

**„Eigenschaften lufthärtender martensitischer Schmiedestähle mit
Mangangehalten von 3-10 Gew.-%“**

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von **Dipl.-Ing.**

Andreas Stieben

aus Pawlodar, Kasachstan

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Bleck

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Mirko Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 16. März 2018

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online
verfügbar

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung lufthärtender martensitischer Schmiedestähle, deren Mangangehalt zwischen 3 Gew.-% und 10 Gew.-% liegt. Stähle mit der Eigenschaft an Luft auszuhärten sollen die Prozesskette zur Herstellung martensitischer Bauteile verkürzen und damit Zeit und Kosten einsparen. Dies wird erreicht, indem die Schritte des Härtens und Anlassens wegfallen. Dazu wurden Legierungen mit unterschiedlichen Mangangehalten im Labor erstellt und untersucht. Eingegangen wurde auf die Mikrostruktur, die lokale chemische Zusammensetzung, das Umwandlungsverhalten, die Wärmeleitfähigkeit und die mechanischen Eigenschaften. Neben Mangan wurde zusätzlich der Einfluss der Legierungselemente Kohlenstoff, Silizium, Titan, Bor und Molybdän betrachtet. Ergänzend zu den Laborschmelzen wurde eine Legierung im industriellen Maßstab erstellt und auf ihre Eigenschaften hin überprüft.

Die Untersuchungen zeigen, dass Mangan ein effektives Element zur Erhöhung der Einhärtbarkeit ist. Bereits bei Gehalten von 6,5 Gew.-% konnten im ZTU-Schaubild bis zu einer $t_{8/5}$ -Zeit von 3 h nur Martensit und geringe Anteile Restaustenit vorgefunden werden. In Stählen mit 4 Gew.-% Mangan zeigen Molybdän sowie die Kombination aus Titan und Bor eine Verlagerung der bainitischen Phase zu längeren Abkühl dauern, sodass Stabmaterial mit einem Querschnitt von 60 x 60 mm bis in den Kern durch Luftabkühlung martensitisch aushärtet.

Die Ergebnisse zeigen, dass der erhöhte Mangangehalt die Grenzflächenkohäsion schwächt und ein sprödes Verhalten der Stähle verursacht. Als korngrenzenaktive Elemente belegen Molybdän sowie Bor die Korngrenzen und erhöhen dadurch die Grenzflächenkohäsion, was zu einer höheren Kerbschlagbiegearbeit führt. Darüber hinaus wird die bainitische Umwandlung zu längeren Abkühl dauern verschoben, sodass die Einhärtbarkeit erhöht wird. Titan wirkt zudem kornfeinend auf das Gefüge.

Das Werkstoffkonzept mit 4 Gew.-% Mangan und einer Mikrolegierung mit Titan und Bor erreicht im Ausgangszustand der Laborschmelze über 900 N/mm² Dehngrenze, über 1400 N/mm² Zugfestigkeit, mehr als 12 % Bruchdehnung und 29 J Kerbschlagbiegearbeit. Mit einem zusätzlichen Anlassen lässt sich die Dehngrenze auf bis zu 1150 N/mm² erhöhen, was durch Blockierung freier Versetzungen begründet wird. Diese Legierung zeigt sowohl in der Laborschmelze als auch im Pilotmaßstab bei 400 °C eine ausgeprägte Reduktion der Kerbschlagbiegearbeit, die auf eine Ausscheidung von Karbiden zurückgeführt werden kann. Diese lassen sich durch Legieren mit Silizium zu höheren Temperaturen verlagern, sodass ein

größerer Temperaturbereich für das Anlassen und die Einstellung der mechanischen Eigenschaften genutzt werden kann. Bei 550 °C Anlasstemperatur versprödet der Werkstoff ebenfalls, was durch die Segregation von Verunreinigungen wie Phosphor, Arsen oder Antimon hervorgerufen wird.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass ein Werkstoffkonzept mit einem erhöhten Mangangehalt an die mechanischen Eigenschaften von Vergütungsstählen heranreichen kann. Zugleich wird die Prozesskette verkürzt, indem der Prozessschritt des Härtens weggelassen wird und das Anlassen optional zum Regulieren der mechanischen Eigenschaften genutzt werden kann.

Abstract

The present work deals with the development of air-hardening martensitic forging steels whose manganese content is between 3 wt.-% and 10 wt.-%. Steels with the ability of air-hardening are intended to shorten the process chain and thus save time and money. This aim is achieved by excluding the steps of hardening and tempering. For this purpose, alloys with different concentrations of manganese were prepared and tested in the laboratory. The investigations considered microstructure, local chemistry, transformation behavior, thermal conductivity and mechanical properties. Additionally, the influence of the alloy elements carbon, silicon, titanium, boron and molybdenum was explored. An industrial scale alloy has been also developed and investigated.

The investigations show that manganese is an effective element for increasing martensitic hardenability. Already at a manganese content of 6.5 wt.-% only martensite and small amounts of retained austenite were found in the cct-diagram at a $t_{8/5}$ -time of 3 h. In steels containing 4 wt.-% manganese, the addition of molybdenum and the combination of titanium and boron shows a shifting of the bainitic phase to longer cooling rates, so that rod material with a cross-section of 60 x 60 mm can transform completely martensitic by air cooling.

An increase of the manganese content seems to reduce the cohesion of the grain boundaries and results therefore in a brittle behavior of these steels. Molybdenum as well as boron are grain boundary active elements and occupy therefore the grain boundaries which increase their cohesion and reduce the embrittlement caused by the manganese. Moreover, the bainitic transformation is shifted to prolonged cooling periods so that the hardenability is increased. Beside this effect titanium leads also to a refined grain size.

The material concept with 4 wt.-% manganese and micro alloying with titanium and boron reaches over 900 N/mm² yield strength, over 1400 N/mm² tensile strength, more than 12 % elongation and 29 J notch impact energy in the initial state of the laboratory melt. Due to inhibition of free dislocations an additional tempering can increase the yield strength up to 1150 N/mm². In the laboratory melt as well as the melt on the industrial scale these alloy exhibits a pronounced embrittlement at 400 °C which can be attributed to precipitation of carbides. This precipitation can be delayed to higher temperatures by alloying with silicon, so that a larger temperature range can be used for tempering and adjusting the mechanical properties. At 550 °C tempering temperature, the material also embrittles as a result of the segregation of impurities such as phosphorus, arsenic or antimony.

The investigations carried out within this work show that an alloy concept with an increased content of manganese can reach the mechanical properties of quenched and tempered steels. At the same time the process chain can be shortened by excluding the hardening process. Tempering can be added optionally to adjust mechanical properties.

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Stand der Wissenschaft und Technik	3
2.1	Stähle in der Massivumformung	3
2.2	Martensitische Mikrostruktur	3
2.2.1	Martensitbildung	4
2.2.2	Mikrostruktur	7
2.2.3	Einflussfaktoren auf die Härte des Martensits	12
2.2.4	Selbstanlasseffekte während der Martensitbildung.....	15
2.3	Anlasseffekte des Martensits.....	16
2.4	Fe-Mn System	23
2.5	Versprödungseffekt durch Mangan	24
2.6	Einfluss weiterer Legierungselemente	27
2.6.1	Bor	27
2.6.2	Titan	30
2.6.3	Molybdän	30
3	Experimentelle Durchführung.....	32
3.1	Werkstoff.....	32
3.2	Umwandlungsverhalten und Warmfließkurven	33
3.3	Mikrostrukturanalyse	34
3.3.1	Lichtoptische Mikroskopie - LOM	34
3.3.2	Rasterelektronenmikroskopie - REM.....	35
3.3.3	Elektronenstrahlmikroanalyse - ESMA	35
3.3.4	Röntgendiffraktometrie - XRD	36
3.4	Augerelektronen-Spektroskopie - AES	37
3.5	Mechanische Eigenschaften	38
3.6	Wärmeleitfähigkeit.....	39

4	Ergebnisse	41
4.1	Mikrostruktur	41
4.2	Seigerungsverhalten der Stähle in Abhängigkeit vom Mangangehalt	47
4.3	Umwandlungsverhalten.....	49
4.3.1	Austenitisierungstemperaturen.....	49
4.3.2	Umwandlungskinetik	51
4.3.3	Kohlenstoffverteilung im schnell und langsam abgekühlten Martensit	57
4.4	Warmumformbarkeit	59
4.5	Wärmeleitfähigkeit.....	61
4.6	Mangansegregation an ehemaligen Austenitkorngrenzen.....	62
4.7	Mechanische Eigenschaften	64
4.8	Pilotversuch.....	75
4.8.1	Mikrostruktur	75
4.8.2	Mechanische Eigenschaften des Halbzeugs	76
5	Diskussion	83
5.1	Mikrostruktur und Umwandlungsverhalten	83
5.2	Hochtemperatureigenschaften	90
5.3	Versprödung durch Mangan.....	91
5.4	Mechanische Eigenschaften	94
6	Schlussfolgerung	100
7	Literaturverzeichnis.....	102

1 Einleitung

Die steigende Nachfrage nach gewichtsoptimierten Produkten im Automobil- und Transportsektor erhöht den Bedarf an hochfesten Werkstoffen mit einer Eigenschaftskombination aus hoher Festigkeit und guter Zähigkeit. Zugleich wird in der Produktion die Reduktion des Energieverbrauchs und damit des CO₂ Ausstoßes angestrebt. Neben den geforderten Ansprüchen werden wirtschaftliche Herstellverfahren erwartet, um im globalen Markt wettbewerbsfähig zu bleiben.

Um den Anforderungen an Werkstoffeigenschaften und wirtschaftlicher Produktion gerecht werden zu können, werden neue Werkstoffkonzepte benötigt. Das in dieser Arbeit vorgestellte Werkstoffkonzept zur Umsetzung der zuvor genannten Anforderungen bezieht sich auf den Bereich der Schmiedeprodukte. Geschmiedete Bauteile haben sehr häufig große Anforderungen an Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften. Diese werden in der Regel durch die martensitische Mikrostruktur eingestellt. Angelassener Martensit vereint hohe Festigkeit bei gleichzeitig guter Zähigkeit. Bauteile mit martensitischem Gefüge werden überwiegend durch das Vergütungsverfahren hergestellt. Dabei wird das Bauteil auf eine Temperatur oberhalb A_{c3} erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Im Folgenden erfährt es eine Anlassbehandlung, um die durch den Abschreckvorgang eingebrachten Spannungen abzubauen und die mechanischen Eigenschaften für die jeweilige Anwendung einzustellen. Die Vergütungsstähle weisen ein hervorragendes Eigenschaftsprofil auf, verursachen aber aufgrund der zeit- und energieaufwendigen Prozessroute höhere Kosten und Umweltbelastung. Die Energie- und Zeiteinsparung kann durch Werkstoffkonzepte umgangen werden, bei denen auf eine zusätzliche Wärmebehandlung zur Einstellung der Werkstoffeigenschaften verzichtet werden kann. Ein Beispiel hierfür sind ausscheidungshärtende ferritisch-perlitische Stähle (AFP-Stähle), welche allerdings weder die Festigkeit noch die Zähigkeitseigenschaften der martensitisch härtenden Vergütungsstähle erreichen. Die neue Generation der bainitischen Schmiedestähle verfügt im Vergleich zu den AFP-Stählen über eine gesteigerte Festigkeit und verbesserte Zähigkeit, jedoch werden erhöhte Anforderungen an die einzuhaltenden Abkühlbedingungen gestellt, die insbesondere bei Bauteilen mit größeren Querschnittsvariationen nicht umsetzbar sind.

In dieser Arbeit wird ein Werkstoffkonzept entwickelt und vorgestellt, das die mechanischen Eigenschaften der Vergütungsstähle aufweist und mit einer verkürzten Prozessroute ohne zusätzliche Austenitisierungs- und Härtingsbehandlung auskommt. Das Hauptlegierungselement, welches die diffusionsgetriebenen Phasenumwandlungen hemmt und die

Martensitbildung begünstigt, ist Mangan. Es werden daher unterschiedliche Legierungen im Labor mit verschiedenen Mangangehalten sowie Anpassungen weiterer Legierungselemente erstellt und charakterisiert. Im Fokus stehen das Umwandlungsverhalten, die Mikrostruktur sowie die mechanischen Eigenschaften. Neben dem Einfluss von Mangan werden auch die Auswirkungen weiterer Legierungselemente wie Titan, Bor, Molybdän und Silizium betrachtet.

Ziel der Arbeit ist es, die Parameter zu definieren, mit denen eine lufthärtende Legierung realisiert werden kann. Dabei wird der Einfluss unterschiedlicher Legierungszusammensetzungen mit mittlerem Mangangehalt auf die mechanisch-technologische Eigenschaften für Anwendungen als Schmiedeprodukte untersucht.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Stähle in der Massivumformung

Das Schmieden erlaubt die Herstellung endformnaher Bauteile, die für Anwendungen mit höchsten Anforderungen an Festigkeit und Zähigkeit eingesetzt werden. Der Schmiedeprozess beinhaltet die plastische Verformung eines Werkstoffes zwischen zwei Werkzeugen unter einem großen Druck [1]. Als Schmiedestähle, insbesondere für den Automobil- und Transportsektor, werden im Wesentlichen Vergütungsstähle sowie AFP-Stähle eingesetzt [2]. Vergütungsstähle weisen Kohlenstoffgehalte zwischen 0,35 und 0,75 Gew.-% auf und werden als gewalztes Halbzeug von den Stahlherstellern geliefert, mit oder ohne vorherige Wärmebehandlung umgeformt und anschließend durch eine separate Wärmebehandlung mit dem Ziel der Festigkeitssteigerung gehärtet. Anschließend werden die so eingestellten höchstfesten martensitischen Gefüge üblicherweise noch angelassen, um die Festigkeit anzupassen und die Zähigkeit zu verbessern [3–6].

Durch die Entwicklung von mikrolegierten AFP-Stählen, die ihre Gebrauchseigenschaften nach einer kontrollierten Abkühlung an Luft aus der Schmiedewärme einstellen, wird auf eine abschließende Wärmebehandlung verzichtet, wodurch die Prozesskette für viele Bauteile deutlich verkürzt werden kann [7]. Es wird ein ferritisch-perlitisches Gefüge eingestellt, welches im Vergleich zum Martensit einen geringen Verzug aufweist und keine Härterisse beinhaltet. Die AFP-Stähle kommen allerdings nicht an die Eigenschaftskombination aus Festigkeit und Zähigkeit heran, die die Vergütungsstähle aufweisen [8].

In jüngster Zeit wurden verschiedene Schmiedestähle entwickelt, die bei der kontinuierlichen Abkühlung aus der Schmiedewärme bainitische Gefüge entwickeln. Wie bei den AFP-Stählen ist ein großer Vorteil dieser Stähle, dass auf zusätzliche Wärmebehandlungen zur Kalibrierung der Werkstoff- bzw. Bauteileigenschaften verzichtet werden kann. Es werden jedoch gesteigerte Anforderungen hinsichtlich der Einhaltung der lokalen Abkühlkurven gestellt, damit sich das gewünschte Gefüge im hochbeanspruchten Bauteilbereich einstellt. Dabei ist während der Abkühlung von geschmiedeten Bauteilen aus dieser Stahlgruppe eine genaue Temperaturkontrolle bis hin zu tiefen Temperaturen zwingend erforderlich, was sich nur mit großem Aufwand in den bestehenden Fertigungslinien umsetzen lässt [9, 10].

2.2 Martensitische Mikrostruktur

Martensitische Stähle werden aufgrund ihrer Kombination aus Härte und Zähigkeit bereits seit Hunderten von Jahren verwendet. Gehärtete hochkohlenstoffhaltige Stähle werden seit

Langem für Werkzeuge eingesetzt. Moderne Stähle mit geringem bis mittlerem Kohlenstoffgehalt finden heutzutage eine breite technische Anwendung [11]. Martensitische Stähle im vergüteten Zustand haben eine hohe Festigkeit sowie gute Zähigkeit [12]. Diesem Eigenschaftsprofil verdanken die martensitischen Vergütungsstähle eine breite Anwendung bei Bauteilen mit hoher Belastung.

