# Montanuniversität Leoben

## Mikrostruktureller Aufbau eines Karbid aushärtbaren Stahls im bainitischen Zustand

# **Stephan Reisinger**



Leoben, am 10.03.2015

Die vorliegende Arbeit ist am Materials Center Leoben im Rahmen des COMET Projektes A.1.21 ("Karbidaushärtender Bainit") entstanden. Projektpartner bei diesem Projekt waren die Firmen Robert BOSCH GmbH und die Deutsche Edelstahlwerke GmbH.

#### Eidesstattliche Erklärung:

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

### Affidavit:

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

Leoben, am 10.03.2015

(Stephan Reisinger)

## Vorwort

Ich möchte mich gerne bei meinem Betreuer, dem Geschäftsführer des Materials Center Leoben, Herrn ao. Univ. Prof. DI Dr. mont. Reinhold Ebner, für die Möglichkeit der Durchführung der Diplomarbeit herzlich bedanken.

Besonderen Dank möchte ich Herrn DI Dr. mont. Stefan Marsoner aussprechen. Seine ständige Bereitschaft zur Diskussion und Beantwortung vieler Fragen haben es mir ermöglicht diese Arbeit zu verfassen.

Weiters gilt mein Dank meinen Arbeitskollegen DI Dr. mont. Gerald Ressl, DI Andreas Keplinger und Dominik Brandl. Die verschiedenen fachlichen Diskussionen waren immer Anregung für neue Sichtweisen des gestellten Problems.

Ebenso danke ich den Arbeitskollegen bei meinen Projektpartnern, der Deutschen Edelstahlwerke GmbH, speziell Frau DI Kathrin Eger und der Robert BOSCH GmbH, insbesondere Herrn Dr.-Ing. Matthias Kuntz, ohne die, die Diplomarbeit nicht möglich gewesen wäre.

Auch meinen Arbeitskollegen am Materials Center Leoben möchte ich für die zahlreichen Untersuchungen und Analysen recht herzlich danken.

Am meisten jedoch danke ich meinen Eltern, die mir das Studium an der Montanuniversität ermöglicht haben. Sie waren in jeder Situation an meiner Seite und haben mich unterstützt. Auch meiner Freundin Birgit ein großes Dankeschön für das Korrekturlesen der Diplomarbeit.

# Kurzfassung

Die Anforderungen an mechanische Eigenschaften wie Schwingfestigkeit und Temperaturwechselbelastbarkeit moderner Dieseleinspritzkomponenten nehmen durch die immer größere Leistungssteigerung in Verbrennungsmotoren und schärfer werdenden Emissionsgrenzwerten stetig zu. Hierfür werden Werkstoffe benötigt, die diese genannten Anforderungen bei möglichst niedrigem Legierungsgehalt und geringen Kosten erfüllen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung der entwickelten bainitischen Mikrostruktur einer neu Stahllegierung für Dieseleinspritzkomponenten, die in Zusammenarbeit zwischen dem Materials Center Leoben (MCL) und der Robert BOSCH GmbH (BOSCH) entstanden ist. Um diese Stahllegierung in den großtechnischen Maßstab überzuführen, ist eine genaue Kenntnis der mikrostrukturellen Vorgänge bei den einzelnen Wärmebehandlungsschritten notwendig. In der vorliegenden Diplomarbeit liegen die Schwerpunkte auf der Charakterisierung der bainitischen Mikrostruktur und der Untersuchung der Bainit Bildungskinetik während des Abschreckens, in geringem Umfang wurden auch Mikrostrukturuntersuchungen nach einer Anlassbehandlung durchgeführt.

Lichtmikroskopische Untersuchungen zeigen, dass die Mikrostruktur teilweise ein körniges Bainitgefüge aufweist, welches durch die kontinuierliche Abkühlung durch das Bainitgebiet entsteht. Mit Hilfe von korrelativer Mikroskopie konnte gezeigt werden, dass im Bereich dieses körnigen Bainits kaum Karbide auftreten. anderen Bereichen weisen die einzelnen Körner In lamellenartige Karbidausscheidungen beziehungsweise parallel angeordnete nanometergroße Karbidausscheidungen welche durch "Energy-Filtered-Transmission auf. Electron Microscopy" (EFTEM) charakterisiert werden konnten.

Des Weiteren wurden Karbide detektiert, die sich während des Austenitisierens nicht beziehungsweise nur teilweise auflösen ("Primärkarbide"). Um Informationen über die chemische Zusammensetzung dieser Karbide zu erlangen, wurden mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) verschiedene Stellen untersucht. Durch Elektronenbeugung in einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) konnte die Kristallstruktur einzelner Karbide bestimmt werden. Es handelt sich hierbei um  $M_2C$  Karbide. Vereinzelt wurden auch vanadiumreiche beziehungsweise chromreiche Karbide detektiert, deren Kristallstruktur jedoch nicht bestimmt wurde. Röntgenographisch wurde nach dem Abkühlen ein Restaustenitgehalt von 11,5 Gew.-% bestimmt. Die Lage Verteilung Restaustenits wurden und des mit höherauflösenden Abbildungsverfahren wie "Electron-Back-Scattered-Diffraction" (EBSD) näher untersucht. Dadurch zeigte sich, dass der Restaustenit vorwiegend in den ferritischen Bereichen des körnigen Bainits auftritt. Der Anteil an Restaustenit sinkt nach einem Anlassen zwischen 100°C und 600°C mit steigender Anlasstemperatur. Ab 550°C Anlasstemperatur liegt der Restaustenitgehalt unter der Detektionsgrenze von 2 Gew.-%.

## Abstract

The mechanical property requirements such as fatigue and thermal fatigue resistance of advanced diesel injection components are steadily increasing due to the growing performance of combustion engines and lower emission limit values. For this purpose, materials are necessary that fulfil these requirements while having preferably low alloy content and associated costs.

This thesis focuses on characterising the bainitic microstructure of a newly developed steel alloy for diesel injection components, which was jointly developed by the Materials Center Leoben (MCL) and the Robert BOSCH GmbH. To transfer this steel alloy onto commercial scale, detailed knowledge is required regarding microstructural changes caused by the different heat treatment steps. The investigations thus focus on characterisation of the bainitic microstructure and its formation kinetics, in addition some microstructure investigations were also performed after tempering.

Light microscopye investigations pointed out that the microstructure partially consists of granular bainite, which is formed due to continuous cooling. The microstructure of the granular bainite could be examined in more detail, by means of correlative microscopy. In these investigations, ferritic areas were found which are mainly free of carbides. In other areas, carbide precipitations in lamellar form and parallel nanometre sized carbides were found, which were characterized by "energy-filtered-transmission electron microscopy" (EFTEM).

Furthermore, micrometre sized carbides were detected, which were not or only partially dissolved during austenitizing ("primary carbides"). To obtain information about their chemical composition, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) was employed. With electron diffraction in a transmission electron microscope (TEM), several carbides were identified to be mainly of  $M_2C$  type. Some vanadium-and chromium-rich carbides were also detected without studying their crystal structure in detail.

The retained austenite content was determined by means of X-ray diffraction to be about 11.5 wt. %. By using higher resolution imaging techniques, e.g. "Electron-Back-Scattered-Diffraction" (EBSD), the position and distribution of the retained austenite was investigated. It was found that the retained austenite mainly occurs in the areas of granular bainite. The amount of austenite decreases during tempering between 100 and 600 °C with increasing temperature. From tempering temperature above 550 °C, the retained austenite content is below the detection limit of 2 wt. %.

# Inhaltsverzeichnis

Vorwort	
Kurzfassung	
Abstract	
Inhaltsverzeich	nisVII
Abkürzungsver	zeichnisIX
1 Einleitung	
2 Theoretisch	ne Grundlagen 3
2.1 Erforse	chung des Bainits 3
2.2 Bainit	
2.2.1 Ba	initbildung
2.3 Bainit	morphologien
2.3.1 Na	adelige Bainitmorphologien
2.3.1.1	Oberer Bainit
2.3.1.2	Unterer Bainit11
2.3.1.3	Unterscheidung oberer/unterer Bainit12
2.3.2 Kä	örniger Bainit13
2.4 Zeit-Te	emperatur-Umwandlungs-Schaubild (ZTU)17
2.5 Einflu	ss von Legierungselementen auf die Bainitbildung18
2.5.1 Ke	bhlenstoff
2.5.2 M	olybdän21
2.5.3 M	angan21
2.5.4 Ch	11rom
2.5.5 Si	lizium
3 Experimen	telles
3.1 Unters	suchtes Material24
3.1.1 Ch	nemische Zusammensetzung Versuchslegierung ME 124
3.1.2 Ch	nemische Zusammensetzung des industriell hergestellten Schmelze24
3.1.3 W	ärmebehandlung25
3.2 Unters	suchungsmethoden26
3.2.1 Ha	irtemessungen
3.2.2 Li	chtmikroskopische Untersuchungen26
3.2.3 Re	estaustenitbestimmung
3.2.4 Ko	orrelative Mikroskopie (Lichtmikroskop/Rasterelektronenmikroskop)26
3.2.5 Er	nergiedispersive Röntgenanalyse (EDX)27
3.2.6 Ra	sterelektronenmikroskop mit Focused Ion Beam (REM – FIB)27

	3.2.7	Electron-Back-Scattered-Diffraction (EBSD)	29
	3.2.8	Transmissionselektronenmikroskop (TEM)-Untersuchungen	
	3.2.9	Energy-Filtered-Transmission Electron Microscopy (EFTEM)	31
	3.2.10	Dilatometrie	33
	3.2.11	Thermo-Calc Berechnungen	33
4	Ergebni	isse	34
	4.1 Gle	ichgewichtsberechnung der Phasen	
	4.2 Lic	htmikroskopische Untersuchung	
	4.3 Kor	rrelative Mikroskopie	
	4.4 Hoo	chauflösende Charakterisierung der Mikrostruktur	42
	4.4.1	Karbide in der Mikrostruktur	42
	4.4.2	Elementverteilung	46
	4.4.3	Karbide in der Submikrostruktur	48
	4.4.4	Verteilung des Restaustenits	54
	4.5 Anl	assbehandlung	58
	4.5.1	Härteverlauf während des Anlassens	58
	4.5.2	Verhalten des Restaustenits während des Anlassens	59
	4.6 Ver	gleich Versuchslegierung / Stabmaterial	60
<b>5</b>	Zusamn	nenfassung	66
Ŀ	iteraturvei	rzeichnis	VI
A	bbildungsv	/erzeichnis	IX

# Abkürzungsverzeichnis

Ac1	Temperatur bei Beginn der Austenitbildung beim Erwärmen
Ac3	Endtemperatur der Ferritumwandlung in Austenit beim Erwärmen
B <sub>f</sub>	Bainitfinish-Temperatur
BOSCH	
Bs	Bainitstart-Temperatur
DEW	Deutsche Edelstahlwerke GmbH
EBSD	Electron-Back-Scattered-Diffraction
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
EELS	Electron-energy-loss-spectrum
EFTEM	Energy-Filtered-Electron-Microscopy
FELMI	Institut für Elektronenmikroskopie und Nanoanlyse
FIB	
Gew%	
IPF	Inverse Pole Figure
IQ	Image Quality Map
KS	Kudjurmov-Sachs-Orientierungsbeziehungen
LIMI	Lichtmikroskop
М	Martensit
MCL	Materials Center Leoben
$M_{\rm f}  \ldots \qquad \qquad$	Martensitfinish-Temperatur
$M_{\rm S}$	Martensitstart-Temperatur
NW	Nishiama-Wassermann-Orientierungsbeziehungen
RA	
REM	Rasterelektronen mikroskop
<i>T</i>	Abkühlrate
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
$t_i  \ldots \ldots $	Zeitspanne bis zur Bainitbildung
USTEM	Universitäre Einrichtung für Transmissionsmikroskopie
ZTU	Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild
<i>ab</i>	Bainitischer Ferrit
<i>ab,ungesättigt</i>	Kohlenstoff ungesättigter Ferrit
Asekundär	Sekundär gebildeter Ferrit
γ	Austenit
Yangereichert	Kohlenstoff angereicherter Austenit
YInsel	Bereich aus Austenit
Yverarmt	Kohlenstoff verarmter Austenit
$ ho_{ m D}$	
$ heta_{\it im\ Ferrit}$	Zementit innerhalb der Bainitlatte
hetazwischen Ferrit	

# 1 Einleitung

Die ständig steigenden Betriebsbedingungen in modernen Verbrennungsmotoren stellen große Herausforderungen an die eingesetzten Werkstoffe dar. Die Betriebstemperatur und der Einspritzdruck bestimmen zum Beispiel wesentlich die Werkstoffwahl. Dadurch unterliegen beispielsweise Hochdruckkomponenten hohen Ermüdungsbeanspruchungen durch wechselnde mechanischen Spannungen und Temperaturwechselbelastungen. Der Verwendung von höher legierten Stählen und einer damit aufwendigeren Herstellroute ist aus kostentechnischen Gründen eine Grenze gesetzt.

Anhand von diesen Ausgangspunkten, wurde am Materials Center Leoben (MCL) in Zusammenarbeit mit der Robert Bosch GmbH (BOSCH) eine Legierungsidee entwickelt, welche die Herstellung eines gut bearbeitbaren Stahles über die Bainitstufe ermöglicht, der sich durch eine anschließende Wärmebehandlung verzugsarm auf eine Härte von bis zu 50 HRC aushärten lässt.

Legierungskonzept ermöglicht eine Dieses Verkürzung beziehungsweise Vereinfachung der Prozesskette (Abbildung 1) für die Herstellung von vergüteten Hochdruckkomponenten. Durch das Einsparen des Härteprozesses im vorbearbeiteten Zustand sowie einer Verringerung der Hartbearbeitungsaufwände durch die verzugsarme Auslagerung nach der Weichbearbeitung können Zeit und somit die Kosten erheblich gesenkt werden.



(b) Neuentwicklung der Prozessroute mittels bainitaushärtendem Stahl

Abbildung 1: Prozesskette bei Fertigung von Hochdruckkomponenten bei Fa. Robert Bosch GmbH.

Zur Umsetzung dieser Legierungsidee wurden in früheren Projekten mit der Firma BOSCH ausgehend von kleintechnisch hergestellten Versuchsschmelzen Versuchsreihen durchgeführt. Wesentliches Augenmerk lag dabei auf dem Härteund Anlassverhalten der Legierungen. Die sich dabei einstellende Mikrostruktur wurde dabei nicht näher analysiert. Für ein vollständiges Verständnis des Werkstoffes und seines Verhaltens ist ein tiefergehendes Verständnis der mikrostrukturellen Vorgänge unerlässlich. Ziel dieser Arbeit ist die Beschreibung der Mikrostruktur der neuen Legierung im gezielt bainitisch gehärteten Ausgangszustand. Dieser Zustand ist in Hinblick auf das Verständnis des darauf folgenden Anlassprozesses wichtig. Während des Härtens soll eine möglichst kohlenstofffreie Matrix erreicht werden, um gutes Bearbeiten zu erzielen. Der Kohlenstoff soll weitgehend in Karbiden gebunden sein, welche sich im anschließenden Anlassprozess wieder auflösen und neue Sekundärhärtekarbide bilden, die die geforderten mechanischen Eigenschaften gewährleisten sollen. Die Karbide im gehärteten Zustand sollen in dieser Arbeit hinsichtlich ihrer Kristallstruktur und chemischen Zusammensetzung sowie ihrer Verteilung untersucht werden.

