariert. Zusätzlich wurden Thermo-Calc Berechnungen durchgeführt.

Die ZTU-Diagramme des EVO III zeigten den gewünschten Trend. Die Umwandlung von Austenit zu Bainit wurde verzögert, womit der Bainitanteil im Gefüge sank. Eine Verschiebung der Bainitnase zu längeren Zeiten war nicht sichtbar. Ferrit/Perlit bildete sich erst bei sehr langsamer Abkühlung.

Eine ehemalige Austenitkorn Grenze konnte mittels Focused Ion Beam in Kombination mit Transmission Electron Backscatter Diffraction erfolgreich für eine Messung mit der Atomsonde zielpräpariert werden. In der Rückkonstruktion zeigte sich an dieser Korngrenze eine Anreicherung von Bor mit einer maximalen Konzentration von 1,5 at%.

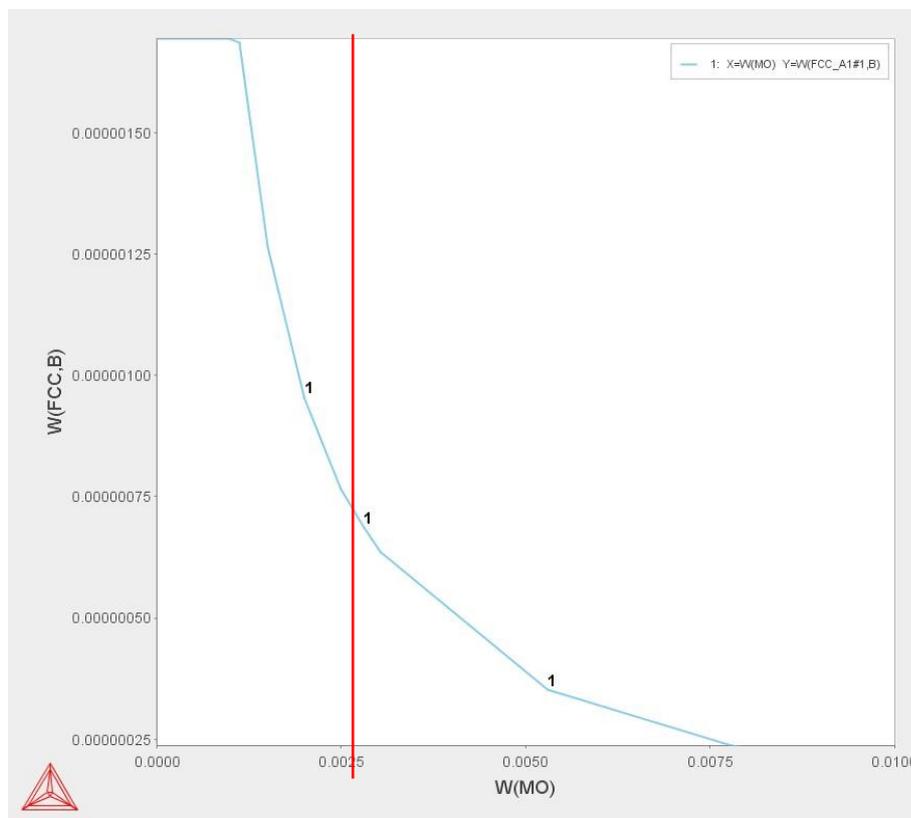
Laut Thermo-Calc sind bei einer Austenitisierungstemperatur von 870°C im Gleichgewicht 0,65 ppm Bor im Austenit gelöst. Anhand der Ergebnisse der Messung mit der Atomsonde ist das in Frage zu stellen.

## 9 Ausblick

In dieser Arbeit konnte experimentell bestätigt werden, dass sich Bor so verhält, wie es in der Literatur beschrieben wird. Aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit stellen sich aber folgende Fragen:

Was passiert mit dem Bor beim Anlassen? Bilden sich Ausscheidungen? Welche Auswirkungen hat das auf die mechanischen Eigenschaften? Wie wirkt Bor generell auf die mechanischen Eigenschaften? Wie wirken sich Änderungen in der chemischen Zusammensetzung des Stahls aus?