2.2.1 Martensitbildung

Die martensitische Umwandlung ist ein diffusionsloser Prozess und findet bei hoher Unterkühlung athermisch statt. Dabei wandelt sich das kubisch-flächenzentrierte Gitter des Austenits in ein kubisch-raumzentriertes Gitter des Martensits um, welches jedoch in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt tetragonal verzerrt ist [3]. Aufgrund der fehlenden Diffusionsmöglichkeit findet kein Platzwechsel einzelner Atome statt, sondern eine gekoppelt kooperative Scherbewegung von Atomgruppen. Dabei bleibt eine Atomebene ungedreht und unverzerrt erhalten, die sogenannte invariante Habitusebene [3, 13]. Die sich bildenden Martensitlatten haben somit eine definierte Habitusebene, die den Orientierungszusammenhang zwischen Austenit und Martensit darstellt. Dabei ist die Kristallorientierung der Habitusebene nicht konstant, sondern abhängig vom Kohlenstoffgehalt. Bei Stählen mit geringem Kohlenstoffgehalt bis 0,5 Gew.-% entspricht diese üblicherweise der $\{111\}_\gamma$ Ebene im Austenit. Kurdjumow und Sachs [14] haben den Zusammenhang zwischen der tetragonal verzerrten sowie kubisch-raumzentrierten Phase und der kubisch-flächenzentrierten Phase untersucht. Sie fanden heraus, dass eine $\{111\}$ Fläche des Austenits zu einer $\{011\}$ Fläche des raumzentrierten Gitters wird. Weiterhin liegt die $\langle 110 \rangle$ Richtung des Austenits parallel zur $\langle 111 \rangle$ Richtung des Martensits. Bei Stählen mit höheren Kohlenstoffgehalten (0,5 – 1,4 Gew.-%) wird die Habitusebene $\{225\}_\gamma$ mit der Kurdjumov-Sachs (K-S) Orientierungsbeziehung beobachtet. Bei Kohlenstoffgehalten über 1,4 Gew.-% und höher legierten Systemen wird der Nishiyama-Wassermann (N-W) Zusammenhang beobachtet. Die Habitusebene entspricht dann der Kristallorientierung einer $\{229\}_\gamma$ Ebene. Dabei liegen die $\{111\}_\gamma$ Ebenen des Austenits mit den $\{110\}_\alpha$ Ebenen des Martensits und die $\langle 112 \rangle_\gamma$ Richtungen des Austenits mit den $\langle 011 \rangle_\alpha$ Richtungen des Martensits parallel zueinander [13, 15].

Neue Untersuchungsmethoden, wie das „Kikuchi diffraction pattern“ am Transmissionselektronenmikroskop (TEM), haben die Charakterisierungsmöglichkeiten erweitert, sodass genauere Erkenntnisse zu den Orientierungsbeziehungen geschaffen werden konnten. So haben Kelly et al. [16] mittels moderner „Kikuchi diffraction pattern“ eine

Greniger-Troiano Orientierungsbeziehung zwischen Martensit und Austenit in Stählen mit 0,1 und 0,3 Gew.-% Kohlenstoff festgestellt, die mit geringen Abweichungen von wenigen Grad der K-S Beziehung ähnelt.

Neben dem Kohlenstoffgehalt ist die Abkühlgeschwindigkeit ein weiterer entscheidender Faktor bei der Martensitbildung. Der Martensit wird erst dann gebildet, wenn die diffusionsgesteuerten Phasenumwandlungen (Ferrit und Perlit) sowie die Bainitbildung durch eine entsprechend hohe Abkühlrate unterdrückt werden [3, 15]. Die kritische Abkühlgeschwindigkeit, bei deren Überschreitung nur noch eine martensitische Umwandlung erfolgt, wird obere kritische Abkühlgeschwindigkeit genannt. Diese wird in starkem Maße von der chemischen Zusammensetzung bestimmt und kann bei höher legierten Stählen bereits durch Luftabkühlung überschritten werden. Der Einfluss einiger Legierungselemente auf die kritische Abkühlgeschwindigkeit g_A (in K/h), die eingehalten werden muss, um Martensit zu bilden, ist in Gleichung 1 gezeigt [17]. Des Weiteren kann die kritische Abkühlgeschwindigkeit auch durch die Austenitkonditionierung (Temperatur, Haltedauer und Umformung) beeinflusst werden [3, 6, 13].

$$\ln g_A = 9,81 - 4,62(\%C) - 0,50(\%Cr) - 1,05(\%Mn) - 0,66(\%Mo) - 0,54(\%Ni) \quad \text{Gleichung 1}$$

Nach Unterschreiten einer für die Legierung spezifischen Martensitstarttemperatur (M_s) klappt das kubisch-flächenzentrierte austenitische Gitter in ein kubisch-raumzentriertes Gitter um, welches in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt eine tetragonale Verzerrung aufweist [3]. Die Umwandlung findet zwischen der Martensitstart- und Martensitfinishtemperatur (M_f) statt und läuft mit zunehmender Abkühlung diskontinuierlich und in kürzester Zeit ab [18–20]. Der Umwandlungsbereich verlagert sich zu geringeren Temperaturen mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt wie anhand von Bild 2.1 zu sehen ist. Der im Austenit interstitiell gelöste Kohlenstoff führt zu einer Gitteraufweitung, wodurch eine stärkere Unterkühlung notwendig wird, um die benötigte Volumenenthalpie zum Ablauf des Umklappvorgangs aufzubringen [13].

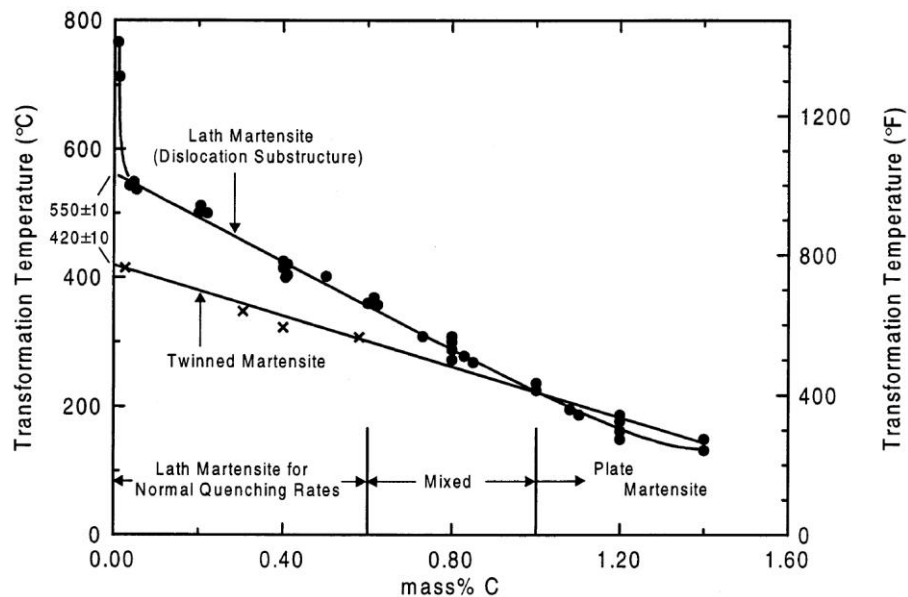


Bild 2.1: Martensitstarttemperatur und -morphologie in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehaltes [21].

In Stählen mit einem Kohlenstoffgehalt unter 0,8 Gew.-% teilt sich die martensitische Reaktion in zwei Stufen auf. Es werden 2 Martensitstartpunkte M_{s1} und M_{s2} beobachtet, was anhand von Bild 2.1 zu sehen ist, wobei M_{s1} erst durch Abkühlgeschwindigkeiten oberhalb 50000 K/s unterdrückt werden kann [22]. Verschiedene Autoren [23–25] haben nachgewiesen, dass M_s innerhalb der Stufen unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit ist, wobei Abkühlraten bis 50000 K/s untersucht wurden. Ausnahmen wurden jedoch von Cottrell und Morgan [26, 27] beobachtet, die bei Cr-Ni-Mo- bzw. Ni-Stählen eine Abnahme von M_s mit höherer Abkühlgeschwindigkeit gemessen haben.

Ein weiterer Faktor, der den Beginn der martensitischen Umwandlung beeinflusst, ist die Austenitkorngröße. Mit kleiner werdendem Korn erhöht sich, gemäß der Hall-Petch Beziehung, der Widerstand des Austenits gegenüber plastischer Verformung. Dieser erhöhte Widerstand führt zu einer Erhöhung der für die Umwandlung benötigten Triebkraft, was die martensitische Umwandlung erschwert und in einer Absenkung von M_s resultiert [28–32]. Nach García [30] wird der Einfluss der ehemaligen Austenitkorngröße jedoch erst bei Werten von unter 5 μm deutlich. Matsuoka [31] hingegen beobachtet bereits bei Korngrößen unter 20 μm einen deutlichen Effekt. Somit kann die thermische Stabilität des Austenits durch ein feineres Korn erhöht werden. Der Einfluss des ehemaligen Austenitkorns auf die mechanische Stabilität konnte jedoch nicht beobachtet werden [31].

2.2.2 Mikrostruktur

Der Martensit kann abhängig von der chemischen Zusammensetzung drei unterschiedliche Gitterstrukturen aufweisen. Diese sind die kubisch-raumzentrierte, die tetragonale und die hexagonale Gitterstruktur [3, 33].

Die technologisch wichtigste martensitische Gitterstruktur wird häufig als tetragonal bezeichnet. Dieses Gitter wird jedoch erst bei Stählen mit einem Kohlenstoffgehalt über 0,6 Gew.-% gebildet. Martensite mit geringen Kohlenstoffgehalten haben wie der Ferrit ein kubisch-raumzentriertes Gitter [11, 34]. Verglichen mit dem reinen Ferrit, dessen interstitiell gelöster Kohlenstoffanteil sehr gering ist, wird das kubisch-raumzentrierte martensitische Gitter durch einen höheren Anteil an gelöst vorliegendem Kohlenstoff stärker geweitet [11].

Die metallografische Ausprägung des Martensits wird bei den meisten kommerziellen Stählen in zwei wesentliche Strukturen unterteilt, den Lanzettenmartensit und den Plattenmartensit [3]. Die Ausbildung der unterschiedlichen Martensitmorphologien wird bei niedriglegierten Stählen hauptsächlich durch den Kohlenstoffgehalt bestimmt. In Stählen mit geringem bis mittlerem Kohlenstoffgehalt <0,5 Gew.-% bildet sich der sogenannte Lanzettenmartensit aus. In Stählen mit einem Kohlenstoffgehalt über 1 Gew.-% bildet sich Plattenmartensit aus. Bei Kohlenstoffgehalten dazwischen bildet sich eine Mischstruktur aus beiden Martensitmorphologien aus, was in Bild 2.1 dargestellt ist [15, 25, 33, 35]. Die hexagonale Gitterstruktur liegt beim ϵ -Martensit vor, der bei Stählen mit Mangangehalten über 10 Gew.-% beobachtet wird [36].

Im Folgenden wird auf die drei unterschiedlichen Martensitarten eingegangen, wobei der Plattenmartensit nur kurz vorgestellt wird, da die in dieser Arbeit untersuchten Stähle mit maximal 0,3 Gew.-% C keinen Plattenmartensit aufweisen.

Lanzettenmartensit

Der Lanzettenmartensit besteht aus parallel angeordneten lattenförmigen Kristallen, die in Paketen zusammengefasst sind [19, 37, 38]. Die Pakete werden wiederum in Blöcke unterteilt, die aus Gruppen von Latten bestehen, die die gleiche Habitusebene aufweisen. Dabei zeigen die Legierungen unter 0,4 Gew.-% C bis zu drei Blöcke mit unterschiedlichen Orientierungen innerhalb eines Pakets. Jeder Block besteht aus Latten mit zwei spezifischen K-S Variantenpaaren (sub-blocks), die sich mit einem Winkel von etwa 10° unterscheiden. Bei der K-S-Beziehung sind die $\{111\}$ Ebenen des Austenits parallel zu den $\{110\}$ Ebenen des Martensits, sodass sich insgesamt 24 Orientierungsvarianten ergeben [14, 37].

Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt verringert sich die Paket- sowie die Blockgröße [37]. Mit feiner werdender Austenitkorngröße werden die Pakete kleiner und die Latten kürzer [11]. In Bild 2.2 ist eine schematische Darstellung des Lanzettenmartensits gezeigt.

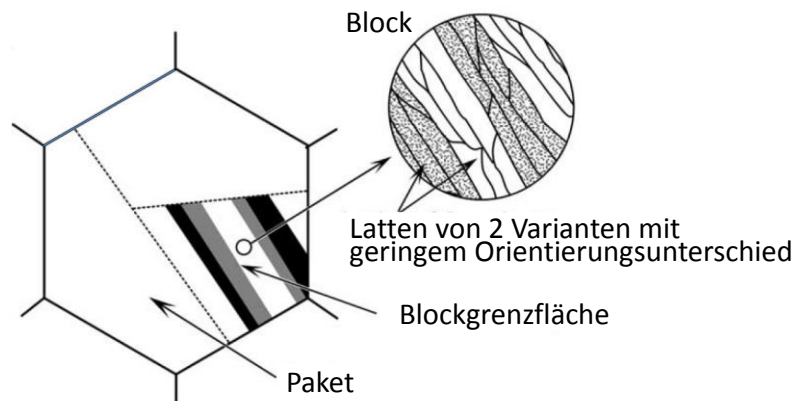


Bild 2.2: Schematische Darstellung des Lanzettenmartensits in Kohlenstoffstählen mit einem Kohlenstoffgehalt von $<0,4$ Gew.-% [37].

Auch Kitahara et al. [39] haben bei ihren Untersuchungen an 0,2%-C-Stählen eine K-S Beziehung vorgefunden. Weiterhin stellen sie wie Morito et al. [37, 39] fest, dass die Blöcke innerhalb eines Martensitpakets aus ein bis zwei unterschiedlichen Varianten bestehen, wobei die Anzahl von der Blockgröße abzuhängen scheint. Es wird eine feste Orientierungsbeziehung zwischen den beiden vorliegenden Varianten festgestellt, die eine Rotation um die $\langle 110 \rangle$ Achse mit einem Winkel von etwa 10° beinhaltet [39]. In Bild 2.3 ist die inverse Polfigur einer EBSD-Aufnahme von einem Stahl mit 0,2 Gew.-% Kohlenstoff dargestellt, bei der neben den Grenzflächen auch die unterschiedlichen Varianten hervorgehoben sind.

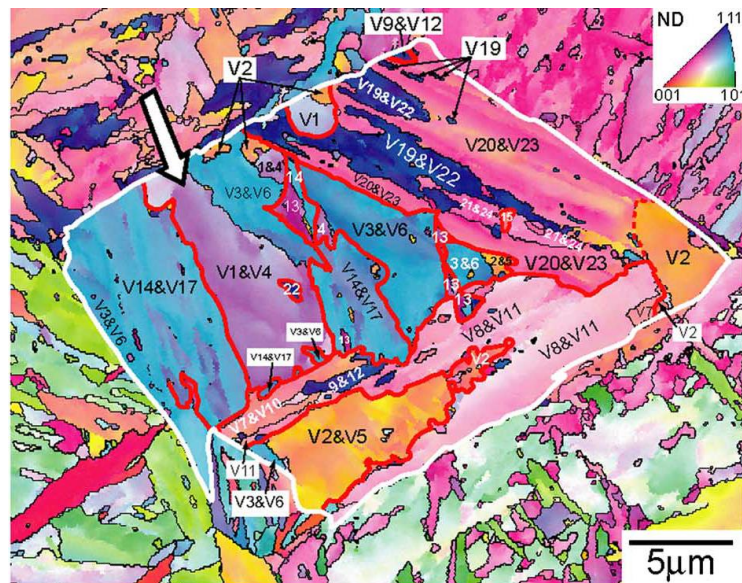


Bild 2.3: Inverse Polfigur aus einer EBSD-Aufnahme an einem Stahl mit 0,2 Gew.-% Kohlenstoff mit Darstellung der ehemaligen Austenitkorngranze (weiße Linie) und den Paketgrenzflächen (rote Linie) [39].