## 2 Theoretische Grundlagen

#### 2.1 Erforschung des Bainits

Im Jahr 1930 wurde durch die Metallurgen E.C. Bain und E.S. Davenport bei ihren Untersuchungen zu eutektoiden Umwandlungen in Stählen eine Zwischenumwandlung zwischen Perlit und Martensit beobachtet, bei der sich aus dem Austenit ein nichtlamellares Gefüge aus Ferrit-Karbid-Aggregaten bildete. Dieses neu entdeckte Gefüge wurde als Zwischenstufe bezeichnet bzw. in späteren Jahren nach E.C. Bain als Bainit benannt [1, 2]. Der Mechanismus der Bainitbildung konnte nicht eindeutig beschrieben werden, aber man konnte die Bainitphase von anderen Phasen wie Perlit und Martensit durch den morphologischen Unterschied erkennen. Es wurde bereits 1962 von Hillert gezeigt, dass die Bildung des Bainits im Gegensatz zur Perlitbildung nicht durch ein gekoppeltes Wachstum erfolgt [3].

In den 60-iger Jahren war die vorherrschende Meinung, dass die Bainitbildung in einem bestimmten Temperaturbereich ein kohärentes Wachstum aufweist, das jedoch durch Gitterverzerrungen erleichtert wird. Hierfür muss der Kohlenstoffgehalt Bainit reduziert werden. Dies kann durch im Kohlenstoffdiffusion in den Austenit bzw. durch Ausscheiden von Karbiden geschehen [4]. Dieses Bild der Bainitbildung ist bis in die heutige Zeit durch unzählige Untersuchungen bestätigt worden.

In der Neuzeit findet Bainit immer größere Anwendungsgebiete in der Technik. Bainitische Gefügeanteile werden in "Transformation Induced Plasticity"(TRIP) – Stählen genutzt, da sie gegenüber dem härteren Martensit eine höhere Zähigkeit aufweisen. Weiters werden bainitische Stähle als Pipelinewerkstoffe oder Schienenstähle verwendet, da sie Anforderungen wie Schweißbarkeit bei ausreichender Streckgrenze beziehungsweise Zugfestigkeit und Härte erfüllen. Die Entwicklung geht dahin, dass hochfeste duktile bainitische Stähle die Lücke zwischen Vergütungsstählen und ausscheidungshärtenden ferritischperlitischen Stählen schließen sollen [5], Abbildung 2.



Abbildung 2: Übersicht der Stahlgruppen nach Zugfestigkeit und Umwandlungstemperatur [5].

### 2.2 Bainit

Die Bainitbildung, welche im Temperaturintervall zwischen Perlit- und Martensitbildung abläuft, kann durch isotherme Umwandlung beziehungsweise durch Umwandlung bei kontinuierlicher Abkühlung stattfinden. Abbildung 3 zeigt eine schematische Darstellung der möglichen Wärmebehandlung der Bainitbildung. Die verschiedenen Kurven zeigen unterschiedliche Abkühlraten an. Kurve 1 führt zu einem martensitischen Gefüge, Kurve 3 hingegen würde zu einem bainitischen Gefüge führen. Kurve 2 entspricht einer isothermen Bainitumwandlung. Bereich 4 stellt den Perlitbereich dar und Bereich 5 den Bainitbereich.



Abbildung 3: Schematische Darstellung unterschiedlicher Abkühlraten. (1) Abschrecken auf Martensit, (2) isotherme Bainitumwandlung, (3) kontinuierliche Abkühlung durch Bainitbereich, (4) Perlitbereich, (5) Bainitbereich [2].

#### 2.2.1 Bainitbildung

Phasenumwandlung des Austenits erfolgt bei hohen Temperaturen Die diffusionsgesteuert in Perlit, bei hohen Abkühlgeschwindigkeiten zu tiefen Temperaturen liegt jedoch ein diffusionsloser Umklappprozess zu Martensit vor. Zwischenbereich entsteht ein Gefüge, dessen Umwandlung sowohl Im diffusionsgesteuerte Merkmale als auch Umklappvorgänge aufweist. In diesem Bereich entsteht der sogenannte Bainit. In Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts, der Legierungselemente und der Abkühlbedingungen sowie der daraus folgenden Bainitstart-Temperatur (B<sub>S</sub>), kommt  $\mathbf{es}$ zur Bildung unterschiedlicher Bainitmorphologien [6]. Der Temperaturbereich für die bainitische Umwandlung liegt zwischen 600°C und 200°C.

Die bainitische Umwandlung beginnt an den Austenitkorngrenzen oder an Gitterfehlern mit der Bildung einzelner an Kohlenstoff übersättigter Ferritplatten beziehungsweise Ferritlatten, im Weiteren als bainitischer Ferrit $\alpha_b$  bezeichnet. Bei dieser Umwandlung handelt es sich um eine displazive Phasenumwandlung des kubisch-flächenzentrierten (kfz) Austenitgitters durch eine homogene Verformung nach dem Bain'schen Prinzip in ein kubisch-raumzentriertes (krz)  $\alpha_b$ -Gitter [7] (Abb.4).



Abbildung 4: Displazive Phasenumwandlung des tetragonal-raumzentrierten (trz) Austenits nach der Baintransformation in das krz  $\alpha_b$ - Gitter [11].

Mit dieser Umwandlung des Ferrits oberhalb der Martensitstarttemperatur (M<sub>S</sub>) muss jedoch auch eine Kohlenstoffentmischung im Austenit einhergehen. Es wird angenommen, dass aufgrund von Gitterschwingungen  $\mathbf{es}$ zu Konzentrationsfluktuationen des Kohlenstoffs kommt [8]. Der Kohlenstoff reagiert mit diesen Gitterschwingungen, wobei sich nun ferritähnliche Bereiche bilden und sich diese immer mehr stabilisieren. Dieser Vorgang geht so lange vor sich, bis es zur Gitterumklappung kommt. Der so gebildete Ferritkeim ist an Kohlenstoff gegenüber dem Gleichgewicht übersättigt und der an den Ferritkeim angrenzende Austenitbereich ist gegenüber der restlichen Matrix an Kohlenstoff angereichert.

Dieses Ungleichgewicht führt zu verschiedenen konkurrierenden Prozessen:

- Ausscheidung von Zementit aus dem Ferrit
- Weitere Kohlenstoffdiffusion von Ferrit in den Austenit
- Konzentrationsausgleich des Kohlenstoffs im Austenit
- Mögliche Zementitausscheidung aus dem Austenit

Der Unterschied zur Martensitbildung ist, dass die Bildung dieses Ferrits nicht schlagartig vor sich geht, sondern im Mittel eine lineare Wachstumsrate, welche von der Temperatur abhängt, aufweist [8, 9]. Die Bildung des bainitischen Ferrits kommt in allen Bainitmorphologien vor.

Während der bainitischen Umwandlung kommt es somit zu einer Gitterverformung, welche sich aus einer vertikalen Stauchung und einer normal dazu gleichmäßigen Dehnung führt. Während dieser Verformung verdreht sich keine Ebene bzw. Richtung um mehr als 11° [10]. Somit lassen sich zwischen dem Austenitgitter und den  $\alpha_p$ -Gitter Orientierungsbeziehungen aufstellen.

Abbildung 5 zeigt die stereographische Projektion der Orientierungsbeziehungen nach Kudjurmov-Sachs (KS) und Nishiama-Wassermann (NW) zwischen Austenitmatrix und  $\alpha_b$ . Beide Orientierungsbeziehungen unterscheiden sich nur um 5.26° voneinander [10].



Abbildung 5: Stereographische Projektion der KS bzw. NW Orientierungsbeziehungen [10].

Eine weitere Folge dieser Umwandlung ist, dass es zu einer Erhöhung der Versetzungsdichte ( $\rho_D$ ) in den  $\alpha_b$ -Latten kommt, welche auf eine Scherumformung des  $\alpha_b$  im angrenzenden Austenit zurückzuführen ist. Quantitativ lässt sich für niedrig legierte Stähle im Temperaturbereich von 570 – 920 Kelvin die Versetzungsdichte nach (1) abschätzen, wobei T die Umwandlungstemperatur in Kelvin ist [10].

$$\log \rho_{\rm D} = 9,28480 + \frac{6880}{\rm T} - \frac{1780360}{\rm T^2} \tag{1}$$

Durch die genannte Scherumformung kommt es zu einem Verlust der Kohärenz zwischen Austenit und  $\alpha_b$ , was schließlich das Wachstum der  $\alpha_b$ -Latten stoppt.

Nach Bhadeshia [10] kommt es an der Spitze bereits existierender  $\alpha_b$ -Latten zu einer autokatalytischen Keimbildung des  $\alpha_b$  und somit zu einer weiteren Umwandlung. Die neu gebildeten Latten weisen die gleiche kristallographische Orientierung wie die bereits existierenden auf [7].

Die Kinetik dieser Umwandlung ist aber durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs bestimmt. Die Kohlenstoffdiffusion führt entweder zur Ausscheidung von Karbiden zwischen den Latten oder zur Stabilisierung des Austenits. Abbildung 6 soll diesen Umwandlungsprozess veranschaulichen.

Zur Beginn der Umwandlung existiert nur eine Bainitlatte. Mit fortschreitender Zeit kommt es zur Bildung neuer Bainitlatten an der Spitze der bereits gebildeten Latten mit dazwischen liegenden Karbidausscheidungen oder stabilisiertem Austenit.



Abbildung 6: Schematische Darstellung der Bainitumwandlung nach [10].

### 2.3 Bainitmorphologien

Im Allgemeinen wird zwischen nadeligen und körnigen Bainitmorphologien unterschieden. Abbildung 7 zeigt unterschiedliche Bainitmorphologien des nadeligen Bainits in Abhängigkeit von Kohlenstoffgehalt und Umwandlungstemperatur. Die körnigen Bainitmorphologien entstehen nur bei kontinuierlicher Abkühlung und sind deshalb nicht in Abbildung 7 zu finden [11, 12].



Abbildung 7: Ausbildung verschiedener Bainitmorphologien abhängig von Kohlenstoffgehalt [2].

#### 2.3.1 Nadelige Bainitmorphologien

Oberhalb des Martensitbereiches schließen die nadeligen Bainitmorphologien an. Je niedriger die Umwandlungstemperatur liegt, desto ähnlicher wird die Bainitbildung der Martensitbildung. Die nadeligen Bainitmorphologien können in vier Bereiche eingeteilt werden [10, 12]:

- Unterer Bainit: Ferrit, welcher kleine, parallel zueinander liegende Karbide innerhalb der Ferritlatte enthält, die mit 60° zur Hauptachse geneigt sind
- **Oberer Bainit:** Ferrit mit länglichen Karbiden, welche sich zwischen den Ferritlatten bilden
- Karbidfreier Bainit: Große Ferritplatten, welche von Karbiden umrandet sind
- Inverser Bainit: Es kommt zuerst zur Karbidbildung im Austenitkorn, danach wächst der Ferrit von den Karbiden aus (tritt in übereutektoiden Stählen auf)

#### 2.3.1.1 Oberer Bainit

Oberer Bainit entsteht bei höheren Temperaturen als der untere Bainit und wird daher stärker von den Diffusionsvorgängen des Kohlenstoffs kontrolliert. Während der bainitischen Umwandlung bildet sich zuerst ein an Kohlenstoff nadelförmiger gering übersättigter Ferritkeim  $(\alpha_{b, \ddot{u}bers\ddot{a}ttigt})$ im Austenitkorn  $(\gamma)$ , welcher den Kohlenstoff an den Rand drängt und dort den Austenit an Kohlenstoff anreichert (*y*angereichert). An der Grenzfläche zwischen ungesättigten Ferrit ( $\alpha_{b.ungesättigt}$ ) und  $\gamma_{angereichert}$  bilden sich nun Karbide, meist Zementit  $(\theta)$ , welche zu groben Teilchen anwachsen oder einen gleichmäßigen Film an der Grenzfläche bilden können. Durch die Ausscheidung der Karbide wird der Kohlenstoffgehalt im Austenit verringert und eine Bildung von sekundärem Ferrit ( $\alpha_{sekundär}$ ) ermöglicht, dadurch ist der Ferrit des oberen Bainits weitgehend frei von Karbiden [10].

In Abbildung 8 ist eine schematische Bildung des oberen Bainits zu sehen. Zementit stellt das am häufigsten vorkommende Karbid im Bainit dar, jedoch können im Bainit beziehungsweise im angelassenen Bainit auch Karbide mit anderen Kristallstrukturen, welche in Tabelle 1 zusammengefasst sind, auftreten.



Abbildung 8: Schematische Darstellung der Bildung des oberen Bainits [10].

Karbid	Kristallstruktur	Fe, M/C [Metallatom/C-Atom]	
3	Hexagonal	1,37	
Fe <sub>3</sub> C	Orthorombisch	3	
$M_7C_3$	Orthorombisch	2,3	
$M_{23}C_6$	Kubisch F	3,83	
$M_6C$	Kubisch F	6	
Х	Monoklin	2,2 oder 2,5	
η	Orthorombisch	2	

Tabelle 1: Karbide des oberen Bainits [10]

#### 2.3.1.2 Unterer Bainit

Der untere Bainit entsteht im unteren Temperaturbereich der Bainitbildung. Die Bildung des unteren Bainits wird stark durch die diffusionslosen Umklappprozesse dominiert. Durch die niedrigen Temperaturen kommt es einerseits zur Bildung feinerer Bainitlatten andererseits findet nur eine geringe Kohlenstoffdiffusion nach dem Umklappprozess statt, somit kommt es zu einer feinen Karbidausscheidung innerhalb der Bainitlatten.

Welche Karbide sich ausscheiden hängt von der Versetzungsdichte ab, so bilden sich bei geringer Versetzungsdichte (Abbildung 9)  $\varepsilon$ -Karbide (Fe<sub>2.4</sub>C) welche sich nach längerer Umwandlungszeit in Zementit umwandeln ( $\theta_{im}$  Ferrit). Bei erhöhter Versetzungsdichte (Abbildung 10) segregieren die Kohlenstoffatome an die Versetzungen und bilden direkt Zementit. Durch die geringe Diffusion der Kohlenstoffatome in die Austenitmatrix kommt es nur bedingt zur Ausscheidung von Karbiden zwischen den einzelnen Latten ( $\theta_{zwischen}$  Ferrit), jedoch wird die Bildung von sekundärem Ferrit begünstigt. Zementit und  $\varepsilon$ -Karbide weisen eine charakteristische Orientierung zur Hauptachse von ca. 60° zur Ferritnadel auf. [10, 13].



Abbildung 9: Schematische Darstellung der unteren Bainitbildung bei niedriger Versetzungsdichte [13].



Abbildung 10: Schematische Darstellung der unteren Bainitbildung bei hoher Versetzungsdichte [13].