Um diese Fragen zu beantworten ist sowohl der Gehalt des Bors selbst in Betracht zu ziehen, als auch der Gehalt der restlichen Legierungselemente. Laut Thermo-Calc kann die Menge an freiem Bor durch geeignete Modifikation der Legierung signifikant erhöht werden. Als Beispiel soll Abbildung 40 zeigen, wie sich die freie Menge an Bor im Austenit bei 870°C mit dem Molybdängehalt ändert. Der Molybdängehalt im EVO III ist als Referenz mit einer roten Linie eingezeichnet. Anhand der bisherigen Ergebnisse ist allerdings zu hinterfragen, ob Thermo-Calc die richtigen Ergebnisse liefert und dementsprechend gehandelt werden soll oder nicht.



**Abbildung 40:** Freie Menge an Bor im Austenit über Molybdängehalt laut Thermo-Calc bei einer Austenitisierungstemperatur von 870°C

Die Präparation von ehemaligen Austenitkorgrenzen für APT-Messungen mittels FIB zeigt noch großes Verbesserungspotential. Speziell ist darauf einzugehen, wie man sicherstellt, dass man tatsächlich eine Austenitkorgrenze präpariert und nicht eine beliebige Martensitlattengrenze. Der Weg über das Messen der Winkel allein wird hier nicht ausreichen. Die Ätzung der Spitzen mit Pikrinsäure zeigt jedoch vielversprechende Ergebnisse.

Statt der Methode über elektrolytisches Polieren und Ätzen mit Pikrinsäure ist auch eine Präparation mittels Lift-out im FIB in Erwägung zu ziehen. Anhand eines EBSD Bildes des Bulks eines martensitischen Stahls ist die Form und Lage der ehemaligen Austenitkörner rekonstruierbar [36, 37]. Mit geeigneter Wahl der Stelle für das Lift-out könnte eine ehemalige Austenitkorgrenze relativ leicht im relevanten Volumen der Spitze positioniert werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] H.-J. Bargel, G. Schulze, "Werkstoffkunde", Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2008, p. 143-270.
- [2] U. Reinert, Zusatzinfos zur Folie "Einfluß von Legierungselementen", [http://www.hs-bremen.de/internet/hsb/struktur/mitarbeiter/schubert/lehrveranstaltungen/werk/materialien/118\\_zusatzinfos\\_einflu\\_\\_\\_legierungselemente.pdf](http://www.hs-bremen.de/internet/hsb/struktur/mitarbeiter/schubert/lehrveranstaltungen/werk/materialien/118_zusatzinfos_einflu___legierungselemente.pdf), March 2013.
- [3] W. Bleck, "Werkstoffkunde Stahl", Verlag Mainz, Wissenschaftsverlag, Aachen, 2010, p. 236-267.
- [4] W. Weißbach, "Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung", Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2012, p. 137.
- [5] G. Tacke, K. Forch, K. Sartorius, A. von den Steinen, K. Vetter, in W. Jäniche (ed.), "Werkstoffkunde Stahl, Band 2: Anwendung", Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1985, p. 123-181.
- [6] DIN EN ISO 642:2000-01, Stahl - Stirnabschreckversuch (Jominy-Versuch) (ISO 642:1999).
- [7] Key to Metals AG, "Boron in Steel: Part One", <http://www.keytometals.com/page.aspx?id=checkarticle&site=kts&nm=212>, March 2013.
- [8] AMG Vanadium Inc., "Ferroalloys & Alloying Additives Online Handbook - Boron", <http://www.metallurgvanadium.com/boronpage.html>, March 2013.
- [9] M. Winter, "WebElements", <http://www.webelements.com/>, May 2013.
- [10] C. Simcoe, A. Elosea, G. Manning, Study of the Effect of Boron on The Decomposition of Austenite, *Journal of Metals* (1955) 193-200.
- [11] S. Keown, F. Pickering, Some aspects of the occurrence of boron in alloy steels, *Metal Science* (1977) 225-234.
- [12] X. He, Y. Chu, J. Jonas, The grain boundary segregation of boron during isothermal holding, *Acta metall* 37/11 (1989) 2905-2916.