Die Art der Grenzflächen zwischen den Lanzetten wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Während diese von einigen Autoren als Großwinkelkorngrenzen [35, 37] bestimmt wurden, sind andere wiederum der Auffassung, dass die Grenzflächen aus Kleinwinkelkorngrenzen [11, 19, 40] bestehen.

Wird der Lanzettenmartensit auf der Mikro- bis Nanometerskala betrachtet, hat er bezüglich der Größe seiner strukturellen Komponenten, der Versetzungsstruktur, der chemischen Zusammensetzung sowie seiner mechanischen Eigenschaften eine sehr heterogene Mikrostruktur [38]. So besteht er innerhalb aus groben Lanzetten verschiedener Größen, die wiederum von feinen Lanzetten umgeben sind, was in Bild 2.4 schematisch dargestellt ist. Entsprechend der unterschiedlichen Lattengrößen gehen damit verschiedene Versetzungsdichtestrukturen einher, was sich auf die mechanischen Eigenschaften der jeweiligen Latten auswirkt. Auch die chemische Zusammensetzung, insbesondere die des Kohlenstoffs, ist durch den Selbstanlasseffekt sehr heterogen [38]. Die großen Martensitlatten bilden sich im frühen Stadium bei Temperaturen in der Nähe von M_s . Sie haben damit einen höheren Selbstanlasseffekt als Latten, die sich bei tiefen Temperaturen in der Nähe von M_f bilden. Während der Kohlenstoff bei den großen Latten noch bis zu mehreren Mikrometern diffundieren kann, liegt seine Beweglichkeit bei den kleinen Latten nur noch in der Nanometerskala [11, 38].

Ein weiterer Aspekt der Martensitbildung ist die zunehmende Versetzungsdichte im Austenit mit zunehmender Unterkühlung und fortschreitender Martensitbildung [38, 41]. Kurz vor M_s

hat der Austenit noch eine geringe Versetzungsdichte und ist weich, sodass er einen geringeren Widerstand für das Wachstum der ersten Martensitlatten bildet und sich große Latten entwickeln können. Aufgrund der Volumendifferenz zwischen Martensit und Austenit werden Versetzungen in der unmittelbaren Umgebung des Austenits eingebracht, die wiederum einen katalytischen Effekt haben könnten und weitere Keimstellen für neue Martensitlatten bilden. Nahe M_f hat der verbliebene Austenit eine sehr hohe Versetzungsdichte, wodurch die weitere Martensitbildung blockiert wird und aus diesem Grund stabil verbleibt [31, 32].

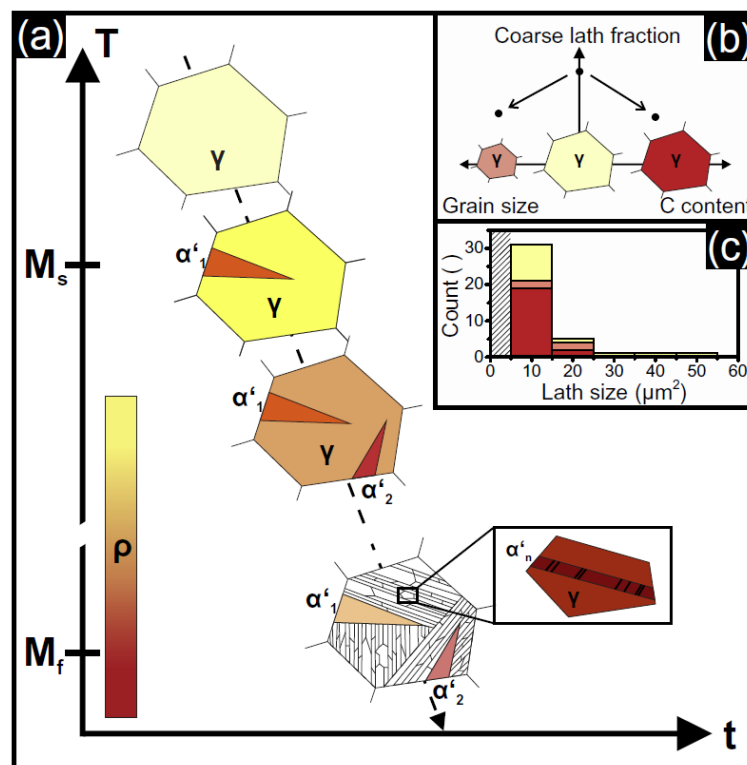


Bild 2.4: Schematische Darstellung der Martensitbildung inklusive der Versetzungsdichteangabe innerhalb des Austenits über die Entwicklung [38].

Plattenmartensit

Plattenmartensit bildet sich in Stählen, bei dem M_s durch Legierungselemente unter 200 °C gebracht wird [33]. Bei niedriglegierten Stählen kann dies beispielsweise durch einen Kohlenstoffgehalt über 1 Gew.-% erfolgen, wie anhand von Bild 2.1 gezeigt ist [21, 25, 42]. Plattenmartensit kennzeichnet sich durch seine tiefe Umwandlungstemperatur und die Bildung von Platten aus, die, anstatt parallel zu verlaufen, in einem bestimmten Winkel zueinander ausgerichtet sind. Die Martensitplatten besitzen ein weites Größenspektrum und weisen in der Mitte eine Mittelrippe auf, die aus eng aneinander anliegenden Zwillingen

besteht [21] und von der aus links und rechts Zwillinge zur äußeren Grenzfläche der Platte führen [3].

ε -Martensit

Der hexagonale ε -Martensit wurde zum ersten Mal 1929 in Eisen-Mangan-Legierungen gefunden [43]. Darüber hinaus kann er auch in hochlegierten Chrom-Nickel-Legierungen auftreten. Dieser kann sich während der Abkühlung oder der plastischen Verformung bei tiefen Temperaturen bilden [3, 44].

In Fe-Mn-C-Legierungen tritt der ε -Martensit erst ab Mangangehalten oberhalb 10 Gew.-% auf [45]. Aufgrund von Seigerungseffekten wurde aber auch bei Stählen mit 9 Gew.-% Mangan ε -Martensit beobachtet [46]. In Bild 2.5 ist die Entwicklung des Gefüges in Abhängigkeit des Mangan- und Kohlenstoffgehaltes aufgetragen. Bis 10 Gew.-% Mangan ist die Umwandlung vom Austenit zum kubisch-raumzentrierten Martensit (α -Martensit) unabhängig vom Kohlenstoffgehalt. Erst oberhalb 10 Gew.-% Mangan nimmt mit zunehmendem Kohlenstoffanteil der Stabilitätsbereich des ε -Martensits zu [45].

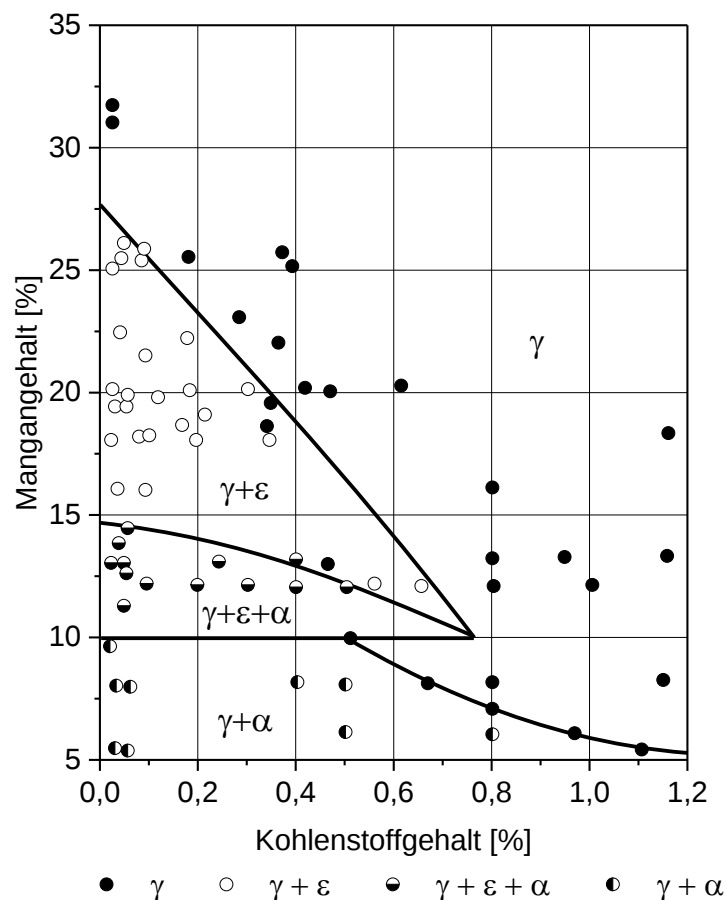


Bild 2.5: Gefügestruktur ternärer Fe-Mn-C-Legierungen bei Raumtemperatur [45].

In kohlenstoffarmen Stählen beginnt der Bereich in dem α -Martensit beobachtet wird erst unter 14,5 Gew.-% Mangan. Dieser bildet sich jedoch nicht direkt aus dem Austenit, sondern klappt innerhalb der zuvor gebildeten Bänder des ε -Martensits um. Daraus ergibt sich eine Morphologie des α -Martensits, die der geometrischen Form des ε -Martensits ähnelt [44].

Im Unterschied zu den Lanzetten des α -Martensits bestehen die Kristalle des ε -Martensits aus dünnen ebenen Platten, die eine geradlinige, begrenzte Form aufweisen [47]. Die lichtoptisch identifizierbare ε -Martensitbildung startet mit der Ausprägung dünner Nadeln in einer $\{111\}$ Ebene mitten im Austenitkorn. Diese Nadeln wachsen ihrer Länge nach in beide Richtungen und nehmen in ihrer Dicke geringfügig zu. Sofern diese frei im Korninnern enden und nicht durch Zwillings- oder Korngrenzen begrenzt werden, laufen sie an beiden Enden spitz zu. Räumlich betrachtet handelt es sich bei den Nadeln um dünne linsenförmige Scheiben, die auf den $\{111\}$ Ebenen des Austenits liegen [44]. Im Bild 2.6 ist das Gefüge eines Stahls mit 13,83 Gew.-% Mangan gezeigt. Die weißen Bereiche stellen den ε -Martensit dar, innerhalb dessen die schwarz kontrastierten Latten des α -Martensits zu sehen sind. Die grau erscheinende umliegende Matrix ist Austenit [48].

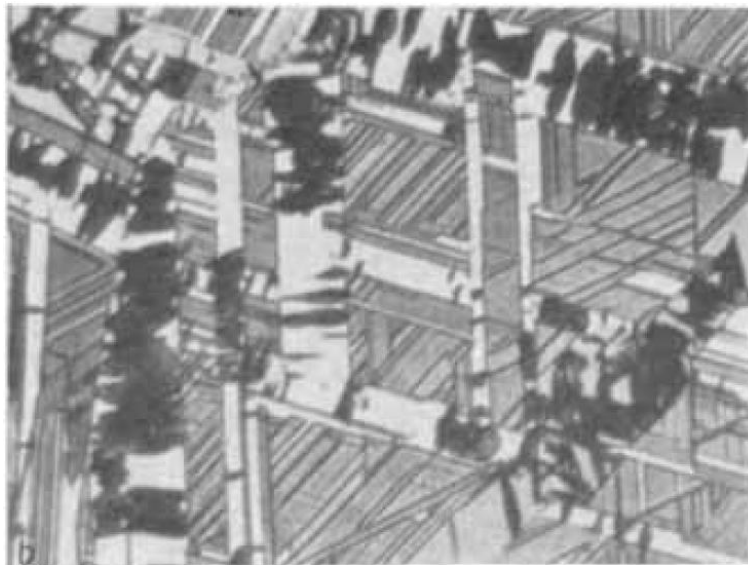


Bild 2.6: Gefüge eines Stahls mit 13,83 Gew.-% Mangan mit (schwarz) α -Martensit, (weiß) ε -Martensit und (grau) Austenit [48].

2.2.3 Einflussfaktoren auf die Härte des Martensits

Die hohe Festigkeit der martensitischen Stähle kann im Allgemeinen auf die Verfestigung durch Versetzungen, elastische Spannungen, Grenzflächen (Latten-, Platten-, Zwillingsgrenzen) und durch interstitiell gelöste Atome zurückgeführt werden [20]. Der Kohlenstoffgehalt hat einen großen Einfluss auf diese Faktoren, sodass er im Wesentlichen die Härte des Martensits bestimmt. In Bild 2.7 ist die Abhängigkeit der Härte vom

Kohlenstoffgehalt dargestellt [21]. Beispielsweise bewirkt eine Kohlenstofferhöhung von 0,1 auf 0,2 Gew.-% einen Härtezuwachs von bis zu 150 HV. Die Unterschiede in den Härtewerten der unterschiedlichen Autoren resultieren aus Untersuchungen verschiedener Legierungssysteme. Dadurch sind Faktoren anderer Legierungselemente aber auch strukturelle Eigenschaften, wie Korn- und Paketgrößen oder der Restaustenitanteil eingeflossen [21]. Weiterhin erhöht ein zunehmender Kohlenstoffgehalt die Versetzungsdichte innerhalb der Martensitlatten [49].

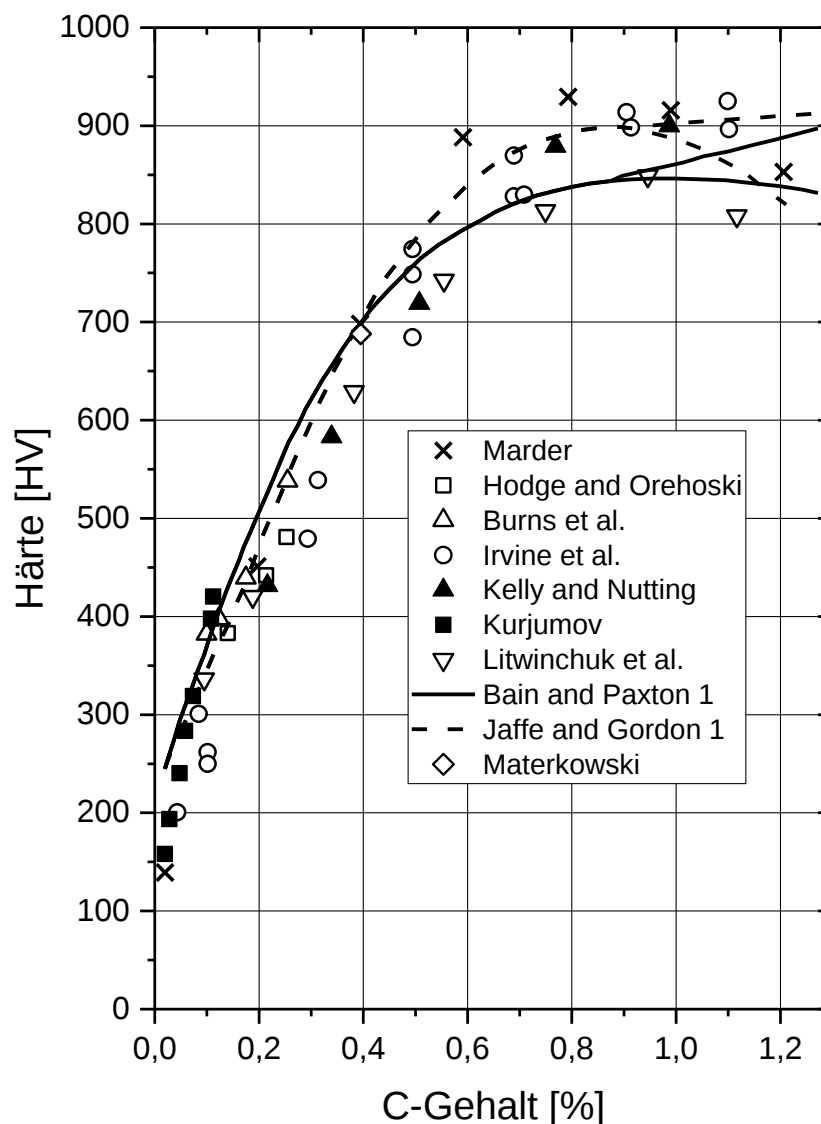


Bild 2.7: Härte des Martensit als Funktion des Kohlenstoffgehaltes [21].