#### 2.3.1.3 Unterscheidung oberer/unterer Bainit

1961 beschrieben Matas und Hehemann in ihrem Modell [14] den Unterschied oberem und Bainit durch die zwischen unterem unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Karbidausscheidungen im bainitischen Ferrit und der Kohlenstoffdiffusion vom übersättigten Ferrit in den Austenit. Da bei oberem Bainit durch die höheren Temperaturen die Kohlenstoffdiffusion ermöglicht wird, kann sich der Kohlenstoff in den umliegenden Austenit umverteilen, bevor er sich aus dem Ferrit ausscheiden muss. Da die Temperaturen bei unterem Bainit sehr niedrig sind, sinkt auch die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs, sodass sich der Kohlenstoff in Form von Karbiden innerhalb des Ferrits ausscheiden muss, Abbildung 11. Der Bainit kann nun anhand der benötigten Zeit für die Diffusion des Kohlenstoffs aus dem Ferrit bzw. die Bildung von Karbiden innerhalb des Ferrits eingeteilt werden. Somit ergibt sich für rasche Kohlenstoffdiffusion oberer Bainit und für rasche Karbidbildung unterer Bainit.



Abbildung 11: Schematische Darstellung des Matas-Hehemann Modells [10]

#### 2.3.2 Körniger Bainit

Im Gegensatz zu oberem und unterem Bainit, welche weitgehend durch isotherme Umwandlung gebildet werden, entsteht der körnige Bainit ausschließlich durch kontinuierliche Abkühlung in niedrig legierten Stählen mit geringem Kohlenstoffgehalt [8]. Nach [15] hängt die Bildung des körnigen Bainits stark von der Abkühlgeschwindigkeit ( $\dot{T}$ ) aus dem Austenitgebiet ab. Somit ergibt sich für geringe  $\dot{T}$  körniger Bainit, bei mittlerer  $\dot{T}$  oberer Bainit und nach schneller Abkühlung und anschließendem Halten der Temperatur oberhalb Ms unterer Bainit. L.J. Habraken und M. Economopoulos stellten dieses Verhalten in ihrer Arbeit [16] schematisch in einem Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild (ZTU) dar, Abbildung 12(a). Mit abnehmender Abkühlrate nimmt der Anteil an lattenförmiger Bainitmatrix ab. Es bilden sich Bereiche, in denen Inseln aus Restaustenit oder Martensit von bainitischem Ferrit ( $\alpha_h$ ) umschlossen werden [16]. In anderen Bereichen kommt es jedoch zu Karbidausscheidung. Da einer verstärkten sich diese Inseln von Restaustenit /Martensit (RA/M) im Lichtmikroskop (LIMI) nicht auflösen lassen, erscheint das Gefüge sehr grob und somit wurde diese Struktur als körniger Bainit bezeichnet. Die Bildung der für den körnigen Bainit charakteristischen Inseln aus RA/M steht ebenfalls im Zusammenhang mit  $\dot{T}$ . Für große  $\dot{T}$  ergibt sich somit ein großer Kohlenstoffgradient im Austenit ( $\gamma$ ) und eine hohe Kohlenstoffübersättigung an der Grenzfläche zwischen  $\alpha_b$  und  $\gamma$ . Als Konsequenz dieser Übersättigung kommt es zur Karbidausscheidung an der  $\alpha_b/\gamma$ -Grenzfläche während des Umwandlungsprozesses. Bei geringerer  $\dot{T}$  erstreckt sich der Kohlenstoffgradient über eine weitere Distanz im Austenitkorn, was zu einer Reduzierung der Kohlenstoffkonzentration an der  $\alpha_b/\gamma$ -Grenzfläche führt und eine Karbidausscheidung erschwert. Durch die erhöhte Kohlenstoffkonzentration im Austenitkorn wird jedoch eine Stabilisierung des Austenits ermöglicht und dies führt zur Bildung der körnigen Bainitmorphologie. Abbildung 12(b) zeigt den Kohlenstoffgradienten an der  $\alpha_b/\gamma$ -Grenzfläche bei erhöhter und geringerer  $\dot{T}$  [15, 17].



Abbildung 12: a) Schematisches ZTU für die Bildung von (I) körnigem Bainit, (II) oberem Bainit, (III) unterem Bainit, b) Kohlenstoffgradient an der  $\alpha_b/\gamma$ -Grenzfläche bei hoher Abkühlgeschwindigkeit (Kurve a) und bei geringer Abkühlgeschwindigkeit (Kurve b) [15, 17].

Der Einfluss der Kühlrate ist nun in Abbildung 13 dargestellt. Mit steigender  $\dot{T}$  nimmt der ferritische Anteil im Gefüge ab und es bilden sich immer mehr RA/M Inseln beziehungsweise Karbidausscheidungen, was auch zu einem Anstieg der Härte führt.



Abbildung 13: Einfluss der † auf die Bildung des körnigen Bainits in einem 30CrNi3MoV - Stahl a) 3°C/min und b) 5°C/min [18].

Z.X. Qiao et. al [18] stellten in ihren Untersuchungen fest, dass die Bildung des körnigen Bainits in zwei unterschiedlichen Stufen vor sich geht. In der ersten Stufe (Abbildung 14) bei Temperaturen oberhalb der Bainitstarttemperatur (B<sub>S</sub>) ist die Diffusion des Kohlenstoffs nur wenig gehindert und es kommt im Austenit zu Bereichen, welche an Kohlenstoff angereichert ( $\gamma_{angereichert}$ ) oder verarmt ( $\gamma_{verarmt}$ ) sind. Bei Unterschreiten von B<sub>S</sub> kommt es in den verarmten Bereichen zur Bildung und Wachstum von  $\alpha_b$  und einer Diffusion des restlichen Kohlenstoffs in den angrenzenden Austenit.

Durch weiteres Wachstum kommt es zum Zusammenwachsen einzelner  $a_b$ -Bereiche und zum Einschluss von kohlenstoffreichen Austenitinseln ( $\gamma_{Insel}$ ). Die Größe und Form dieser  $\gamma_{Insel}$  ist abhängig vom Wachstum der sich bildenden  $a_b$ -Matrix. Durch weitere Abkühlung kann es zur Ausscheidung von Karbiden, zur Umwandlung in Martensit oder zur Stabilisierung von Austenit kommen.

Das gleichmäßige Wachstum der ferritischen Matrix setzt eine Diffusion der Eisen- und Kohlenstoffatome voraus, was ausschließlich bei erhöhter Temperatur möglich ist. Dadurch ist auch der sinkende Anteil an ferritischer Matrix mit steigendem T in Abbildung 13 zu erklären.



Abbildung 14: Schematische Darstellung der Bildung des körnigen Bainits im obersten Temperaturbereich. [18].

Die zweite Stufe (Abb.15) des Bildungsprozesses findet bei geringfügig kleineren Analog der Stufe eins beschriebenen Temperaturen statt. zu in Kohlenstofffluktuation kommt es hier zur Bildung von parallelen  $a_b$ -Latten in den kohlenstoffarmen Austenitbereichen ( $\gamma_{verarmt}$ ). Das Wachstum der  $\alpha_b$ -Latten erfolgt sowohl in Längsrichtung als auch quer dazu. An kohlenstoffreichen Gebieten (yangereichert) kommt das Wachstum aufgrund des zu hohen Kohlenstoffgehalts zum Erliegen, während in den kohlenstoffarmen Gebieten das Wachstum fortgesetzt wird und schließlich zu einem Zusammenwachsen der einzelnen α<sub>b</sub>-Latten führt.

Es entstehen gerichtete Inseln von Austenit, welche parallel zu den ursprünglichen  $a_b$ -Latten liegen. Bei weiterer Abkühlung kommt es in diesen Bereichen zur Ausscheidung von Zementit. Die Bildung des körnigen Bainits in der zweiten Stufe ist in Abbildung 15 schematisch dargestellt, Abbildung 16 zeigt eine TEM-Aufnahme von parallelen Zementitausscheidungen in einem 30CrNi3MoV-Stahl.



Abbildung 15: Schematische Darstellung der Bildungskinetik des körnigen Bainits bei oberen Temperaturen [18].



Abbildung 16: TEM-Aufnahme von Zementitausscheidungen in einem 30CrNi3MoV Stahl, welche sich nach der Bildungskinetik des körnigen Bainits gebildet haben [18].

## 2.4 Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Schaubild (ZTU)

Aus Zustandsschaubildern wie dem Eisen-Kohlenstoffdiagramm kann kein Temperaturund Geschwindigkeitsverlauf der darin stattfindenden Zur Umwandlungen gewonnen werden. Beschreibung von Umwandlungsvorgängen in Abhängigkeit der Zeit und Temperatur, werden ZTU-Diagramme verwendet. In diesen Diagrammen weisen die einzelnen Verlauf Ausscheidungsstufen typischerweise einen C-förmigen auf. Der Hintergrund für diesen charakteristischen Kurvenverlauf, wobei das Maximum der Umwandlungsgeschwindigkeit bei mittleren Temperaturen auftritt, liegt in der Überlagerung zweier Vorgänge. Einerseits steigt mit zunehmender Unterkühlung das Umwandlungsbestreben, die andererseits nimmt Beweglichkeit der Atome mit sinkender Temperatur ab [8, 11, 19].

ZTU-Diagramme können für zwei verschiedene Abkühlvarianten dargestellt werden [19]. Bei stetiger Abkühlung aus dem Austenitgebiet unter Verwendung von Ölen, Wasser oder gekühlten Gasen, spricht man von einem kontinuierlichen ZTU-Diagramm (Abbildung 17a). Erfolgt hingegen die Abkühlung aus dem Austenitgebiet sehr rasch und wird danach auf einer konstanten Temperatur gehalten, so spricht man von einem isothermen ZTU-Diagramm (Abbildung 17b). Aus beiden Diagrammen können der Beginn der Austenitumwandlung, sowie das Ende der Umwandlung und die dadurch entstehenden Gefüge in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur abgelesen werden. Da die Umwandlungsvorgänge meist sehr lange dauern, wird die Zeitachse logarithmisch aufgetragen. Die Erstellung solcher ZTU-Diagramme ist sehr aufwendig und es wird eine große Anzahl an Proben mit geringer Masse benötigt, damit sie den Temperaturverlauf beinahe ohne Verzögerung folgen können [11, 19].



Abbildung 17: schematische Darstellung eines a) kontinuierlichen, b) isothermen ZTU-Diagramms [19].

Die Austenitisierungsbedingungen haben einen wesentlichen Einfluss auf das Umwandlungsverhalten Stählen. So erhöhter von kommt  $\mathbf{es}$ bei Austenitisierungstemperatur zum Auflösen von Ausscheidungen/Karbiden und einer erleichterten Diffusion des Kohlenstoffs und der Legierungselemente. Dadurch wird dem Kornwachstum kein Widerstand entgegen gesetzt und die anschließenden Umwandlungen beim Abkühlen werden verzögert. Durch eine zulange Austenitisierungsdauer kommt es ebenfalls zum Kornwachstum und einer verzögerten Umwandlung. Wird die Austenitisierungsdauer jedoch zu gering gewählt, werden nicht alle Ausscheidungen aufgelöst und diese wirken beim Abkühlen als Keimstellen, was eine Umwandlung beschleunigt [13].

### 2.5 Einfluss von Legierungselementen auf die Bainitbildung

Eisen-Kohlenstoff-Legierungen In können zwei Gruppen von Legierungselementen unterschieden werden, welche unterschiedlichen Einfluss auf die Bainitbildung haben. Die erste Gruppe bilden die Elemente Ni, Mn, Co, C, N, Cu, Zn, welche die A<sub>3</sub>-Temperatur senken und somit das Austenitgebiet stabilisieren. Im Gegensatz erhöhen die Legierungselemente Cr, W, Mo, V, Ti, Si, Al, P die A<sub>3</sub>-Temperatur und verringern somit das Austenitgebiet [13, 20]. In Abhängigkeit von Legierungsgehalt und Temperatur bilden die meisten Elemente der zweiten Gruppe Karbide beziehungsweise Mischkarbide mit Eisen aus. Diese Mischkarbide werden umso stabiler je größer ihr Atomvolumen und die damit steigenden Bindungskräfte werden. Typische Kristallstrukturen für Mischkarbide sind MC, M<sub>2</sub>C, M<sub>6</sub>C, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> oder M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Durch die Abbindung des Kohlenstoffs durch Sonderkarbide wird sowohl die Umwandlung von Austenit in Ferrit bzw. Bainit. als auch die Bildung von Karbiden stark von Legierungselementen beeinflusst [8].

In Abbildung 18 ist schematisch der Einfluss des Legierungsgehalts auf die Umwandlungsbereiche in einem ZTU-Diagramm dargestellt, wobei Abbildung18a einen unlegierten Stahl und die Abbildung 18 b-b1 niedrig legierten Stahl und die Abbildung 18.c-c1 hochlegierten Stahl darstellen. Bei Vergleich der Abbildungen 18a bis 18b1 ist ersichtlich, dass die Inkubationszeit t<sub>i</sub> (Zeitspanne bis zur Bainitbildung) mit dem Legierungsgehalt zunimmt. Bei erhöhtem Anteil an Legierungselementen wie Molybdän, Chrom und Vanadium kann es zu einem umwandlungsfreien Bereich zwischen Perlit und Bainit kommen, wie in Abbildung 18c-c1 gezeigt wird [11, 13].



Abbildung 18: Einfluss des Legierungsgehalts auf die Bainitbildung; a) unlegierter Stahl, b-b1) niedrig legierter Stahl, c-c1) hochlegierter Stahl [13]

Mit zunehmendem Legierungsgehalt wird  $B_S$  zu tieferen Temperaturen und längeren Zeiten im ZTU-Diagramm verschoben [21]. Nach [22, 23] lassen sich für  $B_S$  verschiedene empirische Formel wie folgt angeben (Legierungsanteile in Gew.%):

$$B_{S} (^{\circ}C) = 745 - 110[\%]C - 59[\%]Mn - 39[\%]Ni - 68[\%]Cr - -106[\%]Mo + 17[\%]MnNi + 6[\%]Cr^{2} + 29[\%]Mo^{2}$$
(2)

$$B_{S} (^{\circ}C) = 656 - 57.7 [\%]C - 75 [\%]Si - 35 [\%]Mn - 15.3 [\%]Ni - 34 [\%]Cr - 41.2 [\%]Mo$$
(3)

$$B_{S} (^{\circ}C) = 732 - 202[\%]C + 21675[\%]Si - 85[\%]Mn - 37[\%]Ni - 47[\%]Cr - 39[\%]Mo$$
(4)

#### 2.5.1 Kohlenstoff

Die Löslichkeit von Kohlenstoff ist im Austenit wesentlich größer als im Ferrit. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt wird der Austenit zunehmend stabilisiert, sofern es davor zu keiner Karbidausscheidung kommt. Folglich ist der Austenit bis zu tieferen Temperaturen stabil, was sich in einer Verzögerung der Bainitumwandlung auswirkt und somit  $B_s$  senkt (Abbildung 19). Die Bildungskinetik des Bainits ist wesentlich von der Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs abhängig. Mit steigender Abkühlgeschwindigkeit wird die Diffusion des Kohlenstoffs verringert und verzögert somit die Bainitbildung (Abbildung 19), was sich in einer Erniedrigung von B<sub>S</sub> auswirkt. Durch die niedrigeren Bildungstemperaturen werden die gebildeten Bainitlatten immer feiner und führen somit zu besseren mechanischen Eigenschaften [13, 24].



Abbildung 19: Einfluss des Kohlenstoffgehaltes und der Abkühlgeschwindigkeit auf Bs [24]

Kommt es jedoch zu einer Ausscheidung von Karbiden, wird der Kohlenstoffgehalt in der verbleibenden Matrix gesenkt und eine Bildung von Bainit beschleunigt, was sich in einer Erhöhung von B<sub>S</sub> auswirkt [25].