- [13] D. J. Mun, E.J. Shin, K.C. Cho, J.S. Lee, Y.M. Koo, Cooling Rate Dependence of Boron Distribution in Low Carbon Steel, *Metallurgical and Materials Transactions A* 43A (2012) 1639-1648.
- [14] G. Melloy, P.Slimmon, P. Podgursky, Optimizing the Boron Effect, *Metallurgical Transactions* 4 (1973) 2279-2289.
- [15] Key to Metals AG, "Boron in Steel: Part Two",  
<http://www.keytometals.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=214>, March 2013.
- [16] T. Hara, H. Asahi, R. Uemori, H. Tamehiro, Role of Combined Addition of Niobium and Boron and of Molybdenum and Boron on Hardenability in Low Carbon Steels, *ISIJ International* 44 (2004) 1431-1440.
- [17] S. N. Ghali, H.S. El-Faramawy, M.M. Eissa, Influence of Boron Additions on Mechanical Properties of Carbon Steel, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 11 (2012) 995-999.
- [18] H.-R. Lin, G.-H. Cheng, Hardenability effect of boron on carbon steels, *Materials Science and Technology* 3 (1987) 855-859.
- [19] K.-i. Sugimoto, T. Sakaki, O. Miyagawa, T. Horie, Effects of Boron and Nitrogen on Fracture Toughness of Boron-treated 0,35 % C Steels Tempered at Low Temperature, *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* 26/4 (1986) 328-336.
- [20] Corus Narrow Strip, "Borstähle",  
[http://www.tatasteeleurope.com/file\\_source/StaticFiles/Business\\_Units/Narrow\\_strip/BORON\\_German\\_DS\\_2008.pdf](http://www.tatasteeleurope.com/file_source/StaticFiles/Business_Units/Narrow_strip/BORON_German_DS_2008.pdf), May 2013.
- [21] Buderus Edelstahl GmbH, Schmelzbericht Charge 98336, Wetzlar, 2013.
- [22] Buderus Edelstahl GmbH, Schmelzbericht Charge 97700, Wetzlar, 2013.
- [23] SEP 1681, Richtlinien für Vorbereitung, Durchführung und Auswertung dilatometrischer Umwandlungsuntersuchungen an Eisenlegierungen, 2. Ausgabe, Juni 1998.
- [24] M. K. Miller, A. Cerezo, M. Hetherington, G. Smith, "Atom probe field ion microscopy", Clarendon Press, Oxford, 1996.

- [25] K. Babinsky, R. De Kloe, H. Clemens, S. Primig, A novel approach for site-specific atom probe specimen preparation by focused ion beam and transmission electron backscatter diffraction, *Ultramicroscopy* 144 (2014) 9-18.
- [26] E. Schacht, J. Richter, Experiences with etching reagents to show former austenite grain boundaries in steels, *Praktische Metallographie* 35/7 (1998) 384-395.
- [27] P. Munroe, The application of focused ion beam microscopy in the material sciences, *Materials Characterization* 60 (2009) 2-13.
- [28] R. Keller, R. Geiss, Transmission EBSD from 10 nm domains in a scanning electron microscope, *Journal of Microscopy* 245 (2012) 245-251.
- [29] S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhashi, T. Maki, The morphology and crystallography of lath martensite in Fe-C alloys, *Acta Materialia* 51 (2003) 1789-1799.
- [30] M. K. Miller, R. Forbes, Atom Probe Tomography, *Materials Characterization* 60 (2009) 461-469.
- [31] Cameca, IVAS 3.6 User Guide, 2011.
- [32] C. Lerchbacher, S. Zinner, H. Leitner, Atom probe study of the carbon distribution in a hardened martensitic hot-work tool steel X38CrMoV5-1, *Micron* 43 (2012) 818-826.
- [33] M. Hättestrand, H.-O. Andren, Boron distribution in 9-12% chromium steels, *Materials Science and Engineering A270* (1999) 33-37.
- [34] A. Czyrska-Filemonowicz, K. Spiradek-Hahn, K. Bryla, H. Firgane, A. Zielinska-Lipiec, P. Ennis, in Proc. 4th Int. Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, Hilton Head Island, 2005, p. 1299-1312.
- [35] K. Babinsky, Grain boundary segregations in technically pure molybdenum, Master thesis, Montanuniversität Leoben, 2013.
- [36] M. Abbasi, T. W. Nelson, C. D. Sorensen, L. Wei, An approach to prior austenite reconstruction, *Materials Characterization* 66 (2012) 1-8.
- [37] A. H. Pham, T. Ohba, S. Morito, T. Hayashi, An Advanced Fitting Method for Crystallographic and Morphological Analyses of EBSD Data Applied for Low-Carbon Steel Martensite, *Materials Transactions* 54/8 (2013) 1396-1402.