Andere Legierungselemente wie Mn, Cr, Ni, Mo oder V haben bei den Untersuchungen von Grange et al. [50] im abgeschreckten Zustand keinen Einfluss auf die Härte gezeigt, jedoch bewirken sie beim Anlassen eine Verzögerung des Härteabfalls im Vergleich zu reinen Fe-C Legierungen. Die Wirkung der jeweiligen Legierungselemente variiert dabei stark in

Abhängigkeit vom Gehalt und der Anlasstemperatur, wie in Bild 2.8 gezeigt ist. Mangangehalte bis 2 Gew.-% in einer Fe-C-Legierung mit 0,2 Gew.-% Kohlenstoff zeigen beispielsweise keinen Einfluss auf die Härte bei 204 °C Anlasstemperatur. Bei 260 °C ist ein Härteanstieg bei Mangangehalten über 1 Gew.-% gegenüber der manganfreien Variante zu verzeichnen. Mit zunehmender Anlasstemperatur sowie höherem Mangangehalt wird der positive Einfluss des Mangans auf die Härte immer prägnanter [50].

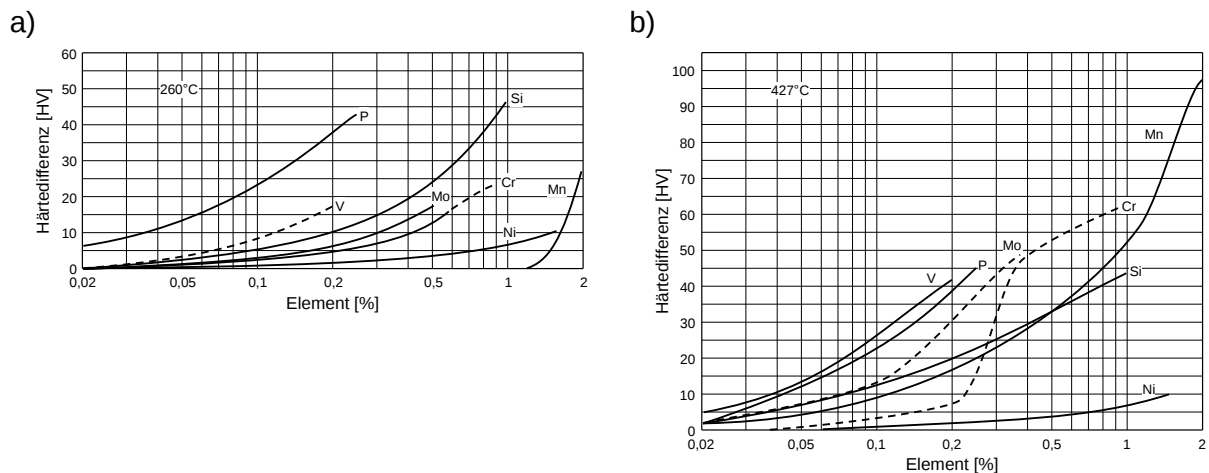


Bild 2.8: Einfluss unterschiedlicher Legierungselemente auf die Martensithärte nach a) 260 °C und b) 427 °C jeweils für 1 h Anlassdauer [50].

In Untersuchungen von Swarr und Krauss [51] wurde ein starker Einfluss der ehemaligen Austenitkorngröße sowie Paketgröße des Martensits auf die Dehngrenze in Fe-C und Fe-Mn Legierungen festgestellt. Der Zusammenhang zwischen Korngröße und Dehngrenze ist in Bild 2.9 dargestellt und folgt der Hall-Petch Beziehung. Jedoch gilt diese Korrelation nur für abgeschreckten Martensit ohne Anlassbehandlung. Der Einfluss der Korngröße auf die Zugfestigkeit ist hingegen gering [52].

Ein weiterer Einfluss der ehemaligen Austenitkorngröße betrifft die Zähigkeit martensitischer Stähle. Diese wird mit kleiner werdenden Körnern verbessert [52–54]. Inoue et al. [53] untersuchten das Bruchverhalten eines angelassenen Lanzettenmartensits mit unterschiedlichen Korngrößen. Eine Reduktion der Korngröße von ASTM-1 auf ASTM-12 verringert die Übergangstemperatur von -46 °C auf -188 °C.

In Stählen mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,1 - 0,5 Gew.-% hat die Vorverformung des Austenits von bis zu 30 % keinen Einfluss auf die Härte oder die Mikrostruktur martensitischer Stähle [11].

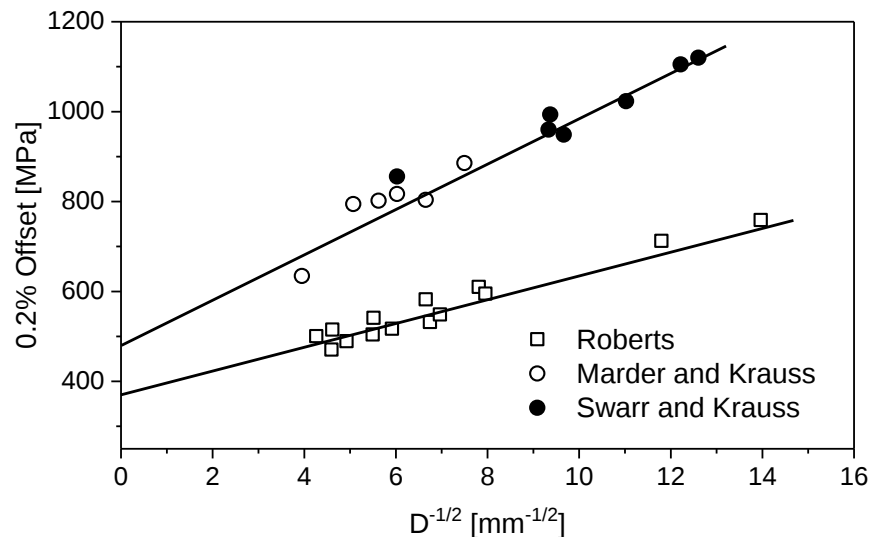


Bild 2.9: Dehngrenze martensitischer Stähle in Abhängigkeit der ehemaligen Austenitkorngröße [51].

2.2.4 Selbstanlasseffekte während der Martensitbildung

Im Folgenden werden die Selbstanlasseffekte während der Martensitbildung erläutert. Bei Stählen mit geringen bis mittleren Kohlenstoffgehalten liegt M_s in einem Temperaturfenster weit oberhalb der Raumtemperatur, bei der der Kohlenstoff noch eine hohe Beweglichkeit aufweist [35, 55, 56]. Dementsprechend verteilt sich der Kohlenstoff während des Abschreckens um und setzt sich an energetisch günstigere Bereiche wie Versetzungen und Grenzflächen oder bildet bereits erste Karbide. Diese Kohlenstoffsegregation wird auch als Selbstanlasseffekt beziehungsweise auto-tempering bezeichnet [35].

Durch Messungen des elektrischen Widerstandes konnte gezeigt werden, dass in Stählen mit einem Kohlenstoffgehalt von unter 0,2 Gew.-% nahezu der komplette Kohlenstoff im abgeschreckten Zustand segregiert ist. Die Annahme war, dass der Kohlenstoff zu den Versetzungen diffundiert ist [21]. Mithilfe der Atomsondentomographie konnte die zuvor nur indirekt nachgewiesene Kohlenstoffsegregation im abgeschreckten Martensit direkt nachgewiesen werden [57, 58]. Untersuchungen mittels Atomsondentomographie haben ergeben, dass sich die Kohlenstoffatome entlang von Lattengrenzflächen und Versetzungen innerhalb der Latten anreichern [11, 38, 59]. Somit können sich in Abhängigkeit der Probengröße bereits beim Abschrecken in Wasser erste Karbide bilden [35, 60]. Untersuchungen von Emelina [60] zum Ausscheidungsverhalten von Karbiden beim Anlassverhalten einer Fe-Mn-C Legierung bei 230 °C zeigen, dass bereits erste Karbide aufgrund des Selbstanlasseffektes im in Wasser abgeschreckten Zustand vorliegen. Schnelle Kohlenstoffsegregation blockiert die Versetzungsbewegung durch Ausbildung von

Cottrellwolken und Karbiden [60]. Beim Vergleich des Selbstanlassens mit langsamer Abkühlrate (-20 K/s) und dem Anlassen bei 150 und 230 °C für eine Stunde, wird bei beiden Zuständen eine ähnliche Karbidstruktur vorgefunden [60].

Die Verteilung der Kohlenstoffatome in einer abgeschreckten martensitischen Probe ist in Bild 2.10 gezeigt. Morsdorf et al. [38] haben die Diffusionsweg des Kohlenstoffs in einem Martensit mit $M_s=423$ °C berechnet und festgestellt, dass selbst bei einer Abkühlrate von 1000 K/s der Kohlenstoff in den bei 400 °C gebildeten Lanzetten einen Diffusionsweg von 1,5 µm bei Abkühlung bis Raumtemperatur zurücklegen kann. Hingegen weisen Lanzetten, die sich erst bei tiefen Temperaturen bilden, kaum eine Kohlenstoffdiffusion auf [38].

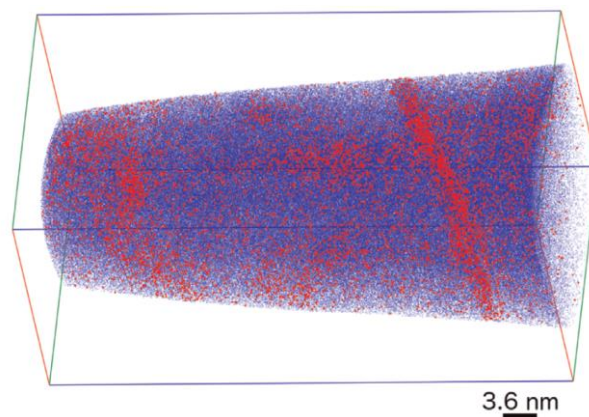


Bild 2.10: Volumenelement (28x28x56 nm³) einer Atomsondentomographie eines mit Helium abgeschreckten Martensits mit Darstellung der Eisen-(blau) und Kohlenstoffatome (rot) [61].

Aus diesem Grund wird die tetragonale Verzerrung des Martensits auch erst bei Fe-C Legierungen mit einem Kohlenstoffgehalt von über 0,2 Gew.-% beobachtet [24]. Selbst bei den hochkohlenstoffhaltigen Stählen mit sehr niedrigen M_s -Temperaturen, werden nach dem Abschreckprozess noch Kohlenstoffanreicherungen vorgefunden, wobei sich zusätzlich Ausscheidungscluster ausbilden [62]. Einige Autoren [11, 63] stellten fest, dass das Umverteilen des Kohlenstoffs während des Abschreckens einen größeren Beitrag zur Festigkeitssteigerung liefert als der interstitiell gelöste Kohlenstoff.

2.3 Anlasseffekte des Martensits

Das Anlassen wird nach DIN 17021-1 als „Erwärmen eines gehärteten Werkstoffs auf eine Temperatur zwischen Raumtemperatur und A_{c1} und Halten dieser Temperatur mit nachfolgendem zweckentsprechendem Abkühlen“ beschrieben [64]. Beim Anlassen martensitischer Stähle laufen eine Vielzahl unterschiedlicher Prozesse ab wie Segregation von Kohlenstoff, Ausscheidung von Karbiden, Zerfall des Restaustenits sowie Erholung und

Rekristallisation der martensitischen Mikrostruktur [35]. Das martensitische Härtingsgefüge liegt thermodynamisch instabil vor und wird durch das Anlassen in einen dem Gleichgewicht näheren Zustand überführt [13]. Das Ziel des Anlassens besteht in der Einstellung der gewünschten Eigenschaften des Werkstoffes, wobei im Allgemeinen die Verbesserung der Zähigkeitseigenschaften im Vordergrund steht [13, 65]. Die Anlasstemperatur wird in Abhängigkeit der Legierung und des Anwendungsfalls festgelegt und geht bis Temperaturen unterhalb A_{c1} [4, 66]. Generell muss die Anlasstemperatur oberhalb der Betriebstemperatur gewählt werden, um eine Festigkeitsabnahme während der Anwendung im Bauteil zu verhindern [13]. Die Auswirkungen der Anlassdauer auf die mechanischen Eigenschaften werden durch den Hollomon-Jaffe-Parameter P , der in Gleichung 2 erläutert wird, berücksichtigt.

$$P = T(\log t + c)$$

Gleichung 2

T ist die Anlasstemperatur in Kelvin, t bezeichnet die Anlasszeit in Sekunden und c eine werkstoffabhängige Konstante, die häufig in der Größenordnung 10-20 liegt. Die logarithmische Berücksichtigung der Zeit verdeutlicht, dass der wesentliche Einfluss von der Temperatur ausgeht. Untersuchungen durch Gomes oder Virtanen [67, 68] haben gezeigt, dass die unter Gleichung 2 beschriebene Proportionalität von Temperatur und Zeit ihre Gültigkeit sowohl bei unterschiedlichen Gefügen wie Martensit, Bainit oder Perlit als auch bei verschiedenen Stählen hat. Die Härtemessung wurde dabei als häufigste Methode, um mikrostrukturelle Veränderungen zu erfassen, angewandt.

Das Anlassen wird in unterschiedliche Temperaturbereiche (Anlassstufen) eingeteilt, in denen jeweils charakteristische mikrostrukturelle Vorgänge ablaufen. In der Literatur existieren verschiedene Abstufungen des Anlassens. Einige davon sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1: Mögliche Einteilungen der unterschiedlichen Anlassstufen [13, 35, 69, 70].

Anlassstufe	Belous 1978 (°C)	Waterschoot 2006 (°C)	Bleck 2014 (°C)	Speich 1972 (°C)
1	<180	60-120	100-150	100-200
2	180-260	120-195	250-325	200-300
3	300-400	220-300	325-400	250-700
4		250-350	>400	
5		290-390	>450	

Die mikrostrukturellen Vorgänge während des Anlassens werden stark durch Legierungselemente beeinflusst [35]. Da in der Literatur zum Teil unterschiedlichste Legierungssysteme betrachtet wurden, variieren entsprechend die Temperaturspannen für bestimmte Prozesse. Aus diesem Grund sollten die im Folgenden erörterten Temperaturbereiche mit den jeweils beschriebenen Prozessen nur als grobe Richtwerte gesehen werden.

Bei tiefen Temperaturen bis 250 °C erfolgt eine Umverteilung des Kohlenstoffs, was zu einer Abnahme der freien inneren Energie der Legierung führt [71]. Der Kohlenstoff kann dabei unterschiedliche sogenannte Übergangskarbide wie η -Karbide (Fe_2C), ε -Karbide ($\text{Fe}_{2,4}\text{C}$) und Hägg-Karbide (Fe_5C_2) bilden [72], die spätestens ab 450 °C zu θ -Karbiden (Zementit, Fe_3C) umwandeln [73]. Die Übergangskarbide scheiden sich in einer Größenordnung von 2 – 4 nm aus [21]. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt nimmt der Anteil der Übergangskarbide zu und ihr Abstand zueinander wird verringert [74].

Beim Anlassen von Stählen mit mehr als 0,2 Gew.-% C zwischen 100 °C und 200 °C bilden sich hexagonale ε -Karbide. Dieser Prozess wird oft als erste Anlassstufe bezeichnet, obwohl die Kohlenstoffsegregation oder die Ausscheidungsclusterbildung dem vorhergehen [35]. Bei Stählen unterhalb 0,2 Gew.-% C ist die ε -Karbidausscheidung gehemmt, da der meiste Kohlenstoff bereits entlang der Versetzungen segregiert ist. Die meisten dieser Stellen haben eine geringere Energie (freie Enthalpie) als bei der Ausscheidung von ε -Karbiden. Daraus resultiert eine nur noch sehr geringe Triebkraft für die ε -Karbidausscheidung [35]. Kalish [75] hat ebenfalls gezeigt, dass in Stählen 70-77 % der interstitiellen Lücken (in der Umgebung von Versetzungen) durch Kohlenstoff belegt sein müssten, bevor die Triebkraft ausreicht, um ε -Karbide zu bilden. Weiterhin stellte er fest, dass 85 % des gelösten Kohlenstoffs im nicht angelassenen Lanzettenmartensit an die Versetzungen segregieren. Selbst im Fe-C Martensit mit 0,8 Gew.-% C beträgt der Anteil des segregierten Kohlenstoffs 66 % [75]. Zur Ausscheidung von ε -Karbiden müssten Versetzungen durch Erholungsvorgänge abgebaut werden. Dies geschieht bei 0,18 Gew.-% nach etwa einer Stunde Haltedauer bei 150 °C [35]. Neben den ε -Karbiden bilden sich im tiefen Temperaturbereich bis 250 °C die orthorhombischen η -Karbide [70, 73, 76]. Sie werden nicht nur in Fe-C-Legierungen, sondern sowohl in hoch nickelhaltigen [77] als auch in manganhaltigen Legierungen gefunden [78].