#### 2.5.2 Molybdän

Molybdän ist ein sehr starker Karbidbildner. Es bildet eigene Karbide, aber auch Mischkarbide mit Eisen. Typische Karbide sind  $M_2C$ ,  $M_6C$ , welche auch in MC Karbide zerfallen können. Im kontinuierlichen ZTU zeigt sich der Einfluss von Mo durch eine Verringerung von  $B_s$  und  $B_f$  und einer Trennung des Bainitbereichs vom Ferrit- bzw. Perlitbereich [13, 26], was zu einem metastabilen Austenitspalt zwischen diesen Bereichen führt. Durch Zugabe von Mo steigt die Aktivierungsenergie der Kohlenstoffdiffusion, dadurch wird sie immer mehr gehemmt, was zu einer Verringerung der  $B_s$  führt, Abbildung 20.

In der Arbeit von Kong und Xie [27] wurde gezeigt, dass mit steigendem Mo-Gehalt eine immer feinere Mikrostruktur entsteht, welche unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit ist, d.h. bei konstantem Mo-Gehalt und Variation der Abkühlrate entstand immer ein gleich feines Gefüge.



Abbildung 20: Abhängigkeit von Bs mit steigendem Mo-Gehalt [13].

#### 2.5.3 Mangan

In bainitischen Stählen kann Mangan in der Matrix gelöst beziehungsweise in Eisenmischkarbiden gebunden sein. Dennoch hat Mangan einen starken Einfluss auf die Bainitbildung. Es ist ein Austenitstabilisator, dadurch wird beim Abkühlen die Inkubationszeit für die Bainitbildung erhöht [24]. Durch Erhöhung des Mangangehaltes wird ebenfalls  $B_s$  gesenkt, welche auf eine Erniedrigung der Kohlenstoffdiffusion zurückzuführen ist.

### 2.5.4 Chrom

Chrom ist ein Ferrit-Stabilisator und bildet stabile Karbide. Durch Erhöhen des Chromgehalts kommt es zu einer Verschiebung des eutektoiden Punktes zu geringeren Kohlenstoffgehalten. Aus dieser Verschiebung folgt eine verstärkte Karbidbildung. Auch zwischen Eisen und Chrom können Mischkarbide entstehen [13]. Durch die Karbidbildung wird der Kohlenstoffgehalt in der Matrix reduziert und die Bainitbildung erleichtert, was sich in einer Erhöhung von  $B_s$  auswirkt.

Nach Bain und Paxton [28] bilden sich in Abhängigkeit von Cr beziehungsweise C-Gehalt folgende Karbide:

- Orthorombischer Zementit (FeCr)<sub>3</sub>C bis zu 15 wt-% Cr
- Trigonales (CrFe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> mind. 36 wt-% Cr
- Kubisches (CrFe)<sub>6</sub>C mind. 70 wt%- Cr

Abbildung 21 stellt den Stabilitätsbereich der möglichen Cr-Karbide in Abhängigkeit von Chrom- und Kohlenstoffgehalt dar.



Abbildung 21: Stabilitätsbereiche der möglichen Cr-Karbide in einem Fe-C-Cr Stahl [28].

#### 2.5.5 Silizium

Silizium führt zu einer verminderten Kohlenstofflöslichkeit im Ferrit. Mit steigendem Si-Gehalt kommt es auch verstärkt zur Unterdrückung von Karbidausscheidungen aus dem Austenit. Da Silizium beispielsweise in Zementit nicht löslich ist, bildet sich um einen Zementitkeim eine Grenzschicht an Silizium aus. An dieser Stelle wird lokal die Kohlenstoffaktivität erhöht und somit die Konzentration an Kohlenstoff um den Zementitkeim erniedrigt (Abbildung 22). Dadurch wird ein weiteres Wachstum des Keims verhindert und es kommt zu keiner Zementitbildung.



Abbildung 22: Schematische Darstellung der Kohlenstoff-Siliziumkonzentration beziehungsweise der Aktivität um einen Zementitkeim [2].

Ab Si-Gehalten von 2-3 Gew.-% entsteht eine vollkommen karbidfreie bainitische Mikrostruktur. Bei dieser Legierungszusammensetzung besteht das Gefüge nach entsprechender Abkühlung aus bainitisch gebildetem Ferrit und mit Kohlenstoff stark angereichertem Austenit [29]. Ist der Kohlenstoffgehalt im Austenit jedoch so groß, das die Bainitbildung vollkommen ausbleibt, spricht man vom Phänomen der unvollständigen Umwandlung [30].

# **3** Experimentelles

## **3.1 Untersuchtes Material**

### 3.1.1 Chemische Zusammensetzung Versuchslegierung ME 1

Im Rahmen des COMET Projektes A1.21 wurden Versuchslegierungen mit einer geringen Variation an Kohlenstoff von der Deutschen Edelstahlwerke GmbH hergestellt, um daraus eine Legierungszusammensetzung für eine großtechnische Anwendung zu entwickeln. In der vorliegenden Arbeit wurde die Versuchslegierung ME 1 untersucht. Die chemische Zusammensetzungen in Gewichtsprozent ist in Tabelle 2 ersichtlich.

#### Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung ME1

Chemische Zusammensetzung Versuchslegierung ME1 in [Gew%]					
С	Si	Mn	Cr	Mo	V
0,35	0,24	0,22	0,52	3,53	0,46

### 3.1.2 Chemische Zusammensetzung des industriell hergestellten Schmelze

In Anlehnung an die chemische Zusammensetzung der Versuchslegierung ME 1 wurde eine großtechnische Schmelze mittels Blockguss (3 Brammen mit jeweils 2,5 Tonnen) hergestellt und anschließend zu Rundstäben umgeformt (Durchmesser 28 mm), die chemische Zusammensetzung der Großcharge ist Tabelle 3 zu entnehmen. Zu Vergleichsuntersuchungen wurden Proben aus dem Stangenmaterial der Großcharge verwendet.

Chemische Zusammensetzung Großschmelze [Gew%]					
С	Si	Mn	Cr	Mo	V
0,33	0,30	0,30	0,50	3,00	0,45

#### 3.1.3 Wärmebehandlung

Die gezielte Wärmebehandlung zur Erreichung eines weichen bainitischen Zustandes sowie die Anlasswärmebehandlungen bei dieser Legierung wurden mit einem Vakuumofen VWC 446-15VC der Fa. Systherms durchgeführt. Es wurde ein Zylinder (Durchmesser 20 mm) der Versuchslegierung (Abbildung 23a) bei 1020°C für 30 Minuten austenitisiert und anschließend mittels geregelter Gas-Hochdruckabschreckung mit Stickstoff und einer ungefähren Abkühldauer Sekunden im Temperaturbereich von 800°C bis von 330 500°C auf Raumtemperatur abgekühlt (~Abkühlrate 0,9°C/s). Der Temperatur-Zeitverlauf der Wärmebehandlung ist in Abbildung 24 dargestellt. Für die weiteren Untersuchungen wurden aus dem Vormaterial Scheiben mit einer Dicke von 8 mm geschnitten und anschließend geviertelt, Abbildung 23b. Für die Anlassbehandlung wurden 8 Proben bei Temperaturen von 400 bis 640°C jeweils 4 Stunden angelassen und anschließend ohne Einbetten analog zu den lichtmikroskopischen Untersuchungen poliert.



Abbildung 23: a) Zylinder von Versuchslegierung wurde in Scheiben vorgeschnitten b) Die einzelnen Scheiben wurden anschließend für die weiteren Untersuchungen geviertelt.



Abbildung 24: Temperatur-Zeitverlauf der Versuchslegierung ME1 nach dem Austenitisieren.

## 3.2 Untersuchungsmethoden

#### 3.2.1 Härtemessungen

Die Härtemessung nach dem Abschrecken sowie nach der Anlassbehandlung wurde mittels Rockwell C-Verfahren nach DIN EN ISO 6508-1 an einer Härteprüfmaschine M4C 750 der Firma EMCO TEST durchgeführt. Im gehärteten Zustand ergibt sich eine mittlere Härte von 36,8 HRC.

### 3.2.2 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Für die lichtmikroskopische Gefügeanalyse wurden 2 Proben in einer Einbettpresse Cito-Press 20 der Firma Struers in einer Warmeinbettmasse DuroFast eingebettet. Die Proben wurden mit Schleifpapier aus Siliziumkarbid bis auf eine Körnung von 2000  $\mu$ m geschliffen, anschließend mit verschiedenen Poliersuspensionen, 3  $\mu$ m und 1  $\mu$ m, zu einer kratzerfreien Oberfläche poliert. Die Oberflächen wurden im Anschluss daran 1 Sekunde lang mit einer Lösung aus 3% HNO3 und 97% Ethanol geätzt. Zur Abbildung des Gefüges wurde das Lichtmikroskop BX51 der Firma Olympus verwendet.

#### 3.2.3 Restaustenitbestimmung

Für die Bestimmung des Restaustenitgehaltes wurde nicht an einer eingebetteten und polierten Probe eine dünne Schicht von 200μm elektrochemisch abgetragen. Anschließend wurde in einem Diffraktometer Xstress 3000 G2 der Firma Stresstech GmbH mit einer Cr-Ka-Strahlungsquelle nach der Flächenvergleichsmethode gemäß ASTM E975-03 der Restaustenitanteil bestimmt. Analog dazu wurde der Restaustenitgehalt während des Anlassens (600°C/4Stunden) gemessen.

### 3.2.4 Korrelative Mikroskopie (Lichtmikroskop/Rasterelektronenmikroskop)

Mit Hilfe der korrelativen Mikroskopie wurde versucht, die Mikrostruktur mit verschiedenen Mikroskopietechniken an gleichen Probenstellen zu identifizieren und so die im Lichtmikroskop detektierten Gefüge besser interpretieren zu können. Hierzu wurde eine Probe analog zu den lichtmikroskopischen Untersuchungen poliert und anschließend für 2 Sekunden in einer Lösung aus 3% HNO<sub>3</sub> und 97% Ethanol geätzt. Zur Untersuchung wurde im Lichtmikroskop AXIO Imager.M2m der Firma ZEISS eine Probenstelle ausgewählt und danach im Rasterelektronenmikroskop (REM) EVO MA 25 der Firma ZEISS verglichen. Für die lichtmikroskopischen Aufnahmen wurde kein Polarisationsfilter verwendet, wobei der Unterschied zu den normalen Aufnahmen im Lichtmikroskop auf eine unterschiedliche Auswertesoftware zurückzuführen ist.

## 3.2.5 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Durch Verwendung der energiedispersiven Röntgenanalyse wurde versucht, Information über die chemische Zusammensetzung einzelner Bereiche zu erlangen. Die Untersuchungen wurden mittels EDX-Detektor Apollo 40+ der Firma EDAX durchgeführt. In Abhängigkeit der Größe der Karbide, wurde die Beschleunigungsspannung im Bereich von 5 bis 20 kV variiert.

## 3.2.6 Rasterelektronenmikroskop mit Focused Ion Beam (REM – FIB)

In einem Focused-Ion-Beam (FIB) wird ein Ionenstrahl zur Bildgenerierung der Mikrostruktur verwendet. Durch die Wechselwirkung der eintreffenden Ionen auf der Probenoberfläche können sowohl Sekundärelektronen als auch Sekundärionen zur Bilderstellung genutzt werden. Des Weiteren besitzen die Ionen genügend Energie, um einen Materialabtrag an der Probenoberfläche zu bewirken. Somit können auch mittels FIB dünne Proben für TEM-Untersuchungen präpariert werden. Neben dem Abtragen von Material ist es auch möglich, gezielt Material an einer gewünschten Stelle aufzubringen. Die Kombination aus REM und FIB ermöglicht es, Material im Nanometerbereich abzutragen und die Schnittfläche abzubilden.

Die REM-FIB-Untersuchungen in dieser Arbeit wurden mit der Anlage Auriga-CrossBeam Workstation der Firma ZEISS durchgeführt. Dabei wurden hochauflösende REM-Untersuchungen an mittels FIB präparierten Bereichen (sogenannte "Cross-Section") durchgeführt, um die Art und Verteilung der auftretenden Karbide zu charakterisieren. Hierzu wurde die Probe gekippt und die Oberfläche mittels Ionenstrahl abgetragen. Abbildung 25 zeigt die Erstellung einer solchen "Cross-Section", a) zeigt die Oberfläche des zu untersuchenden Bereiches, b) das Abscheiden einer Platinschicht, um die Kontamination der Oberfläche mit Galliumionen zu reduzieren, c) den Materialabtrag und d) die fertige "Cross-Section". Der Vorteil dieser Untersuchung besteht darin, dass durch die Präparation keine Präparationsartefakte an der zu untersuchenden Oberfläche eingebracht werden.

In Abbildung 26 wird der Ablauf der Probenpräparation und anschließenden Abbildung der Probenoberfläche schematisch dargestellt.


Abbildung 25: Erstellung einer "Cross-Section" zur Untersuchung der Mikrostruktur, a) zeigt den untersuchten Bereich, b) das Abscheiden einer Platinschicht um die Kontamination der Oberfläche mitGalliumionen zu reduzieren, c) den Materialabtrag, d) die fertige "Cross-Section".



Abbildung 26: Mit Hilfe des Ga-Ionenstrahls wird an der gekippten Probe, von links nach rechts, eine "Cross-Section" erzeugt, welche frei von Oberflächenartefakten ist. Die Bildgebung erfolgt anschließend mittels REM [38].

### 3.2.7 Electron-Back-Scattered-Diffraction (EBSD)

Durch die EBSD-Technik können Textur und Kristallorientierung einzelner Körner dargestellt werden. Weiters ermöglicht die EBSD-Technik die Identifikation von unterschiedlichen Phasen innerhalb eines Gefüges, sowie die Darstellung von Gitterverspannungen. Diese Gitterverspannungen können über sogenannte "Misorientation-Maps" dargestellt werden. Es können Messungen sowohl im Subkornbereich als auch Messungen über mehrere tausend Körner mit hoher örtlicher Auflösung (200 nm) durchgeführt werden [31].

In der vorliegenden Arbeit wurde die EBSD-Technik, welche im REM-FIB eingebaut ist, eingesetzt, um die Verteilung des Restaustenits in der Mikrostruktur zu identifizieren. Zusätzlich wurde eine Misorientation-Map aufgenommen. Für diese Untersuchungen wurde im REM-FIB eine Stelle mittels Ionenstrahl poliert und anschließend untersucht. Nachfolgend ist die Bildentstehung im EBSD kurz beschrieben, sowie eine Übersicht der einzelnen Abbildungsmöglichkeiten und der darin enthaltenen Information.

### Bildentstehung

Die EBSD-Technik stellt eine Erweiterung des REM dar. Ähnlich der Abbildung im REM kommt es zu Wechselwirkungen des Primärelektronenstrahls mit der Probenoberfläche. Die oberflächennahen Elektronen, welche inelastisch gestreut werden, besitzen beinahe dieselbe Energie wie die Primärelektronen. Erfüllen diese Rückstreuelektronen die Bragg-Beziehung, kommt es zur konstruktiven Interferenz und es entsteht ein Beugungskegel. In Abhängigkeit des Abstands zwischen Probe und Detektor, sowie des Öffnungswinkels des Kegels, entsteht am Phosphorschirm eine Gerade. Durch eine inhomogene Energieverteilung der Rückstreuelektronen entsteht statt zweier Linien ein Beugungsband, das sogenannte Kikuchiband. Alle Punkte eines Kikuchibands und deren Helligkeit werden durch eine Kamera aufgenommen und durch eine Software transformiert. Das Ergebnis dieser Transformation sind Kikuchilinien, welche zur Identifizierung der Kristallorientierung dienen. Jene Punkte, in denen sich Kikuchilinien schneiden, stellen die Zonenachsen dar [31].