Die Hägg-Karbide bilden sich in hochkohlenstoffhaltigen Stählen bei 200 – 300 °C [35, 70]. Bei den Hägg-Karbiden handelt es sich um ein metastabiles Karbid, welches zwischen ε -Karbiden und Zementit liegt. Bei Stählen mit geringen Kohlenstoffgehalten ist unklar, ob

sich die Hägg-Karbide ausbilden, da sie ein ähnliches Beugungsbild wie Zementit aufweisen [35].

Ab Temperaturen von 200 - 250 °C beginnt der Zerfall des Austenits [13, 35, 70, 76]. Abhängig vom Legierungssystem und der Temperatur, kann die Umwandlung des Austenits verschiedene Formen annehmen. Nagakura [73] berichtet in seinen Untersuchungen vom Austenitzerfall ab 177 °C in Ferrit und Zementit. Die Umwandlung beginnt dabei an den Grenzflächen zwischen dem Restaustenit und dem Martensit. Bei höheren Temperaturen oberhalb 227 °C wird auch innerhalb des Austenits die Umwandlung beobachtet [73]. Ma et al. [79] identifizierte nach Anlassen eines Stahls mit 1,22 Gew.-% C bei 300 °C die Ausbildung von χ -Karbiden (Fe_2C_5) und Ferrit beim Zerfall des Austenits. Es wird ebenfalls berichtet, dass der Austenit in eine Form des oberen Bainits zerfallen kann [35, 70]. Im Temperaturbereich der Austenitumwandlung wird die Bildung der Hägg-Karbide aus den η -Karbiden beobachtet [70].

Zementit bildet sich bei den meisten Stählen ab Temperaturen von 250 °C [73, 76]. Oberhalb von 290 °C wandeln sich die im Martensit vorliegenden Übergangskarbide in Zementit um [70, 73], welcher sich entlang der {110} Ebene entsprechend der Bagaryatsky Orientierungsbeziehung ausscheidet [73, 80–82].

Neben der Karbidbildung sowie dem Zerfall des Austenits sind Erholungsvorgänge sowie Rekristallisation weitere Bestandteile der mikrostrukturellen Vorgänge beim Anlassen [35]. Die martensitische Struktur beinhaltet verschiedene Arten der Grenzflächen wie ehemalige Austenitkorngrenzen, Paketgrenzflächen, Blockgrenzflächen (Großwinkelkorngrenzen) als auch Lanzettengrenzflächen (Großwinkel- und Kleinwinkelkorngrenzen) [40]. Oberhalb 400 °C können Erholungsvorgänge einer martensitischen Struktur stattfinden. Rekristallisation kann ab 600 – 700 °C erfolgen [35]. Emelina [60] untersuchte in ihrer Arbeit unter anderem Erholungsvorgänge in einer Fe-Mn-C Legierung bei 400 °C. Diese waren bereits nach 10 s abgeschlossen, sodass sich mit zunehmender Anlassdauer keine Änderungen in der Versetzungsstruktur mehr gezeigt haben.

Caron und Krauss [83] untersuchten das Anlassverhalten einer Fe-C Legierung mit 0,2 Gew.-% Kohlenstoff im Temperaturbereich von 400 – 700 °C. Sie identifizierten drei Stufen der Umwandlung einer martensitischen Matrix mit geringem Kohlenstoffgehalt. Die erste Stufe wird durch die Erholung dominiert, bei der insbesondere die Auslöschung von Kleinwinkelkorngrenzen im Vordergrund steht. In der zweiten Stufe ist die Rekristallisation noch durch die vorliegenden Karbide gehemmt, jedoch schreitet die Erholung durch

Formierung der Kleinwinkelkorngrenzen zu polygonalen Strukturen weiter fort. In der letzten Stufe werden durch das Kornwachstum die zuvor vergrößerten Latten zu einem globulitischen Ferrit. Dabei werden die Karbide aufgrund der Oswaldreifung vergrößert [83].

Die Rekristallisation findet in Stählen mit geringerem Kohlenstoffgehalt leichter statt als in hochkohlenstoffhaltigen Stählen, bei denen durch Karbide die Grenzflächen gepinnt sind [35]. Diese Grenzflächen sowie Versetzungen innerhalb der Latten dienen als Keimstellen für die Zementitbildung beim Anlassen [40]. Die Zementitpartikel sind mit zunehmender Aufheizrate feiner und weisen eine homogenere Verteilung auf. Dieser Effekt wird auf die höhere Keimbildungsrate zurückgeführt, welche die feine Zementitverteilung verursacht [40].

Anlassversprödung

Beim Anlassen von Stählen kann es in bestimmten Temperaturbereichen legierungs- und gefügeabhängig zu einer Abnahme der Zähigkeit kommen. Dabei wird zwischen der 300 °C- und 500 °C-Versprödung unterschieden [3, 35, 65].

Die 500 °C-Versprödung kann in einem Temperaturbereich von 400 °C bis hin zur A_{c1} -Temperatur auftreten, wobei der Werkstoff bei 500 °C am stärksten versprödet, ohne dass sich die anderen mechanischen Eigenschaften ändern [6]. Ein Nachweis mittels eines Zugversuchs ist somit nicht möglich. Diese Anlassversprödung wird auf die Segregation von Begleitelementen wie Antimon, Phosphor, Zinn oder Arsen entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen zurückgeführt [3, 84–86]. Diese Elemente schwächen die Grenzflächenkohäsion, wie anhand von Bild 2.11 gezeigt ist.

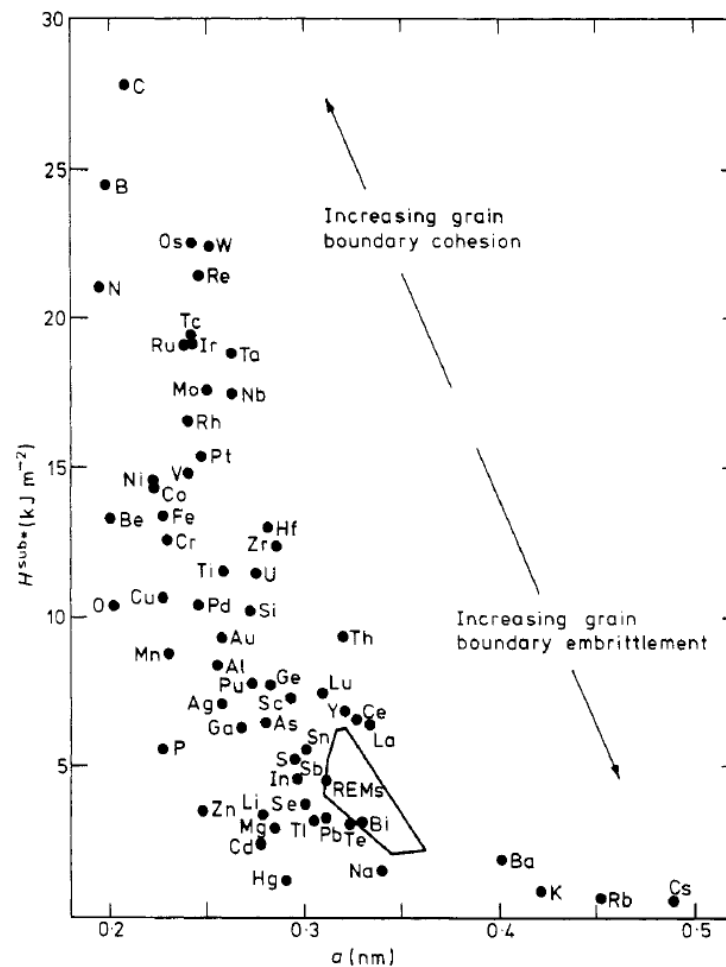


Bild 2.11: Auswirkung einzelner Elemente auf die Kohäsionswirkung einer Grenzfläche in einer beliebigen Matrix durch Darstellung der Sublimationsenthalpie über die Atomgröße [87].

Die 500 °C-Versprödung ist reversibel und kann durch Wiedererwärmung auf über 650 °C beseitigt werden [3]. Jedoch sollte anschließend an die Wiedererwärmung das Werkstück schnell zwischen 600 °C und 350 °C abgekühlt werden, da eine zu lange Verweildauer im kritischen Temperaturbereich wieder zur Versprödung führen würde [3]. Die 500 °C-Versprödung lässt sich durch das Legieren mit Molybdän bis zu Gehalten von 0,6 Gew.-% verringern [6]. Dabei kann Molybdän das Phosphor schwach abbinden und so eine Anreicherung auf den Korngrenzen verhindern [88]. Des Weiteren kann in Stählen mit besonderer Reinheit diese Art der Versprödung vermieden werden [89].

Die 300 °C-Versprödung wird durch das Ausscheiden von Zementit entlang ehemaliger Austenitkorngrenzen verursacht, wobei unterschiedliche Mechanismen von den Autoren angeführt werden [3, 35, 84, 90, 91]. Nach Dahl [3] beginnt dieser Effekt bereits mit der Segregation von Spurenelementen wie P, Sb, As und Sn im Austenitgebiet. Während des Anlassens bilden sich Fe₃C-Karbid entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen, was die

Seigerung der Verunreinigungen verstärkt, da der Zementit für diese Elemente nicht löslich ist. Dadurch reichern sich die Verunreinigungen entlang der Karbidbildungsfront an. Zum einen schwächt diese Anreicherung „die Adhäsion in den ehemaligen Austenitkorngrenzen“ [92], zum anderen bieten die Karbide eine bevorzugte Ausbreitungsfront für den Riss [92].

Speich [35] führt die Versprödung zurück auf die Ausscheidung von Fe_3C -Karbiden, mit einer für den Rissfortschritt kritischen Morphologie. Die Karbide scheiden sich in einer filmartigen Form entlang der Korngrenzen und Subkorngrenzen aus. Diese Versprödung kann durch Zulegieren von Silizium umgangen werden. Zum einen hemmt es das Wachstum von Zementit, zum anderen erweitert es das Stabilitätsgebiet von ϵ -Karbiden bis zu 250 °C [35]. Silizium ist nicht in Zementit löslich, sodass sich beim Wachstum der Karbide Silizium entlang der Wachstumsfront anreichert. Si erhöht die Aktivität von Kohlenstoff und hemmt dadurch in dieser Region die Diffusion des Kohlenstoffs zum Karbid, wodurch die Wachstumsrate verringert wird [93].

Horn und Ritchie [84] aber auch Kwon et al. [91] führen die Versprödungserscheinung bei 300 °C ebenfalls auf die Ausscheidung von Zementit zurück. Jedoch beobachten sie ergänzend den Zerfall von filmartig vorliegendem Restaustenit entlang von Korngrenzen und Lanzettengrenzflächen, der die Versprödung zusätzlich verstärkt. In ihren Untersuchungen korreliert die Intensität der Versprödung (K_{IC}) mit dem Volumenanteil des Restaustenits [84, 91]. Durch das Legieren mit Silizium verlagert sich die kritische Temperatur der Versprödung zu höheren Werten, was auf die Wirkung des Siliziums, welches das Wachstum des Zementits hemmt, zurückgeführt wird. Eine Erhöhung des Siliziumgehaltes hat jedoch keinen Einfluss auf die Korrelation zwischen der mechanischen Stabilität des Restaustenits und des Versprödungseffektes [84].

Auch Thomas [80] hat bei seinen Stählen eine Anlassversprödung zwischen 300 und 425 °C festgestellt, die er auf den Zerfall des Restaustenits, welcher als dünner Film zwischen den Lanzetten vorliegt, zurückführt. Die sich dabei bildenden Karbide bewirken das spröde Bruchverhalten und die geringe Kerbschlagbiegearbeit. Elemente wie Cr und Mn, die eine Karbidbildung fördern, verschieben die Anlassversprödung zu geringeren Temperaturen. Legierungselemente, die eine Karbidbildung hemmen, verlagern die Anlassversprödung zu höheren Temperaturen, wie beispielsweise Silizium, Aluminium und Nickel. Es wurden bereits geringe Anteile von 0,01 - 0,05 Vol.-% an Restaustenit entlang der Lanzettengrenzflächen vorgefunden [80]. In Stählen mit geringem bis mittlerem Kohlenstoffgehalt, bei denen der Martensit aus Paketen mit Lattenstruktur besteht, ist die

klassische röntgenografische Messmethodik nicht geeignet, um Restaustenit zu detektieren. Elektronenmikroskopische Aufnahmen mit Dunkelfeldanalyse zeigen, dass der Restaustenit als dünner Film zwischen den Latten vorliegt und zu der Versprödung führen kann [80].

2.4 Fe-Mn System

Mangan gehört zu den am häufigsten verwendeten Legierungselementen im Stahl [94]. Mangan ist ein starker Austenitstabilisator [95], dessen austenitstabilisierende Wirkung im binären Fe-Mn Phasendiagramm in Bild 2.12 zu sehen ist.

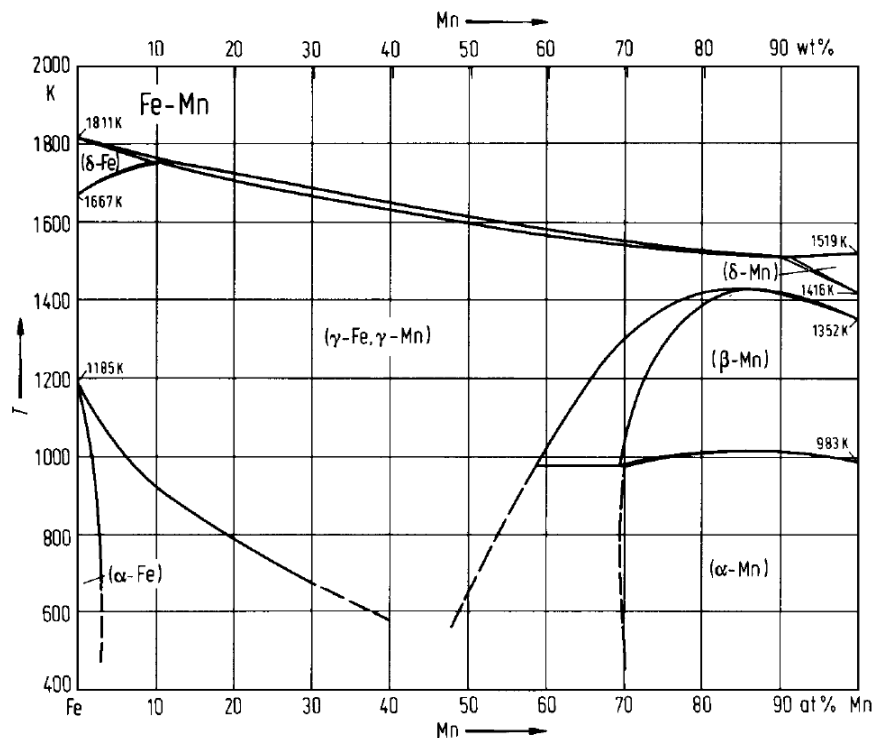


Bild 2.12: Binäres Fe-Mn Phasendiagramm [96].