### Image Quality (IQ) Map

Jedem Messpunkt der Kikuchibänder wird vor der Transformation durch die Software ein Grauwert zugeordnet und kann danach als Graustufenbild angezeigt werden. Dadurch lässt sich auf die Qualität des Scans schließen. Je heller ein Bildpunkt ist, desto besser passen die Messpunkte aus den Kikuchibändern mit den Materialdaten aus der Softwaredatenbank zusammen. Versetzungen, Korngrenzen oder andere Oberflächenartefakte wirken sich negativ auf die Bilddarstellung aus [31].

### Inverse Pole Figure (IPF) Map

Für jeden Messpunkt wird die kristallographische Orientierung bezogen auf eine frei wählbare Richtung berechnet und entsprechend einer Verteilung durch verschiedene Farben dargestellt.

### 3.2.8 Transmissionselektronenmikroskop (TEM)-Untersuchungen

Um einen Einblick in die Substruktur der Versuchslegierung zu bekommen, wurden mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) CM12 der Firma Phillips Erich-Schmid-Institut der österreichischen Akademie am der Wissenschaften (ESI) Untersuchungen durchgeführt. Des Weiteren wurden Untersuchungen am TEM-TECNAI F20 der Firma Fei am USTEM (Universitäre Einrichtung für Transmissionsmikroskopie) in Wien durchgeführt. Für die TEM-Untersuchungen wurden Zylinder mit 3 mm Durchmesser aus den Scheiben gefertigt, Abbildung 27. Anschließend wurden Plättchen von 200 µm Dicke vorgeschnitten und mit Schleifpapier aus Siliziumkarbid bis zu einer Körnung von 4000 µm und auf eine Probendicke von ungefähr 80 µm geschliffen. Das Dünnen der Proben bis zur endgültigen elektronentransparenten Dicke erfolgte über elektrochemisches Polieren mittels 60%-igen Perchlorsäure und einer Spannung von 23,5 Volt.



Abbildung 27: Aus dem Rohmaterial wurden Zylinder mit 3mm Durchmesser gefertigt und danach Plättchen mit einer Dicke von 200 μm geschnitten.

#### 3.2.9 Energy-Filtered-Transmission Electron Microscopy (EFTEM)

Zur Charakterisierung der Karbide im Nanometerbereich wurden EFTEM-Untersuchungen am Institut für Elektronenmikroskopie und Nanoanlyse (FELMI) in Graz durchgeführt. Verwendet wurde das TEM Tecnai F20 der Firma FEI. Die untersuchte Probe wurde am MCL mittels Zielpräparation im REM-FIB präpariert, Abbildung 28a zeigt die frei gelegte und durch Platindeposition angeschweißte Lamelle am Mikromanipulator, Abbildung 28b die Entnahme der TEM-Lamelle und Abbildung 28c die TEM-Lamelle vor dem abschließenden Dünnen auf eine ungefähre Dicke von 20 Nanometer.



Abbildung 28: a, b) Entnahme der TEM-Lamelle im REM-FIB mittels Mikromanipulator, c) TEM-Lamelle vor abschließendem Dünnen.

Des Weiteren wird kurz die Funktionsweise des EFTEM erläutert. Im EFTEM wird wie im herkömmlichen TEM eine Probe mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl durchstrahlt. Das vergrößerte Bild wird jedoch anschließend in einem magnetischen Prisma in Bezug auf den Energieverlust der Elektronen aufgeteilt, dadurch entsteht ein sogenanntes "electron-energy-loss-spectrum" (EELS). Mit Hilfe eines Spaltes, welcher auf eine gewünschte Energiebandbreite eingestellt werden kann, wird der gewählte Bereich des Spektrums über eine elektrooptische Einheit auf einen CCD-Detektor gelenkt. Wird der Spalt auf eine elementspezifische Ionisationskonstante eingestellt, kann die laterale Verteilung dieses Elements gemessen werden. Es entsteht dadurch ein energiegefiltertes Bild, welches nur Elektronen des zuvor gewählten Bereiches aus dem EELS enthält. Somit ermöglicht das EFTEM die Verteilung der chemischen Elemente einer Probe mit hoher lateraler Auflösung (1-3nm) wiederzugeben. Es müssen jedoch immer mehrere Bilder eines energiegefilterten Bildes aufgenommen werden, um den Untergrund vom eigentlichen Bild zu differenzieren. Abbildung 29 zeigt einen schematischen Aufbau eines EFTEM [32].



Abbildung 29: Schematischer Aufbau eines EFTEM [32].

### 3.2.10 Dilatometrie

Zur Untersuchung der Gefügeentwicklung während des Abkühlens aus dem Austenitgebiet wurden mittels Abschreckdilatomer DIL805L von der Firma Bähr mit induktivem Heizsystem und integrierter Gaskühlung N<sub>2</sub>/He Versuche mit unterschiedlichen Abkühlraten durchgeführt. Hierzu wurden aus dem großtechnisch hergestellten Stabmaterial Dilatometerproben (Durchmesser 4mm, Länge 10 mm) gefertigt. Die Ergebnisse wurden mit dem Zeit-Temperatur-Umwandlungs Schaubild der Versuchslegierung ME1, welches von DEW erstellt wurde, verglichen.

### 3.2.11 Thermo-Calc Berechnungen

Um einen Überblick der möglichen auftretenden Phasen beziehungsweise Karbide während der Abkühlung zu bekommen, wurde die Versuchslegierung ME1 mittels der Software Thermo-Calc 3.0.1 berechnet. Als Datenbank wurde die Stahldatenbank TCFE3 verwendet. Mit Hilfe dieser Software können thermodynamische Berechnungen von Mehrphasensystemen durchgeführt werden. Es können sowohl Phasendiagramme, Phasenanteile und stabile/metastabile Phasengleichgewichte bestimmt werden [33]. In dieser Arbeit wurden die Phasenanteile im Temperaturbereich von 1050°C bis Raumtemperatur berechnet.

# 4 Ergebnisse

# 4.1 Gleichgewichtsberechnung der Phasen

Da sich mit der Software Thermo-Calc nur Gleichgewichte berechnen lassen, sind die Ergebnisse nur bedingt mit den in der Realität auftretenden Phasen zu vergleichen. Jedoch kann ein Überblick über die auftretenden Phasen gewonnen werden. In Abbildung 30 ist eine Übersicht der Phasenanteile im Temperaturbereich von 500 bis 1060°C dargestellt. Unterhalb von 500°C kommt es zu keinen signifikanten Umwandlungsprozessen mehr.

Mit sinkender Temperatur kommt es zur Phasenumwandlung beziehungsweise zum Zerfall von Karbiden und zur Bildung neuer Karbide. Die Phasen welche in der Berechnung vorkommen sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Phasenbezeichnung	Anmerkung
Liquid	Schmelze
FCC_A1	Austenit
FCC_A1#2	MC-Karbid
BCC_A2	Ferrit
HCP_A3#2	$M_2C$ -Karbid
M6C	$M_6C$ -Karbid
M7C3	M7C3-Karbid
M23C6	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> -Karbid

Tabelle 4: Phasenbezeichnung im Thermo-Calc

Im Temperaturbereich zwischen 850 und 1060°C (Abbildung 31) beginnen sich MC und M<sub>6</sub>C-Karbide auszuscheiden. Bei 880°C beginnt die Umwandlung von Austenit in Ferrit. Bei 822°C beginnt sich das M<sub>6</sub>C-Karbid aufzulösen und es bildet sich M<sub>2</sub>C (Abbildung 32). Während dem weiteren Abkühlen bildet sich immer mehr M<sub>2</sub>C-Karbid aus. Die Austenitumwandlung in Ferrit ist bei 750 °C abgeschlossen, gleichzeitig bildet sich M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> aus, wie in Abbildung 33 zu sehen ist. Ab 500 °C bleiben die Phasenanteile annähernd gleich. Somit ergeben sich bei Raumtemperatur MC, M<sub>2</sub>C und M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> Karbide in der ferritischen Matrix.

 $M_{23}C_6$  bildet sich meist beim Weichglühen oder beim Anlassen bei sehr hohen Temperaturen. Deshalb ist dieses Karbid beim kontinuierlichen Abkühlen nicht zu erwarten. Die Ausscheidung von MC und M<sub>2</sub>C-Karbiden während des Abkühlens ist hingegen möglich und deshalb sind diese Karbide bei Raumtemperatur möglicherweise in der Mikrostruktur vorhanden [34]. Ergebnisse



Abbildung 30: Darstellung der Phasenanteile der Versuchslegierung –ME1 im Temperaturbereich von 500 bis 1050°C.



Abbildung 31: Darstellung der Phasenanteile der Versuchslegierung ME1 im Temperaturbereich von 850 bis 1060°C.



Abbildung 32: Darstellung der Phasenanteile der Versuchslegierung ME1 im Temperaturbereich von 800 bis 840°C.



Abbildung 33: Darstellung der Phasenanteile der Versuchslegierung ME1 im Temperaturbereich von 600 bis 820°C.

### 4.2 Lichtmikroskopische Untersuchung

Anhand der LIMI-Aufnahmen lässt sich eine erste Aussage über das nach der Wärmebehandlung eingestellte Gefüge machen. Es handelt sich um ein körniges Bainitgefüge, welches in Abbildung 34 (lichtmikroskopische Aufnahme, 1000x Vergrößerung) dargestellt ist. Anhand dieser Aufnahmen lassen sich lediglich helle beziehungsweise weiße Bereiche mit einer geringen Struktur, sowie Bereiche mit einer starken inneren Struktur (schwarz) unterscheiden. Eine genauere Aussage über die Struktur und Art der Gefügeelemente ist mittels LIMI nicht möglich. Um genauere Kenntnis dieser Bereiche zu erlangen, wurde korrelative Mikroskopie angewandt.



Abbildung 34: Körniges Bainitgefüge der Versuchslegierung ME1 nach kontinuierlichen Abkühlung.

# 4.3 Korrelative Mikroskopie

Um die mittels LIMI nicht klar unterscheidbaren Gefügebereiche besser charakterisieren zu können, wurde eine ausgewählte Probenstelle im Lichtmikroskop aufgenommen und annähernd die gleiche Position im REM genauer untersucht. Dazu wurde die Technik der korrelativen Mikroskopie angewandt. Abbildung 35 zeigt die LIMI-Aufnahme des Gefüges mit dem in blau gekennzeichneten Bereich, welcher im REM, Abbildung 36, näher untersucht wurde.



Abbildung 35: Lichtmikroskopische Aufnahme der Versuchslegierung nach der Wärmebehandlung. Der durch das blaue Rechteck markierte Bereich wurde genauer im REM analysiert.

Der Unterschied zu der lichtmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 34 liegt einerseits in einer längeren Ätzdauer und andererseits wurde Abbildung 35 an einem anderen Lichtmikroskop aufgenommen.

Aus Abbildung 36 ist ersichtlich, dass jene Bereiche, welche im Lichtmikroskop weiß erscheinen, weitgehend frei von Ausscheidungen sind. Die dunkleren Bereiche hingegen weisen zahlreiche Ausscheidungen auf. Die markierten Bereiche in Abbildung 36 wurden noch geringfügig vergrößert aufgenommen und sind in Abbildung 37 dargestellt.



Abbildung 36: REM-Aufnahme zum korrespondierenden markierten Bereich in Abbildung 34.

Aus den Detailaufnahmen ist zu erkennen, dass in den Bereichen wo es Ausscheidungen gibt, sich diese lamellenartig anordnen. Jedoch sind auch völlig regellose Anordnungen von Ausscheidungen zu sehen. In einigen Bereichen sind die Ausscheidungen so fein, dass sie selbst im REM nicht mehr aufzulösen sind.

In Anlehnung zur Literatur des körnigen Bainits ist diese Mikrostruktur nicht ungewöhnlich und entspricht dem zweistufigen Bildungsmodell nach Z.X. Qiao et. al [18]. Ein Unterschied ergibt sich hinsichtlich der ersten Stufe des Modells, wonach sich auch in der weitgehend ferritischen Matrix Karbide ausscheiden. Dies deutet darauf hin, dass in diesen Bereichen vermutlich der Austenit stabilisiert wurde und es vermutlich zu einer Karbidausscheidung gekommen ist.



Abbildung 37: Detailaufnahmen aus Abbildung 35. Es finden sich Bereiche, in denen es zu Ausscheidungen gekommen ist. In jenen Bereichen, in denen sich keine Ausscheidungen zeigen, handelt es sich vermutlich um eine ferritische Matrix mit stabilisiertem Restaustenit.

# 4.4 Hochauflösende Charakterisierung der Mikrostruktur

### 4.4.1 Karbide in der Mikrostruktur

Abbildung 38 zeigt die mittels FIB freigelegte Mikrostruktur ("Cross-Section") der Versuchslegierung ME1. Erkennbar sind globulare Karbide (1), welche sich nur teilweise beim Austenitisieren aufgelöst haben und deshalb nicht während des Abschreckens entstanden sind. Diese Karbide werden im Weiteren als "Primärkarbide" bezeichnet. Entlang von Korngrenzen (2) und innerhalb der Körner sind feine Karbide beziehungsweise Karbidzeilen (3) ersichtlich. Einige Körner sind weitgehend karbidfrei beziehungsweise können die Karbide mittels REM nicht aufgelöst werden (4).



Abbildung 38: REM-Aufnahme der Mikrostruktur, (1) Primärkarbide, welche sich beim Austenitisieren nicht beziehungsweise nur teilweise auflösen, (2) feine Karbide an Korngrenzen, (3) Karbidzeilen innerhalb der Körner, (4) weitgehend karbidfreies Korn.

Um eine ungefähre Einschätzung über die chemische Zusammensetzung der Karbide zu erlangen, wurde an verschiedenen Stellen ein EDX-Spektrum aufgenommen. Abbildung 39 zeigt die untersuchten Stellen, an denen ein Spektrum aufgenommen wurde.



Abbildung 39: Positionen der EDX-Messungen zur Identifizierung der chemischen Zusammensetzung der Karbide: (I) Matrix, (II) Primärkarbid, (III) Karbid in Korn, (IV) Karbid an Korngrenze, (V) Einschluss.

In Abbildung 40 ist das EDX-Spektrum der Matrix (I) zu sehen. Diese Aufnahme dient als Referenzmessung, um einen Unterschied zu den anderen Stellen aufzuzeigen.



Abbildung 40: EDX-Spektrum der Matrix (Bereich I).

Das EDX-Spektrum des Primärkarbides (II) ist in Abbildung 41 dargestellt. Bei den Primärkarbiden handelt es sich weitgehend um molybdänreiche Karbide. Das Spektrum weist ebenfalls einen höheren Kohlenstoffgehalt als die Matrix auf. Der erhöhte Anteil an Gallium ist auf eine Kontamination durch den FIB-Schnitt zurückzuführen.



Abbildung 41: EDX-Spektrum des Primärkarbides (Bereich II).