Mangan verzögert die diffusionsgesteuerten Phasenumwandlungen und hat damit einen großen Einfluss auf die Durchhärbarkeit. Bereits in geringen Gehalten wird die diffusionshemmende Wirkung von Mangan festgestellt [97]. Auch die Kinetik der Bainitbildung wird durch Mangan verlangsamt. In einem ZTU-Schaubild verschiebt Mangan den bainitischen Phasenumwandlungsbereich zu längeren Abkühlzeiten und bewirkt damit einen Anstieg der Inkubationsphase der Bainitreaktion [95]. Mangan beeinflusst die freie Energie des Austenits und führt somit zur Verlängerung der Inkubationsphase. Die Differenz zwischen der freien Energie des Ferrits und des Austenits ergibt die Gibbs-Energie, deren Verminderung die Inkubationszeit verlängert. Die Anreicherung des Mangans innerhalb inkohärenter Grenzflächen reduziert die Diffusionsfähigkeit der Grenzflächen sowie des Kohlenstoffs innerhalb dieser Grenzflächen. Aufgrund der verringerten Diffusionsfähigkeit

des Kohlenstoffs innerhalb der Grenzflächen verringert sich auch die treibende Kraft für das Voranschreiten der Wachstumsfront, was mit der Verlangsamung der Wachstumsgeschwindigkeit des bainitischen Ferrits einhergeht [95]. Die karbidbildende Wirkung des Mangans führt zu einer Verlangsamung der Diffusionsfähigkeit des Kohlenstoffs im Austenit und behindert das Wachstum des bainitischen Ferrits [95].

Finkler [98] beobachtet bei Stählen mit 0,3 Gew.-% Kohlenstoff mit zunehmendem Mangangehalt bis 3 Gew.-% eine erhöhte Stabilität gegen Kornvergrößerung, die bei Stählen mit 3 Gew.-% Mangan auch bei 1000 °C vorliegt.

In Abhängigkeit vom Mangangehalt können unterschiedliche Gefüge wie Ferrit, Bainit oder Martensit eingestellt werden [99]. Aufgrund der verbesserten Einhärtbarkeit wird Mangan häufig in martensitischen Stählen verwendet. Neben der Einhärtbarkeit verbessert Mangan auch die Anlassbeständigkeit martensitischer Stähle [50]. Mit zunehmendem Gehalt kann sich allerdings neben dem kubisch-raumzentrierten Martensit auch der hexagonale Martensit bilden [48]. Genauer zum Einfluss des Mangans auf die Bildung des hexagonalen ϵ -Martensits wurde bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben.

2.5 Versprödungseffekt durch Mangan

Mangan soll zu einer Versprödung der Grenzflächen führen, obwohl keine Zweitphasen entlang der Grenzflächen gefunden werden können [98, 100, 101]. Untersuchungen verschiedener Autoren [101–103] weisen auf eine Anreicherung der ehemaligen Austenitkorngrenzen mit Mn und N hin.

Untersuchungen von Heo et al. [101] an einer binären Fe-12%Mn-Legierung zeigen den Einfluss der Mangananreicherung auf die mechanischen Eigenschaften. Die Mangananreicherung wird erst nach einer Anlassbehandlung des abgeschreckten Martensits gefunden. Trotz zunehmender Lösungsglühtemperatur und dementsprechend größeren Körnern bleibt die Grenzflächenkonzentration des Mn gleich gering. Erst mit anschließender Anlassbehandlung bei 400 °C für 30 Minuten steigt die Grenzflächenkonzentration, was in Bild 2.13 zu sehen ist. Messungen mittels der Augerelektronen-Spektroskopie beweisen eine Mangananreicherung entlang der Grenzflächen, die zudem mit zunehmender Lösungstemperatur und damit einhergehender Korngröße stärker ausfällt. In Bild 2.14 sind die Bruchspannung sowie die Bruchdehnung über die Austenitisiertemperatur vor und nach der Anlassbehandlung gezeigt. Nach der Anlassbehandlung wird die Bruchspannung stark verringert und die Bruchdehnung fällt unabhängig von der Austenitisiertemperatur auf fast

0 %. Dieses Verhalten wird mit der Anreicherung von Mangan entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen begründet.

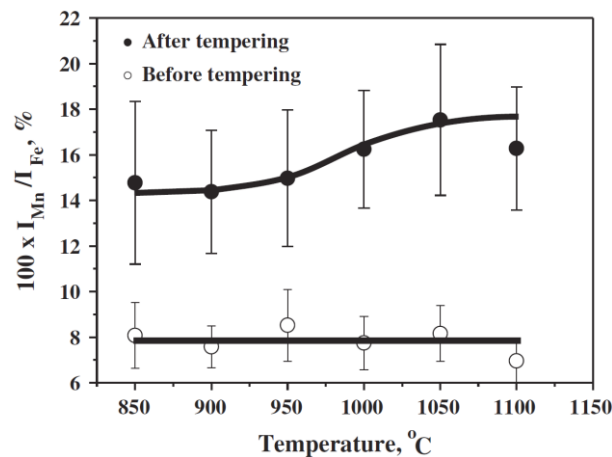


Bild 2.13: Mangananreicherung entlang ehemaliger Austenitkorngrenzen in Abhängigkeit der Austenitisierungstemperatur vor und nach dem Anlassen bei 400 °C für 30 Minuten [101].

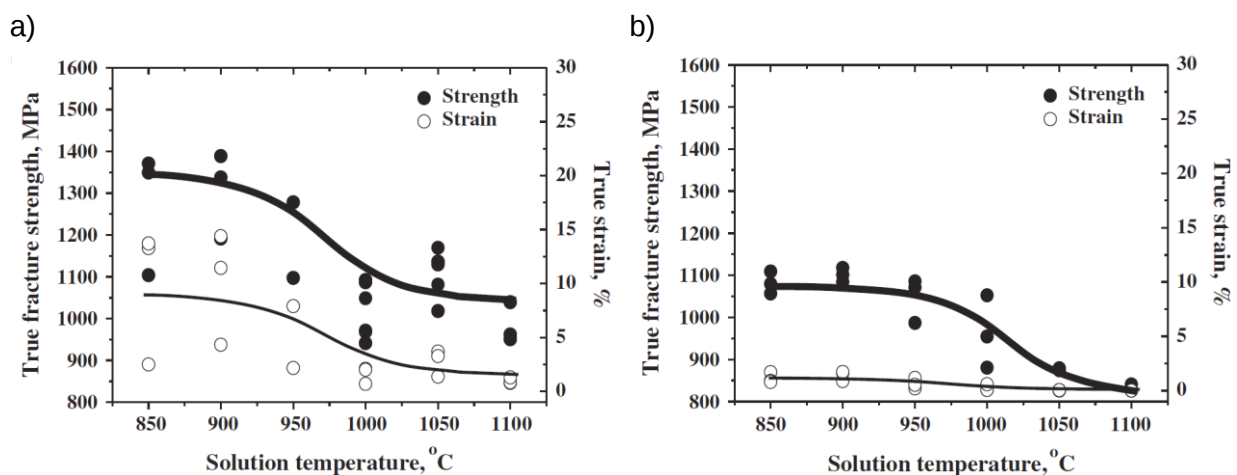


Bild 2.14: Bruchspannung und Bruchdehnung einer Fe-12%Mn Legierung in Abhängigkeit der Austenitisierungstemperatur a) vor dem Anlassen und b) nach Anlassen bei 400 °C für 30 Minuten [101].

Im Unterschied zu Heo [101] fanden Nasim et al. [103] in einer Fe-8%Mn-Legierung bereits nach dem Abschrecken ein interkristallines Versagen. Sie wiesen Stickstoff und einen geringfügig erhöhten Anteil an Mangan entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen nach.

Messmer und Briant [104] stellten fest, dass Elemente mit einer größeren Elektronegativität als das umgebende Matrixelement, in diesem Fall Mn, die Ladung der angrenzenden Matrixatome anziehen und damit die Kohäsionskräfte der Grenzflächen schwächen. Im Gegensatz dazu bilden Atome, die zu einer Verbesserung der Kohäsionskraft führen, wie

beispielsweise Bor in Nickel oder Eisen, eine kovalente Bindung aus und ziehen nicht die Ladungen umliegender Atome auf sich.

Kuzmina [105] untersuchte in ihrer Arbeit die Segregation von Mangan mittels Atomsondentomographie in Fe-Mn9, Fe-Mn9-B und Fe-Mn9-C Legierungen mit 9 Gew.-% Mangan und 0,003 Gew.-% Bor bzw. 0,1 Gew.-% Kohlenstoff. Sie stellte in der Variante Fe-Mn9 eine Anreicherung an Mangan entlang der ehemaligen Austenitkorgrenzen fest, die sich bereits bei 450 °C nach einer Minute deutlich nachweisen lies und in Bild 2.15 zu sehen ist. Das Mangan verteilt sich im abgeschreckten Zustand homogen, während Bor und Kohlenstoff bereits eine Anreicherung aufweisen. Mit zunehmender Anlassdauer wird das Bor von den Korngrenzen verdrängt. Die Proben mit der erhöhten Mangananreicherung nach dem Anlassen weisen im Kerbschlagbiegeversuch eine Versprödung auf, die durch interkristallines Bruchverhalten gekennzeichnet ist.

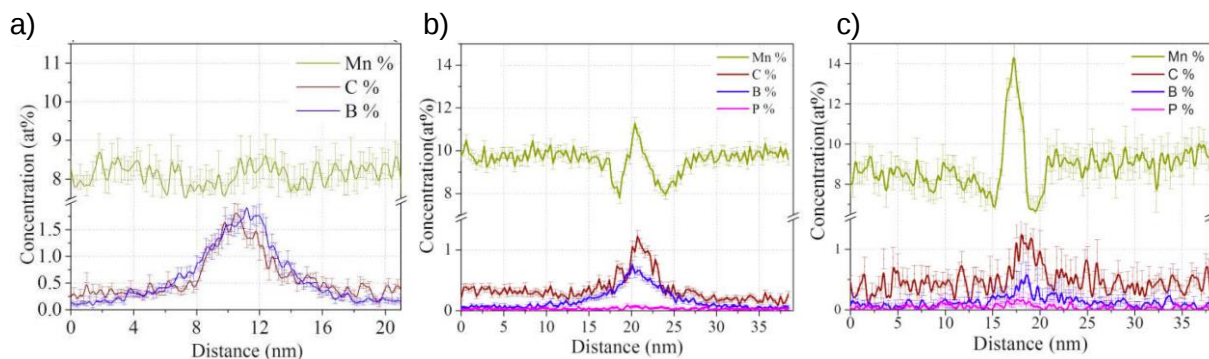


Bild 2.15: Ergebnisse aus der Atomsondentomographie zur Anreicherung von Legierungselementen in einem ehemaligen Austenitkorn einer Fe-Mn9-B Legierung, a) abgeschreckter Zustand, b) angelassen bei 450 °C für 10 Minuten und c) angelassen bei 450 °C für 60 Minuten [105].

Im Stahl Fe-Mn9-C wurde bereits im abgeschreckten Zustand eine geringfügige Mn Anreicherung entlang der ehemaligen Austenitkorgrenzen gemessen. Dieser Effekt wurde bei Stählen ohne Kohlenstoffzugabe nicht vorgefunden. Er wird mit der Bildung von Mn-C Clustern begründet, die Mn bereits während der Homogenisierungsbehandlung bei 1100 °C an die Grenzflächen gelangen lassen oder sich während des Abschreckens bilden [105].

In den kohlenstoffarmen Varianten Fe-Mn9 und Fe-Mn9-B wurde ein geringfügiger Härteanstieg nach dem Anlassen bei 600 °C und 450 °C beobachtet. Dieser Effekt wurde von Nasim [103] durch die Ausbildung von MnN begründet. Kuzmina [105] begründet diesen Effekt durch die Anreicherung von Mn entlang von Versetzungen.

2.6 Einfluss weiterer Legierungselemente

2.6.1 Bor

Bor ist aufgrund seiner positiven Wirkung auf die Einhärbarkeit ein interessantes Legierungselement für verschiedene Stahlgüten [106]. Die Wirksamkeit von Bor für die Verbesserung der Ein- und Durchhärbarkeit in un- und niedriglegierten Stählen wird bereits bei geringen Mengen bis 100 ppm erzielt [6]. Die Voraussetzung dafür ist das Vorliegen des Bors im gelösten Zustand [107]. Die Löslichkeit von Bor im binären Fe-B System erstreckt sich über einen Streubereich, der mit zunehmender Temperatur größer wird. In Bild 2.16 ist der Löslichkeitsbereich des Bors im Eisen dargestellt [106]. Bei 1000 °C liegt dieser zwischen 16 und 33 ppm.

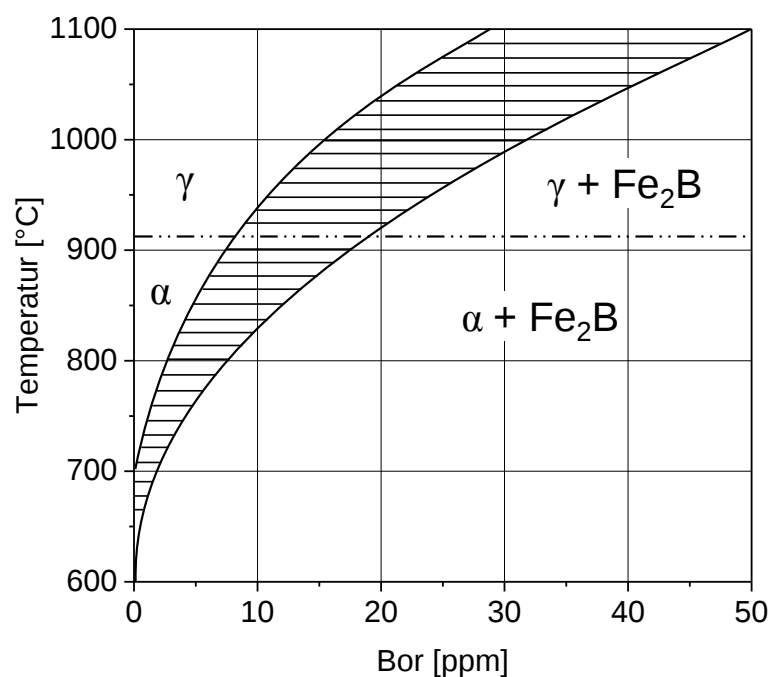


Bild 2.16: Eisen-Bor-System bis zu einem Borgehalt von 50 ppm [106].

In der Literatur wird sowohl eine interstitielle als auch eine substitutionelle Einlagerung des Bors im Eisengitter diskutiert. Goldhoff und Spretnak [108] stellten mithilfe von Röntgenbeugungsmessungen fest, dass der Gitterparameter von kfz-Eisen bei Anwesenheit von Bor verringert wird. Daraus schlossen sie eine substitutionelle Einlagerung der Boratome im austenitischen Gitter. Jedoch wird nicht ausgeschlossen, dass eine geringe Menge an Boratomen interstitiell gelöst vorliegen kann.

Die Hypothese der interstitiellen Lösung des Bors im Austenitgitter wird von Wang et al. und McBride et al. [109, 110] geteilt. Sie schließen aufgrund eines Vergleiches der Diffusionskoeffizienten von Bor, Kohlenstoff und Stickstoff bzw. durch theoretische

Betrachtung der Atomradien und der Gitterlücken im Austenit auf die interstitielle Löslichkeit des Bors.

Bor gehört zu den korngrenzenaktiven Elementen und reichert sich entlang der Korngrenzen im Austenit an [105, 108, 111–113]. In Bild 2.17 ist der Segregationskoeffizient β gegenüber der atomaren Löslichkeit x_c^0 dargestellt. Damit senkt es die Korngrenzenenergie [114], wodurch Korngrenzengleiten und Diffusionsvorgänge entlang der Korngrenzen behindert und somit Ausscheidungsvorgänge von beispielsweise $M_{23}C_6$ oder der Sigma-Phase gehemmt werden [107]. Es fehlen damit Keime, die eine diffusionsgesteuerte Phasenumwandlung begünstigen, wodurch es einer Verlagerung der Ferrit- und Perlitbildung zu längeren Abkühl dauern kommt und damit die Einhärbarkeit erhöht wird [106].