Die EDX-Spektren der Stellen (III) und (IV) sind in Abbildung 42 mit dem Spektrum der Matrix überlagert dargestellt. Die rote Linie kennzeichnet das Spektrum der Matrix, die grüne Linie das Spektrum des Karbids an der Stelle (III) und die braune Linie stellt das Spektrum des Karbids an der Korngrenze (IV) dar. Beide Analysen der Karbide (III+IV) weisen im Vergleich zur Matrix einen erhöhten Kohlenstoffgehalt auf. An der Stelle (III) könnte es sich um ein Eisenmischkarbid handeln, da ein geringerer Molybdängehalt vorliegt. Bei dem Karbid an Stelle (IV) handelt es sich ebenso um ein molybdänhältiges Karbid, geringere Molybdänanteil dieses Karbides im Vergleich zu der den Primärkarbiden geringeren Volumenanteil des Karbides liegt im zum analysierten Volumen.

Das EDX-Spektrum an der Stelle (V) zeigt einen hohen Schwefelpeak, daraus lässt sich ableiten, dass es sich vermutlich um einen sulfidischen nichtmetallischen Einschluss handelt. Das Spektrum ist in Abbildung 43 dargestellt.



Abbildung 42: Überlagertes EDX-Spektrum der Positionen (I) rot, (III) grün und (IV) braun.



Abbildung 43: Das EDX-Spektrum der Stelle (V) zeigt einen erhöhten Schwefelgehalt.

### 4.4.2 Elementverteilung

Zusätzlich zu den punktuellen EDX-Analysen wurde eine flächige EDX-Messung (sogenanntes EDX-Mapping) zur Ermittlung der Elementverteilung durchgeführt. Dies lieferte eine Elementverteilung wie in Abbildung 44 ersichtlich ist, a) zeigt die untersuchte Stelle, b) die Verteilung des Eisens, c) die Verteilung von Molybdän und d) die Verteilung von Vanadium im untersuchten Bereich. Aus diesem EDX-Mapping wird deutlich, dass die meisten Karbide, welche sich beim Austenitisieren nicht oder nur teilweise auflösen erhöhte Molybdän-Anteile aufweisen. Jedoch finden sich auch einige Karbide, welche einen erheblichen Anteil an Vanadium zeigen. Des Weiteren könnte es sich auch um eisenreiche Mischkarbide handeln.

Durch die Elementverteilung konnte jedoch keine Information über die chemische Zusammensetzung der feinen Karbidzeilen innerhalb der Körner gewonnen werden. Dies liegt am Verhältnis des geringen Karbidvolumens zum analysierten Volumen. Das analysierte Volumen beziehungsweise die Größe der sogenannten "Wechselwirkungsbirne" variiert in Abhängigkeit von Material. Andererseits könnte es sich bei den Karbidzeilen um Zementit oder eisenreiche Mischkarbide handeln, welche im Zuge dieser Messung nicht detektiert werden können.



Abbildung 44: Elementverteilung anhand der EBSD-Untersuchung. a) Untersuchte Fläche (IQ), b) Verteilung des Eisens, c) Verteilung von Molybdän, d) Verteilung von Vanadium.

### 4.4.3 Karbide in der Submikrostruktur

Durch TEM-Untersuchungen wurde versucht, die feinen Karbidzeilen in der Submikrostruktur zu charakterisieren, sowie die Kristallstruktur einzelner Karbide zu bestimmen. Die Untersuchungen am USTEM ergaben eine  $M_2C$ Kristallstruktur von stäbchenförmigen Karbiden, welche in Abbildung 45a dargestellt sind. Abbildung 45b zeigt das dazu korrespondierende Beugungsbild. Die Auswertung dieser Aufnahme wurde am USTEM mittels der Auswertesoftware JEMS durchgeführt.



Abbildung 45: a) Untersuchtes stäbchenförmiges Karbid in der Submikrostruktur b) zeigt das zu a) korrespondierende Beugungsbild.

In weiteren Untersuchungen am CM12-Gerät des ESI wurden weitere stäbchenförmige Karbide, welche sich parallel in der Submikrostruktur anordnen, untersucht. Diese Karbide weisen eine mittlere Länge von 400 nm und eine mittlere Breite von 40 nm auf. Der Abstand zwischen den einzelnen Karbiden beträgt 100 nm. Abbildung 46 zeigt TEM-Aufnahmen dieser Karbide.

Diese Aufnahmen weisen verstärkt auf den Bildungsmechanismus der zweiten Stufe der körnigen Bainitbildung hin. Während der Abkühlung wachsen einzelne Bainitlatten zusammen und schließen einen Bereich von Austenit ein, welcher bei weiterer Abkühlung in Zementit oder Restaustenit/Martensit umwandelt.

In den Untersuchungen konnte nicht eindeutig bestimmt werden, um welche Ausscheidungen es sich hier handelt. Dies liegt einerseits an der begrenzten Auflösung des CM12, da auf Grund der vorhandenen Objektblenden nicht gezielt ein Karbid untersucht werden kann. Andererseits ist die Bestimmung von Zementit nicht einfach, da anhand der orthorombischen Kristallstruktur eine große Anzahl an Beugungsreflexen in Frage kommt. Eine eindeutige Lattenstruktur wie es beim oberen und unteren Bainit der Fall ist, wurde in den Untersuchungen nicht gefunden.



Abbildung 46: TEM-Aufnahmen der feinen Karbide in der Submikrostruktur. Die Karbide bilden eine parallele Anordnung mit einem Abstand von 100 nm zueinander. Die mittlere Länge dieser Karbide beträgt 400 nm und die mittlere Breite 40 nm.

In den EFTEM-Untersuchungen konnten nanometergroße Karbide (Länge~80 nm, Breite~10 nm) hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung näher charakterisiert werden. Ferner wurde festgestellt, dass nicht alle Primärkarbide Molybdänkarbide sind, es finden sich auch Chromkarbide sowie Mischkarbide aus Chrom und Molybdän. In Abbildung 47 ist der Bereich, welcher dünn genug für die EFTEM-Untersuchungen war, markiert. Innerhalb dieses Bereiches wurde an drei Stellen die Elementverteilung mittels EFTEM gemessen.



Abbildung 47: Untersuchte Stellen der TEM-Lamelle mittels EFTEM.

Die Elementverteilung an der Stelle (1) ist in Abbildung 48 dargestellt, a) Kohlenstoff, b) Chrom, c) Molybdän und d) Mangan.

Es zeigt sich, dass es sich in den meisten Fällen um molybdänreiche Karbide handelt. Jedoch weisen manche Primärkarbide auch Chrom Anteile auf.



Abbildung 48: Elementverteilung an der Stelle (1), a) Kohlenstoff, b) Chrom, c) Molybdän und d) Mangan.

Um genauere Kenntnis über die chemische Zusammensetzung zu erlangen wurden an ausgewählten Stellen, Abbildung 49, EELS-Spektren aufgenommen und ausgewertet. Ähnlich wie bei EDX-Spektren kann aus den Intensitäten der detektierten Elemente eine quantitative chemische Zusammensetzung abgeleitet werden. In Tabelle 5 sind die chemischen Zusammensetzungen der Stellen 1 bis 6 aufgelistet, wobei diese Zusammensetzungen nur als Richtwerte dienen, da der genaue Anteil der Matrix am Gesamtsignal nicht bestimmt werden konnte.



Abbildung 49: An den Stellen 1-5 wurden EELS-Spektren aufgenommen und ausgewertet. Stelle 6 konnte auf Grund des kleinen Karbidvolumens nicht analysiert werden.

Pos.	Fe	С	Mo	V	Mn	S	Cr
	[at%]	[at%]	[at%]	[at%]	[at%]	[at%]	[at-%]
1	26,2	52,1	18,2	3,4	-	-	-
2	28,2	-	-	-	34,6	37,3	-
3	33,1	43,6	17,2	6,2	-	-	-
4	51,8	33	7,7	7,5	-	-	-
5	58,2	27,2	5,3	9,3	-	-	-
6	Konnte nicht näher analysiert werden						

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung der um	Intersuchten Stellen aus Abb.48 in at%
---	--

Anhand der EELS-Spektren wurde im Karbid an der Position 1 Molybdän und Vanadium festgestellt. Im Vergleich zur EFTEM Aufnahme wurde im EELS-Spektrum jedoch kein Chrom detektiert. An Position 2 wurde ein erhöhter Mangan und Schwefel Anteil detektiert, hier handelt es sich wahrscheinlich um einen sulfidischen Einschluss. Das Molybdän-Primärkarbid an Position 3 weist einen geringen Vanadiumanteil auf. An den Stellen 4 und 5 handelt es sich um Molybdänkarbide mit geringfügig höherem Vanadiumgehalt. Aufgrund der geringen Größe dieser Karbide könnte dieser Anteil jedoch aus der Matrix stammen. An der Stelle 6 konnte keine Zusammensetzung bestimmt werden, da das Karbid im Vergleich zum analysierten Volumen zu klein ist.

An der Stelle (2) wurden für die Elemente Fe, Mn, Mo und V jeweils zwei Bilder aufgenommen worden (Abbildung 50). Ein Bild kurz vor der Ionisierungsenergie ("Pre-Edge"-Aufnahmen) des jeweiligen Elementes und ein Bild bei der Ionisierungsenergie ("Post-Edge"-Aufnahmen). Durch Vergleich der beiden Bilder kann festgestellt werden, welches Element angeregt wurde und somit in der Mikrostruktur vorliegt (Kontrast hell-dunkel). So zeigt Abbildung 50 a) Fe, c) Mn, e) Mo, g) V die Aufnahmen kurz vor der Ionisierungsenergie und Abbildungen 50 b) Fe, d) Mn, f) Mo, h) V die Bilder bei den jeweiligen Ionisationsenergien.



Abbildung 50: EFTEM-Aufnahmen von a-b) Fe, c-d) Mn, e-f) Mo, g-h) V, vor der jeweiligen Ionisierungsenergie (Abb. Oben) und bei der Ionisierungsenergie (Abb. Unten), an der Stelle (2).

Vanadium und Molybdän zeigen einen klaren Unterschied zwischen den Aufnahmen, daraus lässt sich schließen, dass die Nanokarbide in diesem Bereich vorwiegend aus diesen beiden Elementen bestehen.

Die Elemente Eisen und Mangan zeigen im Hinblick auf die Nanokarbide keinen deutlichen Kontrast. In den größeren Karbiden, die in den Abbildungen 50 zu sehen sind, zeigen sie jedoch einen markanten Unterschied.

Die Stelle (3) wurde analog zur Stelle (2) untersucht, die Pre-und Post-Edge Aufnahmen sind in Abbildung 51 dargestellt. In dieser Untersuchung konnte neben den Nanokarbiden auch eine Karbidzeile wie sie in den REM-Untersuchungen zu sehen war, analysiert werden. Anhand der EFTEM-Aufnahmen lässt sich zeigen, dass sich die Karbidzeilen aus einzelnen kleineren globularen (Durchmesser ~75nm) molybdänreichen Karbiden mit einem geringen Vanadiumanteil zusammensetzten.



Abbildung 51: EFTEM-Aufnahmen von a-b) Fe, c-d) Mn, e-f) Mo, g-h) V vor der jeweiligen Ionisierungsenergie (Abb. Oben) und bei der Ionisierungsenergie (Abb. Unten), an der Stelle (3).

Abschließend lässt sich sagen, dass die Nanokarbide und die zeilig angeordneten Karbide aus Vanadium und Molybdän zusammengesetzt sind. Die Primärkarbide weisen jedoch unterschiedliche chemische Zusammensetzungen auf.

#### 4.4.4 Verteilung des Restaustenits

Es wurde röntgenographisch ein Restaustenitanteil von 11,5 % gemessen. Um die Verteilung des Restaustenits zu bestimmen wurde im REM-FIB eine Stelle präpariert, welche analog zu den korrelativen Untersuchungen Bereiche aufweist, in denen sich weitgehend keine Karbide befinden und ein erhöhter Restaustenitanteil erwartet werden kann. Hierzu wurde an dem rot markierten Bereich in Abbildung 52 eine EBSD-Aufnahme erstellt.



Abbildung 52: Im REM-FIB wurde eine Stelle zur EBSD-Untersuchung präpariert, das EBSD wurde in dem rot markierten Bereich aufgenommen.

In Abbildung 53 sind nun die EBSD-Aufnahmen dargestellt, a) zeigt die untersuchte Stelle, b) die Verteilung der Kristallorientierungen im untersuchten Bereich (IPF-Map), c) ein überlagertes Bild aus IPF und IQ und d) die Verteilung des Austenits im Gefüge. Die Kristallorientierungen aus Abbildung 53 b) können durch das Standardverteilungsdreieck, welches in Abbildung 54 dargestellt ist, zugeordnet werden. Aus der IQ-Map lässt sich anhand der unterschiedlichen Grauwerte bereits erkennen dass in der Matrix andere Phasen auftreten, insbesondere in jenen Körnern, die frei von Karbiden sind. In Abbildung 53 b) ist ersichtlich, dass der Restaustenit, welcher innerhalb eines Kornes stabilisiert wurde, annähernd dieselbe Kristallorientierung aufweist. Aus diesen Aufnahmen lässt sich schließen, dass innerhalb der scheinbaren karbidfreien Bereiche ein erhöhter Anteil an Restaustenit vorliegt. Dies bestätigt nun die Annahme, dass diese Bereiche in der ersten Bildungsstufe des körnigen Bainits entstanden sind.

Des Weiteren wurde eine "Misorientation-Map" aufgenommen, welche in Abbildung 55 dargestellt ist. Eine "Misorientation-Map" beschreibt eine lokale Desorientierung zwischen benachbarten Bereichen. Die größte Desorientierung liegt in der Nähe der Primärkarbide vor, dies lässt sich durch die hexagonale Kristallstruktur der Mo<sub>2</sub>C-Karbide erklären (Gitterkonstanten: a = 3,007 Å, c = 4,729 Å).

Ausgehend von den REM / EBSD Aufnahmen kann die Größe des stabilisierten Austenits bereits abgeschätzt werden. Bei 2000-facher Vergrößerung können eine Breite des Restaustenits von ungefähr 0,5  $\mu$ m und eine Länge von 1  $\mu$ m festgestellt werden. In den TEM-Untersuchungen konnte die Größe des Restaustenits genauer bestimmt werden. Die stabilisierten Austenitbereiche weisen eine ungefähre Länge von 700 nm und eine Breite von 120 nm auf. Abbildung 56 a, b zeigen die TEM-Aufnahmen des Restaustenits mit den dazu korrespondierenden Beugungsbildern.



Abbildung 53: zeigt die a) IQ der untersuchten Stelle, b) IPF c) überlagertes Bild aus IPF und IQ und d) Verteilung des Austenits im Gefüge.



Abbildung 54: Standardverteilungsdreieck der Kristallorientierungen im Austenit.



Abbildung 55: Misorientation-Map der untersuchen Stelle im EBSD. In den roten Bereichen liegt eine Desorientierung von 5° zwischen den benachbarten Bereichen vor.



Abbildung 56: a), b) TEM-Aufnahmen des Restaustenits in der Versuchslegierung ME 1 mit den dazu korrespondierenden Beugungsbildern.