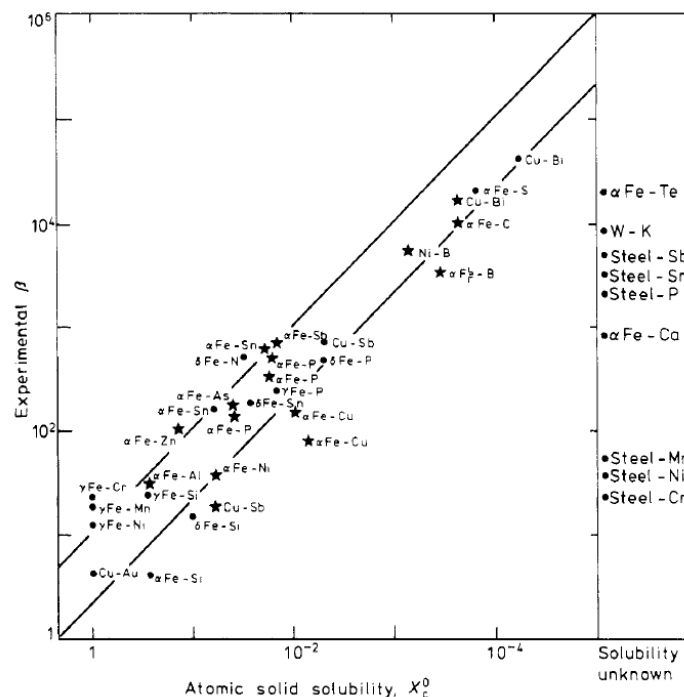


Bild 2.17: Korngrenzenaktivität unterschiedlicher Elemente in Eisen, Kupfer und Nickel [114].

Die einhärbarkeitssteigernde Wirkung von Bor nimmt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab. Diese Beobachtung wird darauf zurückgeführt, dass sich bei erhöhten Kohlenstoffgehalten die Kohlenstoffatome auf den Korngrenzen anlagern. Dadurch wird eine Härtesteigerung hervorrufen, weshalb eine zusätzliche Borzugabe bei Stählen mit mehr als 0,5 % Kohlenstoff „keine härtebarkeitssteigernde Wirkung“ hervorruft. Die umwandlungshemmende Wirkung von Bor bezieht sich vor allem auf die Perlit- und Ferritbildung. Die bainitische Umwandlung hingegen wird kaum beeinflusst [106].

Bor ist in der Lage in kohlenstoffhaltigen Stählen Verbindungen der Form $\text{Fe}_2(\text{B,C})$ oder Borkarbide des Typs $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$ oder B_4C zu bilden. Jedoch konnten bei Stählen mit Kohlenstoffgehalten zwischen 0,05 und 0,25 Gew.-% keine Borkarbide vorgefunden werden [106].

Bor hat eine starke Affinität zu Stickstoff und geht eine Verbindung zu Bornitrid ein, welches eine Temperaturstabilität bis zu 1600 °C aufweist [106]. Da es eine stärkere Affinität zu Stickstoff hat als Vanadium, Aluminium oder Silizium, sollte Bor mit einem stärkeren Nitridbildner wie Ti oder Zr zulegiert werden, um die einhärtersteigende Wirkung nutzen zu können. Dabei sollte das Verhältnis Ti zu N oberhalb der stöchiometrischen Zusammensetzung von 3,4 zu 1 betragen, wobei die Gehalte möglichst gering zu halten sind [115].

Beobachtungen von Treppschuh [107] zeigen, dass bei Stählen mit gelöstem Bor die Temperatur, ab der das Kornwachstum beginnt, herabgesetzt wird. Der Effekt des Kornwachstums findet bereits bei geringen Borgehalten unter 30 ppm statt. Marin [116] hatte ebenfalls eine Vergrößerung seiner Stähle durch Borzugabe festgestellt, jedoch hatte er diese Wirkung nur bei ungeschütztem Bor, welches zur Ausscheidung gebracht wurde, beobachtet. Haga et al. [111] wiederum beobachteten in ihren Untersuchungen eine Hemmung des Kornwachstums durch gelöstes Bor, was sie auf den „solute-drag effect“ zurückführten. Tsuji et al. [117] haben in ihren Untersuchungen an borlegierten und borfreien IF Stählen in Abhängigkeit der Prozessführung sowohl eine kornvergrößernde Wirkung als auch eine kornverkleinernde Wirkung des Bors festgestellt. Somit existieren in der Literatur unterschiedliche Aussagen zur Wirkung des Bors auf das Kornwachstum, was unter Umständen auf die unterschiedlichen Prozessführungen zurückgeführt werden kann.

Ein weiterer Einfluss von Bor ist die Reduktion der Warmfestigkeit, ähnlich wie sie bei anderen interstitiellen Legierungselementen wie beispielsweise Kohlenstoff beobachtet wird [118].

Bei Untersuchungen an Schmelzen mit unterschiedlichen Gehalten an gelöstem sowie abgebundenem Bor konnte der Effekt festgestellt werden, dass durch Bor sowohl die Härtebarkeit als auch gleichzeitig die Zähigkeit gesteigert werden kann [107]. Die allgemeine Aussage, dass Bor zur Abnahme der Zähigkeit führt, konnte durch Treppschuh und Randak [107] widerlegt werden. Bei Untersuchungen an Einsatzstählen konnten sie nach Zugabe von Bor eine deutliche Verbesserung der Zähigkeit beobachten. Die zähigkeitssteigernde Wirkung von Bor wird auf die Ausbildung von Bornitrid zurückgeführt [106].

2.6.2 Titan

Titan gehört zu den Mikrolegierungselementen und wird in der Werkstoffanwendung genutzt, um die Temperatur der Grobkornbildung zu erhöhen und damit ein feines Korn einzustellen [119]. Die Wirkung basiert auf der hohen Affinität zu Stickstoff und der geringen Löslichkeit im Austenit. Dadurch neigt Titan zur Ausscheidung von Ti-Carbonitriden, die bei entsprechender Ausscheidungsgröße das Kornwachstum behindern. Dabei ist das Verhältnis von Titan und Stickstoff entscheidend, um entsprechend feine Ti-Carbonitride zu bilden [120]. Andernfalls bilden sich grobe Ti-Partikel, die eine Mischkornbildung begünstigen [121]. Die Affinität des Titans zu Stickstoff ist höher als die von Bor und Aluminium, was in Bild 2.18 gezeigt ist. Liegt das Ti-N-Verhältnis oberhalb des stöchiometrischen Verhältnisses von 3,4 zu 1 wird der Stickstoff komplett abgebunden, sodass Bor gelöst vorliegt und keine Verbindung mit Stickstoff eingeht [115].

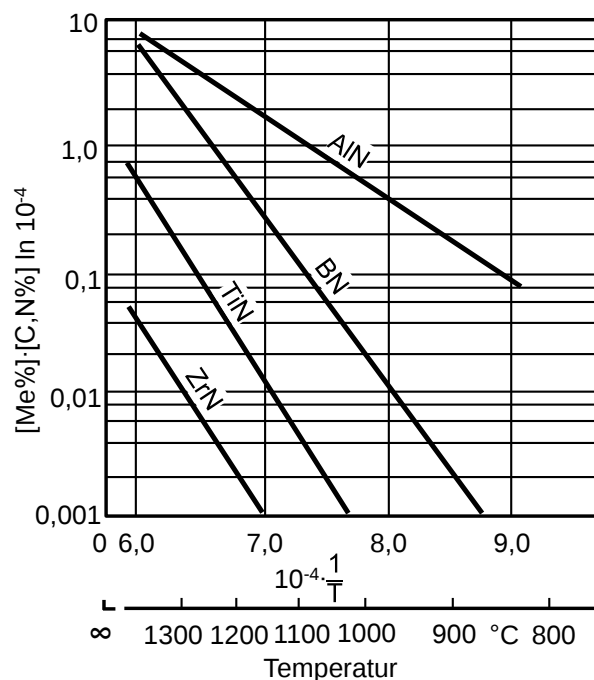


Bild 2.18: Stabilität von Nitriden im Austenit [115].

2.6.3 Molybdän

Molybdän gehört zu den Legierungselementen, die das ferritische Phasengebiet stabilisieren [94]. Es wird häufig dazu eingesetzt die ferritische und perlitische Phasenumwandlung zu verzögern [6]. Molybdän reduziert die Aktivität des Kohlenstoffs [122], indem es Kohlenstoff an sich bindet. Dadurch wird die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs in der Umgebung von Molybdänatomen reduziert [123]. Beim Wachstum eines Ferritkorns wird unter Anwesenheit von Mo-Atomen der lokale Kohlenstoffgehalt vor der Ausbreitungsfront

erhöht, was zum einen die Aktivität und damit die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs weiter senkt und zum anderen die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Ferritkorns bremst [123]. Als weiteren Effekt besitzt Molybdän die Eigenschaft sich entlang der Austenitkorngrenzen anzureichern und an diesen Stellen Karbide zu bilden, womit mögliche Keimbildungsstellen für die Bildung von bainitischem Ferrit belegt werden. Dieses Verhalten begünstigt eine unvollständige Bainitumwandlung [124].

Molybdän gehört zu den Karbidbildnern und wird häufig dafür eingesetzt die Festigkeit durch Ausscheidungshärtung zu erhöhen [6]. Es können dabei unterschiedliche Karbide mit den Zusammensetzungen M_3C , $M_{23}C_6$, M_6C und M_2C entstehen [125]. Der Anteil des Molybdäns innerhalb der Karbide nimmt dabei der Reihenfolge nach zu. Außerdem erweist sich Molybdän als wirkungsvoll die Anlasssprödigkeit der Stähle zu reduzieren [6].

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Werkstoff

Die untersuchten Stähle wurden im Labormaßstab in einem 2 kHz Vakuuminduktionsofen erschmolzen und zu einem 80 kg Block abgegossen. Die Stähle werden als **luft**härtende und **duk**tile Schmiedestähle bezeichnet und somit mit der Kurzform LHD benannt. Die verschiedenen Legierungsvariationen werden mit einer laufenden Nummer versehen. Der Versuchsablauf der Herstellung der Laborschmelzen ist nachfolgend am Beispiel des Stahls LHD-11 stichpunktartig dargestellt:

- Einsetzen des ARMCO-Eisens und nicht sauerstoffaffiner Elemente
- Vakuum ziehen (0,008 Torr bzw. 0,0093 mbar)
- Kessel mit 100 % Argon fluten
- Aufschmelzen des Materials
- Vakuumdesoxidation nach Verflüssigung des Materials (Desoxidationsdauer 40 min)
- Kessel fluten mit Gasgemisch (90 % Argon, 10 % Stickstoff)
- Zulegieren von Si, Mn, P, S, Cr, B
- Zulegieren von FeMnN
- Zulegieren von Al und Ti
- Ziehen einer Lollieprobe (für die spätere chemische Analyse)
- Abguss bei 1575 °C unter Argonatmosphäre in eine geschlichtete Kokille

Die Gussblöcke mit den Abmessungen 140 x 140 x 535 mm wurden schrittweise auf 1200 °C aufgeheizt und für 3 Stunden homogenisiert. Im Anschluss wurden die Blöcke auf einen Querschnitt von 60x60 mm warmumgeformt. Dieser Schritt erfolgte stufenweise, da das Material bei Unterschreiten von 900 °C erneut zum Aufheizen in den Ofen gelegt wurde. Nach dem letzten Umformschritt wurden die Stangen an ruhender Luft bis Raumtemperatur abgekühlt. Der sich nach diesem Abkühlprozess eingestellte Zustand wurde als „Ausgangszustand“ bezeichnet, welcher in der vorliegenden Arbeit vorzufinden ist und als Grundlage für anschließende Wärmebehandlungen diente.

Die Pilotschmelze LHD-P2 wurde als Gussblock mit 2,8 t Blockgewicht im industriellen Maßstab erstellt. Dieser wurde in einer Freiformschmiede auf einen Querschnitt von 230 x 230 mm vorgeblockt und anschließend in einem Warmwalzwerk zu Stabstahl mit einem Durchmesser von 23 mm gewalzt. Nach dem Walzen sind die Stangen an ruhender Luft abgekühlt. Der sich dabei eingestellte Zustand wurde als Ausgangszustand für anschließende Untersuchungen genommen. Die chemische Zusammensetzung aller erzeugten und analysierten Stähle wird in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Stähle, Massengehalt in %.

	C*	Si	Mn	P	S*	Cu	Al	Cr	Mo	Ni	V	Ti	B	N**	O**
LHD-1	0,10	0,15	3,02	0,01	0,01	0,10	0,022	0,10	0,02	0,10	<0,01	<0,003	<0,0005	0,0113	0,0007
LHD-2	0,32	0,16	3,00	0,01	0,01	0,09	0,026	0,10	0,02	0,10	<0,01	<0,003	<0,0005	0,0103	0,0007
LHD-3	0,21	0,16	6,55	0,01	0,01	0,10	0,025	0,10	0,02	0,11	<0,01	<0,003	<0,0005	0,0094	0,0005
LHD-4	0,22	1,04	6,49	0,01	0,01	0,10	0,020	0,10	0,01	0,10	<0,01	<0,003	<0,0005	0,0092	0,0006
LHD-5	0,11	0,15	9,94	0,01	0,01	0,10	0,021	0,11	0,02	0,10	<0,01	<0,003	<0,0005	0,0107	0,0003
LHD-6	0,31	0,15	9,85	0,01	0,01	0,10	0,020	0,11	0,01	0,10	<0,01	<0,003	<0,0005	0,0101	0,0003
LHD-7	0,21	0,15	4,50	0,01	0,01	0,11	0,028	0,11	0,03	0,11	<0,01	<0,005	<0,0005	0,0097	0,0004
LHD-8	0,07	0,15	6,50	0,01	0,01	0,12	0,025	0,13	0,02	0,10	<0,01	<0,003	<0,0005	0,0109	0,0006
LHD-9	0,21	0,51	4,00	0,01	0,01	0,11	0,026	0,11	0,02	0,10	<0,01	<0,003	<0,0005	0,0077	0,0009
LHD-10	0,20	0,51	4,00	0,01	0,01	0,11	0,024	0,12	0,22	0,10	<0,01	<0,003	<0,0005	0,0075	0,0012
LHD-11	0,21	0,52	4,03	0,01	0,01	0,11	0,026	0,11	0,02	0,08	<0,01	0,033	0,0029	0,0082	0,0010
LHD-12	0,21	1,49	2,96	0,01	0,01	0,11	0,028	0,11	0,21	0,10	<0,01	0,034	0,0029	0,0088	0,0010
LHD-P2	0,18	0,50	3,85	0,01	0,01	0,11	0,027	0,09	0,01	0,11	<0,01	0,046	0,0058	0,0078	0,0008

Die chemische Analyse wurde mittels Funkenspektrometrie ermittelt

*) Leco-Verbrennungsanalyse

**) Trägergasverfahren

3.2 Umwandlungsverhalten und Warmfließkurven

Die kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramme (ZTU-Diagramme) wurden am Dilatometer des Typs DIL-805A/D der Firma Bähr, welches in Bild 3.1 schematisch dargestellt ist, gemessen. Es wurden Flachproben der Abmessung 7 x 4 x 1,2 mm benutzt. Die Proben wurden mit 200 K/min auf 950 °C Austenitisiertemperatur (T_A) erhitzt, 5 Minuten (t_A) gehalten und mit verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten exponentiell bis Raumtemperatur abgekühlt. Die angegebenen Härtewerte wurden mittels HV10 bestimmt. Vor der Aufnahme der ZTU-Diagramme wurden die Umwandlungstemperaturen A_{c1} und A_{c3} gemessen. Dazu wurden die Proben gleichgewichtsnah mit 3 K/min erwärmt. Ergänzend wurden die Gleichgewichtstemperaturen A_{e1} und A_{e3} mittels Thermo-Calc (Datenbank TCFE7) berechnet.

Die Umform-Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramme (UZTU-Diagramme) wurden am gleichen Dilatometer, jedoch unter Verwendung von zylindrischen Proben mit der Abmessung Ø5 mm x 10 mm, ermittelt. Der durchgeführte Prozessablauf ist in Bild 3.2 gezeigt und entspricht einer industriellen Prozessroute.