### 4.5 Anlassbehandlung

#### 4.5.1 Härteverlauf während des Anlassens

Um das Aushärteverhalten der Versuchslegierung ME 1 zu untersuchen, wurden 8 Proben bei verschiedenen Temperaturen 4 Stunden angelassen. Die dabei erzielten Härteanstiege sind in Tabelle 6 zusammengefasst und der Verlauf des Aushärteverhaltens, ist in Abbildung 57 dargestellt. Die Versuchslegierung ME 1 zeigt im abgeschreckten Zustand bei Raumtemperatur eine Ansprunghärte von 36,8 HRC. Mit steigender Anlasstemperatur nimmt die Härte zu, dies liegt an der Bildung von Sekundärhärtekarbiden. Das Maximum der Härte von 46,3 HRC wird bei ungefähr 600°C Anlasstemperatur erreicht. Bei weiterem Erhöhen der Anlasstemperatur kommt es bereits zum Auflösen von Karbiden. Dadurch sinkt die Härte ab Temperaturen 620°C wieder ab.

Probe	Temperatur [°C]	Härte [HRC]
1	25	36,8
2	400	36,8
3	500	38,2
4	550	40,4
5	580	44,2
6	600	46,3
7	620	46
8	640	45,6

Tabelle 6: Aushärteverhalten der Versuchslegierung ME1, Anlassdauer 4 Stunden



Abbildung 57: Härte-Temperaturverlauf der Versuchslegierung während des Anlassens.

#### 4.5.2 Verhalten des Restaustenits während des Anlassens

Der Restaustenitgehalt wurde während des Anlassens bei verschiedenen Temperaturen gemessen, die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgelistet. Abbildung 58 zeigt den Verlauf des Restaustenits während des Anlassens. Der Restaustenitgehalt bei der für diese Untersuchung verwendeten Probe lag nach dem Abschrecken bei 12,25 %. Im Temperaturbereich zwischen 100 und 600°C verringert sich der Restaustenitgehalt bis er bei ca. 550°C unter die Detektionsgrenze von 2 % fällt.

Temperatur	Restaustenitgehalt [Gew%]
25	12,25
114	12,87
268	10,52
430	3,49
571	1,78
600	1,76

Tabelle 7: RA-Gehalte nach dem Anlassen für 4h



Abbildung 58: Restaustenitgehalt nach dem Anlassen für 4h.

# 4.6 Vergleich Versuchslegierung / Stabmaterial

Im Rahmen des COMET-Projektes A1.21 wurde für die Versuchslegierung ME 1 ein kontinuierliches ZTU von DEW aufgenommen (Abbildung 59). Die Austenitisierungsbedingungen sowie die  $M_s/M_f$ ,  $A_{c3}/A_{c1}$ -Temperaturen sind in Tabelle 8 angegeben.

Die Abkühlgeschwindigkeiten werden im Folgenden mit  $\lambda$ -Werten angegeben. Der  $\lambda$ -Wert ist definiert als jene Abkühlzeit dividiert durch 100, welche ein Stahl bei der Abkühlung von 800 auf 500°C benötigt. In der Versuchslegierung wurde bei  $\lambda 0.2$  ein rein martensitisches Gefüge festgestellt (kritische Abkühlgeschwindigkeit). Bei geringeren Abkühlraten (höheren  $\lambda$ -Werten) treten bereits Spuren von Bainit auf.

Vergleiche zwischen der Versuchslegierung Um und dem industriell hergestellten Stabmaterial aufzuzeigen, wurden im Dilatometer unterschiedliche Abkühlversuche, in Anlehnung an das ZTU-Diagramm, am Stabmaterial durchgeführt. Abbildung 60 zeigt die Abkühlkurven aus den Dilatometerversuchen, wobei die roten Punkte die Umwandlungspunkte darstellen. Die rote Abkühlkurve stellt lediglich die maximal erreichbare Abkühlrate des Dilatometers dar ( $\lambda \sim 0.01$ ).

Tabelle 8: Austenitisierungsbedingungen, M<sub>s</sub>/M<sub>f</sub> und A<sub>c3</sub>/A<sub>c1</sub> der Versuchslegierung ME 1 bei der Erstellung des kontinuierlichen ZTU-Schaubildes [35].

Austenitisierungsbedingungen	1020°C / 20 min
$M_{\rm s}/M_{\rm f}$	385 / 235 °C
A <sub>c3</sub> /A <sub>c1</sub>	780 / 875°C



Abbildung 59: kontinuierliches ZTU-Schaubild der Versuchslegierung ME 1 [35].



Abbildung 60: Abkühlkurven aus den Dilatometerversuchen des Stabmaterials.

Um nun Vergleiche anzustellen, wurden die Abbildungen 59 und 60 in Abbildung 61 überlagert dargestellt.



Abbildung 61: Überlagerung des ZTUs aus Abbildung 59 mit den Abkühlkurven des Stabmaterials aus Abbildung 60.

Aus Abbildung 61 wird ersichtlich, dass  $M_S$  beim Stabmaterial bei 415°C liegt. Dieser höhere Wert liegt vermutlich am geringeren Kohlenstoffgehalt des Stabmaterials. Abbildung 62 zeigt das martensitische Gefüge bei einer Abkühlung von  $\lambda 0.1$ .

Es zeigt sich ebenfalls, dass der Temperaturbereich der Bainitumwandlung im Vergleich zur Versuchslegierung wesentlich größer ist. Die berechneten B<sub>S</sub>-Temperaturen nach (2), (3) und (4) der Versuchslegierung und des Stabmaterials sind Tabelle 9 zu entnehmen. Des Weiteren sind die B<sub>S</sub>-Temperaturen für die  $\lambda$ -Werte 1,5-10 angeführt.

Tabelle 9: B<sub>S</sub>-Temperaturen für die Versuchslegierung und das Stabmaterial. Vergleich zwischen berechneten Werten und den gemessenen Werten bei unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten.

Material	Glg.(2)	Glg.(3)	Glg.(4)	λ-Wert [s/100]			
				1,5	2	4	10
Bs[°C] Versuchslegierung	646	445	529	500	498	498	510
Bs[°C] Stabmaterial	601	463	564	494	496	510	523

Gleichung (4) stellt die beste Näherung für  $B_S$  dar. Mit sinkender Abkühlgeschwindigkeit nähert sich  $B_S$  immer weiter an die berechneten Werte an. Dies liegt daran, dass die empirischen Formeln für isotherme Umwandlung aufgestellt wurden, somit ergibt sich bei immer geringerer Abkühlgeschwindigkeit eine bessere Übereinstimmung zwischen kontinuierlicher und isothermer Umwandlung.

Zwischen  $\lambda 1.5$  und  $\lambda 10$  entsteht ein reines Bainitgefüge. Im Vergleich zur Versuchslegierung zeigt das bainitische Gefüge im Stabmaterial eine feinere und homogenere Verteilung. Bei Betrachtung der bainitischen Gefüge in den Abbildungen 63 bis 65 ist erkennbar, dass mit sinkender Abkühlrate der Anteil an körnig gebildetem Bainit ansteigt, was mit der in der Literatur [18] beschriebenen Bildungskinetik übereinstimmt. Bei weiterer Reduzierung der Abkühlgeschwindigkeit ( $\lambda 14/\lambda 18$ ) setzt bereits Perlitbildung ein, Abbildungen 66 und 67.



Abbildung 62: Martensitisches Gefüge des Stabmaterials bei  $\lambda 0.1$ .



Abbildung 63: Bainitisches Gefüge des Stab<br/>materials bei $\lambda 2.$


Abbildung 64: Bainitisches Gefüge des Stabmaterials bei  $\lambda 4$ .



Abbildung 65: Bainitisches Gefüge des Stab<br/>materials bei  $\lambda 10.$ 



Abbildung 66: Bainitisches Gefüge mit erster Perlitbildung des Stabmaterials bei  $\lambda 14$ .



Abbildung 67: Bainitisches Gefüge mit Perlit des Stab<br/>materials bei  $\lambda 18$ .

## 5 Zusammenfassung

In dieser Diplomarbeit sollte die Mikrostruktur eines aushärtbaren bainitischen Stahls im gehärteten Zustand nach einer kontinuierlichen Abkühlung charakterisiert werden. Besonderes Augenmerk lag dabei auf der sich einstellenden Bainitmorphologie und der darin auftretenden Karbide. Im geringen Ausmaß wurden Versuche zum Anlassverhalten der Versuchslegierung durchgeführt, ebenso wurden erste Versuche am großtechnisch hergestellten Stabmaterial durchgeführt.

Durch die ersten Untersuchungen im Lichtmikroskop wurde eine körnige Bainitmorphologie festgestellt. Die Bildungskinetik dieser Bainitmorphologie weist zwei unterschiedliche Umwandlungsstufen auf, wonach bei höheren Temperaturen eine ferritische Matrix mit darin eingeschlossenen Inseln aus Restaustenit entsteht. In der zweiten Stufe jedoch bilden sich charakteristische Bainitlatten, welche im Laufe der Umwandlung zusammenwachsen und sich parallel dazu liegende Karbide bilden. Durch das Zusammenwachsen sind in der daraus resultierenden Mikrostruktur keine Bainitlatten mehr zu erkennen.

Um einzelne Bereiche des körnigen Bainitgefüges genauer zu identifizieren, wurde durch korrelative Mikroskopie die Mikrostruktur analysiert. Es zeigten sich Bereiche mit einem erheblichen Anteil an Karbidausscheidungen und Bereiche, andere welche weitgehend frei von Karbiden sind. Die Karbidausscheidungen teilweise klein. dass sie waren  $\mathbf{so}$ selbst im Rasterelektronenmikroskop nicht mehr aufgelöst werden konnten. Jedoch konnte eine zeilenartige Anordnung der Karbide identifiziert werden. Die Länge einzelner Karbidzeilen reicht von 6,5 µm bis ungefähr 750 nm. Es fanden sich auch weitgehend regellose Anordnungen von kleineren Karbiden in der Matrix.

Es wurden auch große globulare Karbide ("Primärkarbide") gefunden, welche überwiegend molybdänreich sind. Diese Karbide lösten sich während des Austenitisierens vermutlich nicht beziehungsweise nur teilweise auf. Durch die Messung der Elementverteilung in der Mikrostruktur wurden auch vanadiumreiche Primärkarbide nachgewiesen.

Des Weiteren wurden stäbchenförmige  $M_2C$  Sonderkarbide (Länge~1 µm, Breite~0,5 µm) detektiert. In Anlehnung zu den Gleichgewichtsberechnungen zeigt dies eine Übereinstimmung, andere, in den Gleichgewichtsberechnungen vorhergesagten Kristallstrukturen konnten nicht nachgewiesen werden. In weiteren TEM-Untersuchungen wurden kleinere stäbchenförmige Karbide, welche weitgehend parallel zueinander angeordnet sind, untersucht. Der minimale Abstand zwischen den einzelnen Karbiden beträgt 100 nm. Die mittlere Länge der Karbide liegt bei 400 nm und die mittlere Breite bei 40 nm. Durch EFTEM-Untersuchungen wurde festgestellt, dass sich einzelne Karbidzeilen aus molybdän-/vanadiumreichen globularen (Durchmesser ~75nm) Karbiden aufgebaut sind. Des Weiteren wurden Nanokarbide (Länge~80 nm, Breite~10 nm) untersucht, welche ebenfalls aus Vanadium und Molybdän aufgebaut sind. Es konnte auch gezeigt werden, dass manche Primärkarbide nicht nur aus Molybdän bestehen sondern auch Anteile von Chrom, aufweisen.

In den Bereichen, welche weitgehend frei von Karbiden sind, wurde mittels EBSD-Messung ein erhöhter Restaustenitanteil festgestellt. Durch eine Misorientation-Map konnte gezeigt werden, dass keine beziehungsweise nur geringe lokale Orientierungsunterschiede zwischen den Restaustenitinseln und der Matrix vorliegt. Dieser Sachverhalt lässt darauf schließen, dass kein Restaustenit beziehungsweise nur ein geringer Anteil während der Abkühlung in Martensit umgewandelt wurde.

In den Anlassversuchen der Versuchslegierung konnte gezeigt werden, dass die Härte während des Anlassens von 36,8 HRC auf 46,3 HRC ansteigt. Ab einer Anlasstemperatur von 620°C beginnt die Härte wieder zu sinken, was durch das Vergröbern beziehungsweise Auflösen der Karbide begründet werden kann. Der Restaustenitgehalt sinkt während der Anlassbehandlung im Temperaturbereich von 100 bis 600°C und sinkt bei ca. 550°C unter die Detektionsgrenze von 2 %.

In den Abkühlversuchen des Stabmaterials wurde festgestellt, dass die Martensitstarttemperatur des Stabmaterials bei 415°C und damit um 17°C höher liegt als bei der Versuchslegierung. Dies ist vermutlich auf den geringeren Kohlenstoffgehalt des Stabmaterials zurückzuführen. Des Weiteren weist das Bainitgefüge im Stabmaterial eine feinere und homogenere Verteilung auf.

## Literaturverzeichnis

- [1] L. Habraken und J.-L. d. Brouwer, De Ferri Metallographia, Lüttich: Stahleisen, 1966, pp. 208-213.
- [2] Wikipedia, "Wikipedia," 22 Mai 2014. [Online]. Available: http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Bainit&action=history.
- [3] M.Hillert, "Decomposition of Austenite by Diffusional Processes," *Interscience*, pp. 197-247, 1962.
- [4] K. Stanzinger, "Einfluss von Chrom und Mangan auf die Bainitbildung in Dualphasenstählen," Department Metallkunde und Werkstoffprüfung, Leoben, 2008.
- [5] H. Raedt, U. Speckenheuer und K. Vollrath, "Industrieverband Massivumformung e. V.," 2014. [Online]. Available: http://www.massivumformung.de/uploads/tx\_news/12-03-02\_Fachaufsatz\_Neue\_Staehle\_deutsch.pdf. [Zugriff am 04 02 2015].
- [6] H. Schumann und H. Oettel, Metallografie, Freiberg: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- S. Mayer, Einfluss einer bainitischen / martensitischen Mikrostruktur auf die mechanischen Eigenschften von Warmarbeitsstählen, Leoben: Department Metallkunde und Werkstoffprüfung Montanuniversität Leoben, 2009.
- [8] V. D. Eisenhütteleute, Werkstoffkunde Stahl Band1: Grundlagen, Düsseldorf: Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1984.
- M. C. G.R. Speich, "The growth rate of bainite," Transaction of the Metallurgical Society of AIME 218, p. 1050/59, 1 1 1961.
- [10] H. K. D. H. Bhadeshia, Bainite in Steels 2nd Edition, 2001.
- [11] G. S. H.J. Bargel, Werkstoffkunde 10. Auflage, Berlin: Springer Verlag Heidelberg, 2008.
- [12] H. Eckstein, Wärmebehandlung von Stahl, Leipzig: VEB, 1971, pp. 199-214.
- [13] T. Csanyi, Einfluss von Legierungselementen auf die bainitische Umwandlung in Warmarbeitsstählen, Leoben: Department Metallkunde, 2008.
- [14] S. Matas und R. Hehemann, "Institute of Metals Division The Structure of Bainite in Hypoeutectoid Steels," *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, pp. 179-185, 1 Jänner 1962.

- [15] B. Bramfitt und J. Speer, "A perspective on the Morphology of Bainite," *Metallurgical Trans. A Vol.21A*, pp. 817-829, 04 1990.
- [16] L. Habraken und M. Economopoulos, Transformation and Hardenibility of Steels, Michigan: Climax Molybdenum Co., 1967.
- [17] E. Mazancova und K. Mazanek, "Physical metallurgy characteristics of the M/A constituent formation in granular bainite," *Journal of Materials Processing Technology Vol. 64*, pp. 287-292, 1997.
- [18] Z. Qiao, Y. Liu, L. Yu und Z. Gao, "Formation mechanism of granular bainite in a 30CrNi3MoV steel," *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 560-564, 11 09 2008.
- [19] W. Weißenbach, Wekrstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Pr
  üfung, Wiesbaden: Vieweg Teubner Verlag, 2010.
- [20] A. H. Comittee, ASM Handbook Vol.4 Heat Treating, ASM Handbook Comittee, 1991.
- [21] W. Bleck, Werkstoffkunde Stahl f
  ür Studium und Praxis, Aachen: Verlag Mainz, Wissenschaftsverlag, Aachen, 2004.
- [22] Y. LEE, "Empirical formula of isothermal bainite start temperature of steels," *Journal of material science letters*, Nr. 21, pp. 1253 1255, 2002.
- [23] A. Gorni, Steel forming and heat treating handbook, Brasilien: Antonio Augusto Gorni, 2002.
- [24] W. J., "On the influence of alloying elements on the bainite reaction in low," *Journal of Materials Science Vol. 35*, pp. 4393-4404, 2000.
- [25] D. Quidort und Y. Brechet, "The role of carbon on the kinetics of bainite transformation in steels," *Scripta Materialia* 47, pp. 151-156, 2002.
- [26] C. Zhang, "Development of hot-rolled dual-phase weathering steel Cu-P-Cr-Ni-Mo," *Materials in engineering*, pp. 1760 - 1766, Jänner 2007.
- [27] J.Kong, "Effect of molybdenum on continous cooling bainite transformation of low-carbon microalloyed steel," *Materials in engineering*, pp. 1169-1173, Jänner 2006.
- [28] E. Bain und H. Paxton, Alloying elements in steel, Michigan: American Society for Metals, 1961.
- [29] E. G. P.Jacques, "Bainite transformation of low carbon Mn-Si TRIP-assisted multiphase steels: influence of silicon content on cementite preicipation and austenite retention," *Material Science and Engineering A273-275*, pp. 475-479, 1999.

- [30] H. Aaronson, W. R. Jr. und G. Purdy, "The incomplete Reaction Phenomenon in Steel," *Metallurgical and Materials Transactions 37A*, pp. 1731-1744, Juni 2006.
- [31] D. Kiener, *Lokale Orientierungsänderung bei Mikroindentierung*, Leoben: Montnauniversität Leoben, Institut für Metallphysik, 2003.
- [32] F. H. W. Grogger, "www.tu-graz.ac.at," Technische Universität Graz, Forschungsinstitut für Elektronenmikroskopie und Feinstrukturforschung und Zentrum für Elektronenmikroskopie, [Online]. Available: http://lamp.tugraz.ac.at/~nanoanal/de/sub\_methoden.php?cms\_id=M11#bilder. [Zugriff am 16 11 2014].
- [33] T.-C. Software, "Thermo-Calc Software," [Online]. Available: http://www.thermocalc.com/products-services/software/. [Zugriff am 01 03 2015].
- [34] L. Werner und C. Devrim, Eigenschaften und Herstellung morderner Werkzeugstähle, Leoben: Department für Metallkunde und Werkstoffprüfung, 2015.
- [35] D. E. GmbH, "kontinuierliches ZTU-Schaubild der Versuchslegierung," Deutsche Edelstahlwerke GmbH, Krefeld, 2013.
- [36] S. Z. S.A. Sajjadi, "Isothermal transformation of austenite," Journal of Materials Processing Technology 189, pp. 107-113, 16 01 2007.
- [37] G.R.Srinivasan und C.M.Wayman, "The crystallography of the bainite transformation," *Acta Metallurgica*, pp. 621-636, 5 Mai 1968.
- [38] W. S. Feng H., "Influence of carbon and manganese on continuous cooling," *Heat Treatment of Metals (China)*, pp. 31-33, 2 Februar 1998.
- [39] R. Cochrane und W. Morrison, "Influence of vanadium on transformation characteristics of high-strength line-pipe steels," *Metals Technology*, pp. 485-465, Dezember 1981.
- [40] G. Dehm, Vorlesung zu Werkstoffanalytik, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Heisenbergstr. 3, 2P4: Prof. Aldinger, Prof. Arzt und Prof. Mittemeijer, 2003.
- [41] J. Keckes, *Fundamentals of Crystallography*, Montanuniversität Leoben: Erich Schmidt Institut, Institut für Metallphysik, 2011.
- [42] S. M. B. Sartory, *Gerätedaten REM-FIB*, Leoben: Material Center Leoben, 2013.

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prozesskette bei Fertigung von Hochdruckkomponenten bei Fa.
Robert Bosch GmbH
Abbildung 2: Übersicht der Stahlgruppen nach Zugfestigkeit und
Umwandlungstemperatur [5]
Abbildung 3: Schematische Darstellung unterschiedlicher Abkühlraten. (1)
Abschrecken auf Martensit, (2) isotherme Bainitumwandlung, (3) kontinuierliche
Abkühlung durch Bainitbereich, (4) Perlitbereich, (5) Bainitbereich [2]
Abbildung 4: Displazive Phasenumwandlung des tetragonal-raumzentrierten (trz)
Austenits nach der Baintransformation in das krz <b>ab</b> – Gitter [11]5
Abbildung 5: Stereographische Projektion der KS bzw. NW
Orientierungsbeziehungen [10]
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Bainitumwandlung nach [10]
Abbildung 7: Ausbildung verschiedener Bainitmorphologien abhängig von
Kohlenstoffgehalt [2]
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Bildung des oberen Bainits [10] 10
Abbildung 9: Schematische Darstellung der unteren Bainitbildung bei niedriger
Versetzungsdichte [13] 11
Abbildung 10: Schematische Darstellung der unteren Bainitbildung bei hoher
Versetzungsdichte [13]
Abbildung 11: Schematische Darstellung des Matas-Hehemann Modells [10] 12
Abbildung 12: a) Schematisches ZTU für die Bildung von (I) körnigem Bainit, (II)
oberem Bainit, (III) unterem Bainit, b) Kohlenstoffgradient an der <b>ab</b> /y–
Grenzfläche bei hoher Abkühlgeschwindigkeit (Kurve a) und bei geringer
Abkühlgeschwindigkeit (Kurve b) [15, 17]13
Abbildung 13: Einfluss der <b>T</b> auf die Bildung des körnigen Bainits in einem
30CrNi3MoV - Stahl a) 3°C/min und b) 5°C/min [18] 14
Abbildung 14: Schematische Darstellung der Bildung des körnigen Bainits im
obersten Temperaturbereich. [18]
Abbildung 15: Schematische Darstellung der Bildungskinetik des körnigen
Bainits bei oberen Temperaturen [18] 16
Abbildung 16: TEM-Aufnahme von Zementitausscheidungen in einem
30CrNi3MoV Stahl, welche sich nach der Bildungskinetik des körnigen Bainits
gebildet haben [18]
Abbildung 17: schematische Darstellung eines a) kontinuierlichen, b) isothermen
ZTU-Diagramms [19]
Abbildung 18: Einfluss des Legierungsgehalts auf die Bainitbildung; a)
unlegierter Stahl, b-b1) niedrig legierter Stahl, c-c1) hochlegierter Stahl [13] 19
Abbildung 19: Einfluss des Kohlenstoffgehaltes und der Abkühlgeschwindigkeit
auf Bs [24]
Abbildung 20: Abhängigkeit von Bs mit steigendem Mo-Gehalt [13] 21

Abbildung 21: Stabilitätsbereiche der möglichen Cr-Karbide in einem Fe-C-	)r
Stahl [28]	22
Abbildung 22: Schematische Darstellung der Kohlenstoff-Siliziumkonzentration	ı
beziehungsweise der Aktivität um einen Zementitkeim [2]	23
Abbildung 23: a) Zylinder von Versuchslegierung wurde in Scheiben	
vorgeschnitten b) Die einzelnen Scheiben wurden anschließend für die weiteren Untersuchungen geviertelt	25
Abbildung 24: Temperatur-Zeitverlauf der Versuchslegierung ME1 nach dem	-0
Austenitisieren	25
Abbildung 25: Erstellung einer "Cross-Section" zur Untersuchung der	
Mikrostruktur, a) zeigt den untersuchten Bereich, b) das Abscheiden einer	
Platinschicht um die Kontamination der Oberfläche mitGalliumionen zu	
reduzieren, c) den Materialabtrag, d) die fertige "Cross-Section"	28
Abbildung 26: Mit Hilfe des Ga-Ionenstrahls wird an der gekippten Probe, von	
links nach rechts, eine "Cross-Section" erzeugt, welche frei von	
Oberflächenartefakten ist. Die Bildgebung erfolgt anschließend mittels REM [33	8].
	$\overline{28}$
Abbildung 27: Aus dem Rohmaterial wurden Zylinder mit 3mm Durchmesser	
gefertigt und danach Plättchen mit einer Dicke von 200 µm geschnitten	30
Abbildung 28: a, b) Entnahme der TEM-Lamelle im REM-FIB mittels	
Mikromanipulator, c) TEM-Lamelle vor abschließendem Dünnen	31
Abbildung 29: Schematischer Aufbau eines EFTEM [32]	32
Abbildung 30: Darstellung der Phasenanteile der Versuchslegierung –ME1 im	
Temperaturbereich von 500 bis 1050°C	35
Abbildung 31: Darstellung der Phasenanteile der Versuchslegierung ME1 im	
Temperaturbereich von 850 bis 1060°C	36
Abbildung 32: Darstellung der Phasenanteile der Versuchslegierung ME1 im	
Temperaturbereich von 800 bis 840°C	36
Abbildung 33: Darstellung der Phasenanteile der Versuchslegierung ME1 im	
Temperaturbereich von 600 bis 820°C	37
Abbildung 34: Körniges Bainitgefüge der Versuchslegierung ME1 nach	
kontinuierlichen Abkühlung	38
Abbildung 35: Lichtmikroskopische Aufnahme der Versuchslegierung nach der	
Wärmebehandlung. Der durch das blaue Rechteck markierte Bereich wurde	
genauer im REM analysiert	39
Abbildung 36: REM-Aufnahme zum korrespondierenden markierten Bereich in	
Abbildung 34.	40
Abbildung 37: Detailaufnahmen aus Abbildung 35. Es finden sich Bereiche, in	
denen es zu Ausscheidungen gekommen ist. In ienen Bereichen, in denen sich	
keine Ausscheidungen zeigen, handelt es sich vermutlich um eine ferritische	
Matrix mit stabilisiertem Restaustenit	41
Abbildung 38: REM-Aufnahme der Mikrostruktur. (1) Primärkarbide, welche si	ich
beim Austenitisieren nicht beziehungsweise nur teilweise auflösen, (2) feine	

Karbide an Korngrenzen, (3) Karbidzeilen innerhalb der Körner, (4) weitgehend
karbidfreies Korn
Abbildung 39: Positionen der EDX-Messungen zur Identifizierung der chemischen
Zusammensetzung der Karbide: (I) Matrix, (II) Primärkarbid, (III) Karbid in
Korn, (IV) Karbid an Korngrenze, (V) Einschluss
Abbildung 40: EDX-Spektrum der Matrix (Bereich I)
Abbildung 41: EDX-Spektrum des Primärkarbides (Bereich II)
Abbildung 42: Überlagertes EDX-Spektrum der Positionen (I) rot, (III) grün und
(IV) braun
Abbildung 43: Das EDX-Spektrum der Stelle (V) zeigt einen erhöhten
Schwefelgehalt
Abbildung 44: Elementverteilung anhand der EBSD-Untersuchung. a)
Untersuchte Fläche (IQ), b) Verteilung des Eisens, c) Verteilung von Molybdän, d)
Verteilung von Vanadium
Abbildung 45: a) Untersuchtes stäbchenförmiges Karbid in der Submikrostruktur
b) zeigt das zu a) korrespondierende Beugungsbild
Abbildung 46: TEM-Aufnahmen der feinen Karbide in der Submikrostruktur. Die
Karbide bilden eine parallele Anordnung mit einem Abstand von 100 nm
zueinander. Die mittlere Länge dieser Karbide beträgt 400 nm und die mittlere
Breite 40 nm
Abbildung 47: Untersuchte Stellen der TEM-Lamelle mittels EFTEM
Abbildung 48: Elementverteilung an der Stelle (1), a) Kohlenstoff, b) Chrom, c)
Molvbdän und d) Mangan
Abbildung 49: An den Stellen 1-5 wurden EELS-Spektren aufgenommen und
ausgewertet. Stelle 6 konnte auf Grund des kleinen Karbidvolumens nicht
analysiert werden
Abbildung 50: EFTEM-Aufnahmen von a-b) Fe. c-d) Mn. e-f) Mo. g-h) V. vor der
ieweiligen Ionisierungsenergie (Abb. Oben) und bei der Ionisierungsenergie (Abb.
Unten), an der Stelle (2)
Abbildung 51: EFTEM-Aufnahmen von a-b) Fe. c-d) Mn. e-f) Mo. g-h) V vor der
ieweiligen Ionisierungsenergie (Abb. Oben) und bei der Ionisierungsenergie (Abb.
Unten) an der Stelle (3). 53
Abbildung 52: Im REM-FIB wurde eine Stelle zur EBSD-Untersuchung
präpariert, das EBSD wurde in dem rot markierten Bereich aufgenommen 54
Abbildung 53: zeigt die a) IQ der untersuchten Stelle, b) IPF-c) überlagertes Bild
aus IPF und IQ und d) Verteilung des Austenits im Gefüge 56
Abbildung 54: Standardverteilungsdreieck der Kristallorientierungen im
Austenit 56
Abbildung 55: Misorientation-Man der untersuchen Stelle im EBSD In den roten
Bereichen liegt eine Desorientierung von 5° zwischen den henachharten Bereichen
vor
Abbildung 56: a), b) TEM-Aufnahmen des Restaustenits in der Versuchslegierung
ME 1 mit den dazu korrespondierenden Reugungshildern 57

Abbildung 57: Härte-Temperaturverlauf der Versuchslegierung während des	
Anlassens	58
Abbildung 58: Restaustenitgehalt nach dem Anlassen für 4h	59
Abbildung 59: kontinuierliches ZTU-Schaubild der Versuchslegierung ME 1 [	[35].
	60
Abbildung 60: Abkühlkurven aus den Dilatometerversuchen des Stabmaterial	ls. 61
Abbildung 61: Überlagerung des ZTUs aus Abbildung 59 mit den Abkühlkurd	ven
des Stabmaterials aus Abbildung 60	61
Abbildung 62: Martensitisches Gefüge des Stabmaterials bei λ0.1	63
Abbildung 63: Bainitisches Gefüge des Stabmaterials bei λ2	63
Abbildung 64: Bainitisches Gefüge des Stabmaterials bei λ4	64
Abbildung 65: Bainitisches Gefüge des Stabmaterials bei λ10	64
Abbildung 66: Bainitisches Gefüge mit erster Perlitbildung des Stabmaterials	bei
$\lambda 14$	65
Abbildung 67: Bainitisches Gefüge mit Perlit des Stabmaterials bei $\lambda$ 18	65