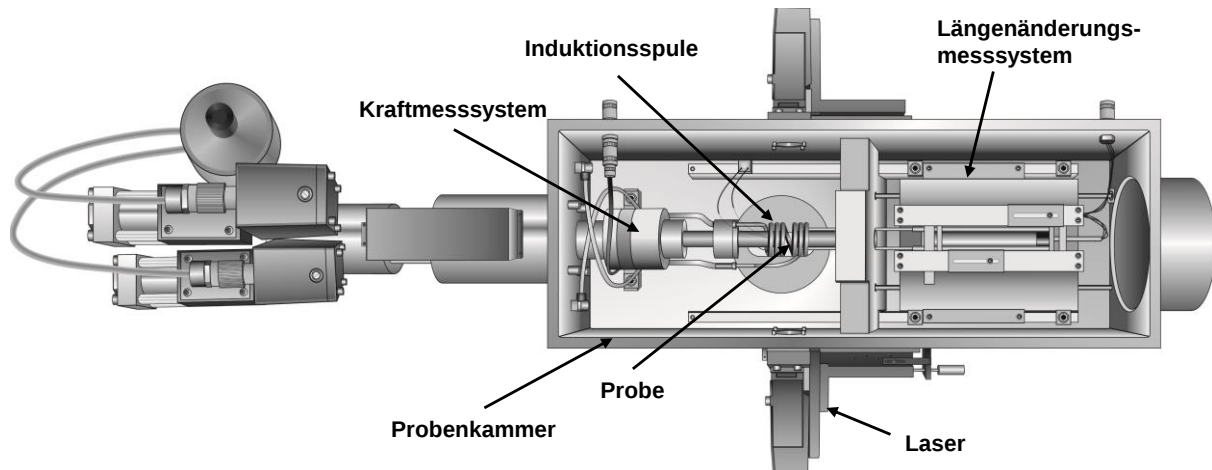


Bild 3.1: Schematische Darstellung des verwendeten Umformdilatometers.

Die Warmfließkurven wurden am gleichen Umformdilatometer, dargestellt in Bild 3.1, aufgenommen. Die Prozessroute ist in Bild 3.2 gezeigt. Als Probengeometrie wurde eine Vollzylinderprobe mit 5 mm Durchmesser und 9 mm Länge gewählt. Die Probe wurde auf 1250 °C erhitzt und für 5 Minuten gehalten. Im Anschluss wurde auf die Umformtemperatur abgekühlt, 3 s für einen Temperatúrausgleich gehalten und mit der Umformgeschwindigkeit 1 s^{-1} gestaucht.

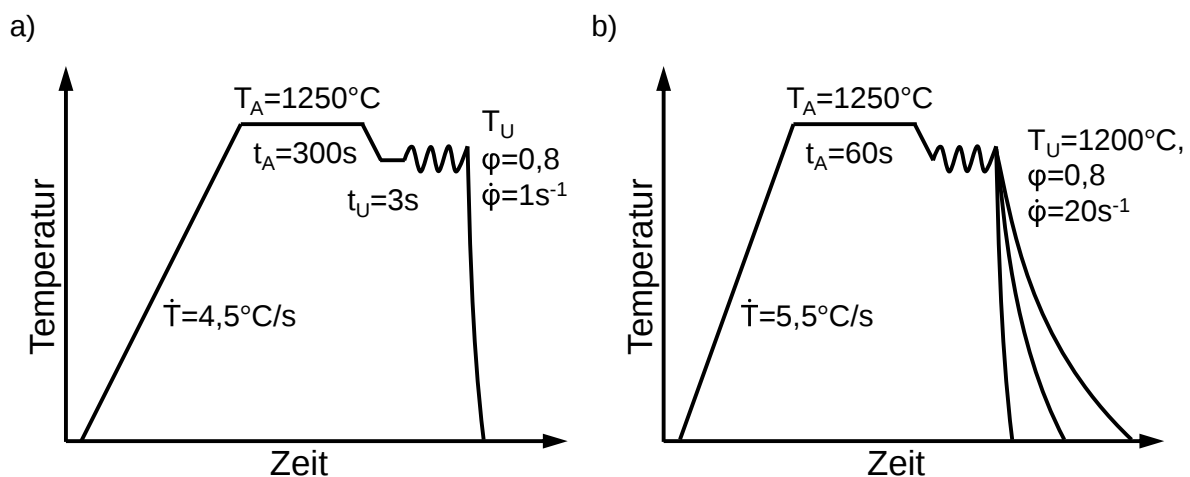


Bild 3.2: Prozessablauf bei der Ermittlung der a) Warmfließkurven und der b) UZTU-Diagramme.

3.3 Mikrostrukturanalyse

3.3.1 Lichtoptische Mikroskopie - LOM

Die lichtoptische Mikroskopie (LOM) dient zur Darstellung der Übersicht des Gefüges. Größere Phasenunterschiede lassen sich damit gut identifizieren und quantitativ analysieren. Aus diesem Grund werden die Phasenanteile aus den in der Arbeit gezeigten ZTU-

Diagrammen mittels LOM erfasst und bestimmt. Die detailliertere Betrachtung einzelner Bereiche der Mikrostruktur wird mit dem Rasterelektronenmikroskop vorgenommen.

3.3.2 Rasterelektronenmikroskopie - REM

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) erlaubt die Auflösung feiner Oberflächenstrukturen in Nanometergrößenordnung. Das verwendete Mikroskop ist das Sigma der Firma Zeiss mit einem Feldemitter als Elektronenquelle. Die Analyse der Mikrostruktur erfolgte mittels InLens Detektor, der sowohl Sekundär- als auch Rückstreuелеktronen einfangen kann und mit einem geringen Arbeitsabstand sehr hochaufgelöste Bilder erstellen kann. Die Bruchflächenaufnahmen wurden mittels Sekundärelektronen aufgenommen, die aufgrund ihrer Emission aus den äußeren Atomlagen der Bruchfläche die Oberflächenkonturen sehr gut wiedergeben.

3.3.3 Elektronenstrahlmikroanalyse - ESMA

Die Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) dient der quantitativen Bestimmung von Elementen in einer Probe. Dafür wird die Probenoberfläche mit einem Elektronenstrahl bestrahlt. Nach dem Bohr'schen-Atommodell schlägt ein freies energiereiches Elektron ein gebundenes Elektron aus einer inneren Schale eines Atoms in der Probe heraus. An den frei gewordenen Platz rückt dann ein Elektron aus einer äußeren Schale. Da die Elektronen auf den äußeren Schalen höhere Energien aufweisen, wird die Differenz der Energie bei ihrem Wechsel auf eine weiter innen gelegene Schale in Form von Röntgenstrahlen abgegeben. Diese Energiedifferenz ist elementspezifisch und wird deshalb „charakteristische Röntgenstrahlung“ genannt [126, 127].

Die Elementanalyse kann mittels wellenlängendispersiver oder energiedispersiver Röntgenspektroskopie erfolgen. Das Signal der charakteristischen Röntgenlinien ist proportional zum Anteil des jeweiligen Elements, weshalb die Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung durch den Vergleich mit bekannten Standards möglich ist.

Die Elektronenstrahlmikroanalyse ist entweder durch zusätzliche Detektoren in regulären Elektronenmikroskopen (REM oder TEM) integriert oder findet in sogenannten Elektronenstrahlmikrosonden statt. Diese separaten Mikrosonden sind speziell für die Elementanalyse ausgestattete Rasterelektronenmikroskope, die auf einen höheren Probenstrom optimiert sind. Dies ermöglicht ein stärkeres Röntgensignal, wodurch die Analyse verbessert wird.

Die ESMA-Untersuchungen zu den Ergebnissen aus Kapitel 4.2 wurden an einer FEG-Mikrosonde am Gerätetyp CAMEBAX SX 50 am Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie (GFE) in Aachen durchgeführt. Die in Kapitel 4.3.3 gezeigten Kohlenstoffinhomogenitäten wurden mit der Field Emission Elektronenstrahlmikrosonde JEOL JXA-8530F ebenfalls am GFE in Aachen durchgeführt.

3.3.4 Röntgendiffraktometrie - XRD

Für diese Methode der mikrostrukturellen Untersuchung wird Röntgenstrahlung verwendet. Hierbei werden die Eindringfähigkeit der Röntgenstrahlen ins Material sowie die Wechselwirkungen dieser Strahlen mit dem Kristall ausgenutzt. Die Röntgenstrahlen werden im Kristall gebeugt, was mittels der Bragg-Gleichung beschrieben werden kann [128].

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Gleichung 3

Hierbei steht d für den Netzebenenabstand, θ (Glanzwinkel) für den Einfallswinkel und Reflektionswinkel der Röntgenstrahlen, n für die Ordnung der Beugung und λ für die Wellenlänge. Beugung und Interferenzerscheinungen entsprechend der Bragg-Gleichung treten dann auf, wenn die Wellenlänge der Strahlung und die Atomabstände des Gitters, auf die die Wellenlänge trifft, eine ähnliche Größenordnung haben. Wenn der Einfallswinkel der Strahlung und die Wellenlänge bekannt sind, gibt das Beugungsbild Aufschluss über die Struktur des bestrahlten Objektes. Bei Bestrahlung mit weißer Röntgenstrahlung (Bremsstrahlung) entstehen Interferenzen bei den Wellenlängen, für die die Bragg-Bedingung an den Netzebenenscharen erfüllt ist. Die Reflexe, die auf der gleichen Ellipse, Parabel oder Hyperbel liegen, gehören einer gemeinsamen kristallografischen Zone an. Aus der Symmetrie der Reflexe kann auf die Kristallsymmetrie geschlossen werden.

Die röntgenografischen Untersuchungen zur Bestimmung der Kristallstrukturen wurden an einem Omega-2 Theta-Goniometer durchgeführt. Bei dieser Ausführung ist die Röntgeneinheit unbeweglich und es werden die Probe sowie der Detektor um eine Achse mit einer jeweils eigenen konstanten Geschwindigkeit bewegt.

Die gebeugte Strahlung wird vom Detektor aufgenommen, sodass Interferenzen in ein elektrisches Signal umgewandelt und grafisch als Diffraktogramme dargestellt werden können. Die wichtigsten Informationen, die aus den Diffraktogrammen entnommen werden können, sind die maximale Interferenzintensität, der Glanzwinkel (halber Winkel, unter dem die maximale Interferenzintensität detektiert wird), und die Integralintensität (Fläche unter der

Intensitätsverteilung abzüglich der Intensität für die Untergrundstrahlung). Mittels dieser Informationen lassen sich die Phasenzusammensetzung, Gitterparameter, Ausscheidungs- und Versetzungsdichte des analysierten Werkstoffes bestimmen. So können beispielsweise mit der Röntgendiffraktometrie die Gitterkonstante von Ferrit und Austenit sowie deren Phasenanteile bestimmt werden [129].

Die XRD-Messungen zur Bestimmung des Restaustenitanteils wurden am Institut für Metallkunde und Metallphysik (IMM) in Aachen am Gerät Bruker D8 Advance durchgeführt.

3.4 Augerelektronen-Spektroskopie - AES

Die Augerelektronen-Spektroskopie (AES) dient zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung an einer Oberfläche. Die AES zeichnet sich durch eine hohe laterale Auflösung von ~ 100 nm und durch eine hohe Oberflächensensitivität von nur wenigen Atomlagen aus, die es erlaubt, eine sehr fokussierte, orts aufgelöste chemische Analyse durchzuführen. Das Messprinzip basiert auf der Freisetzung und Detektion von Augerelektronen von oberflächennahen, durch einen Elektronenstrahl ionisierten, Atomen. Die Anregung erfolgt mit niederenergetischen Elektronen (einige keV), weil damit bei relativ hoher Strahldichte ein kleiner (20 - 100 nm), fokussierbarer Beschussfleck erreichbar ist, mit dem die hohe laterale Auflösung bei der chemischen Analyse realisiert werden kann.

Der mittels AES untersuchte Werkstoff war der LHD-3 mit einem Mangangehalt von 6,5 Gew.-% und einem Kohlenstoffgehalt von 0,2 Gew.-%. Es wurden drei Proben als Rohling (12 x 12 x 30 mm) im Salzbad bei 1020 °C für 5 Minuten austenitisiert und im Anschluss in Öl abgeschreckt. Nachfolgend wurde eine der Proben im Salzbad bei 400 °C für 15 Minuten (b) und eine zweite Probe bei 400 °C für 60 Minuten (c) angelassen. Eine schematische Darstellung der Wärmebehandlungen ist in Bild 3.3 gezeigt. Aus diesen wärmebehandelten Rohlingen wurden die Prüfkörper für die AES-Untersuchung gefertigt, deren Geometrie in Bild 3.3 gezeigt ist. Vor der Messung wurde die Probe mit flüssigem Stickstoff heruntergekühlt und unter Vakuum gebrochen. Dadurch wurde eine Bruchfläche erzeugt, die rein interkristallines Bruchverhalten aufweist und keine Reaktion mit der Umgebungsatmosphäre haben kann. Somit konnte die chemische Analyse genau an den ehemaligen Austenitkorngrenzen erfolgen. Zunächst wurden Übersichtsspektren anhand eines größeren Bereiches von mindestens 50 Kornflächen erstellt. Aufgrund der Überlagerung von Fe und Mn Signalen wurde an einzelnen Stellen ein Bereich hoher Energieauflösung gewählt. Dadurch lassen sich die Signale, die durch das Mangan erzeugt werden, besser von Eisen trennen und detektieren.

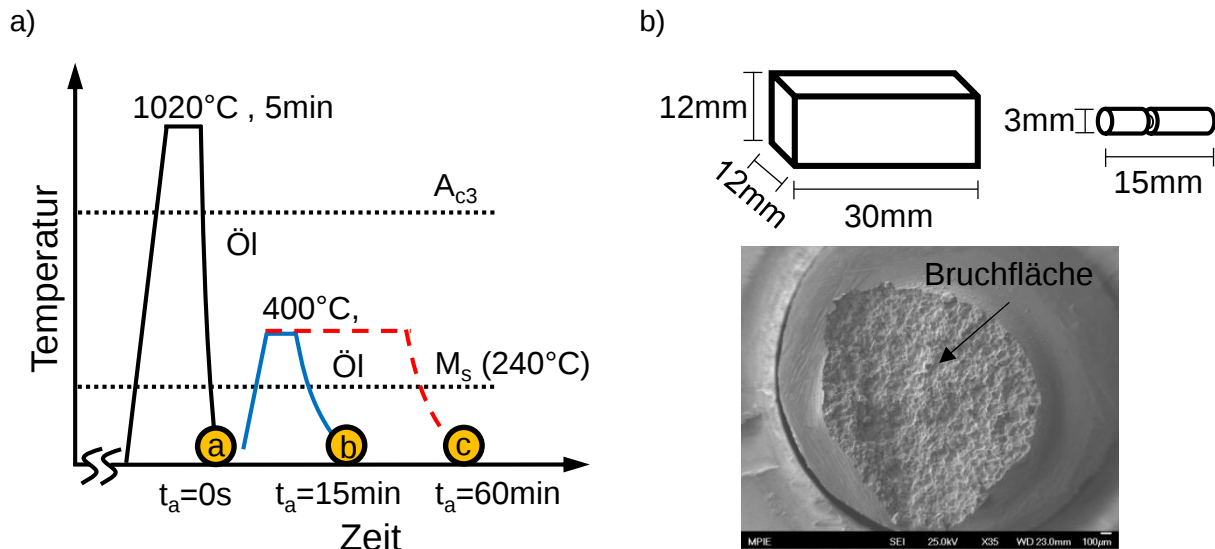


Bild 3.3: a) Wärmebehandlung der mittels AES untersuchten Proben vom Stahl LHD-3 inklusive b) der Probengeometrie der Prüfstücke sowie der Bruchfläche.

3.5 Mechanische Eigenschaften

Zugversuch

Die Zugversuchsproben wurden entsprechend des zur Verfügung stehenden Materials und der entsprechenden Festigkeitsniveaus gewählt. In dem Projekt wurden folgende Geometrien gemäß DIN 50125 verwendet:

- A 30 mit einer Dicke von 3 mm (bei den Stählen LHD-1, -2, -3, -4, -5 und -6)
- B 5x25 M8
- B 6x30 M10
- B 8x40 M12

Die Zugversuche an den ersten Laborschmelzen LHD-1 – LHD-6 wurden mittels Flachzugproben der Geometrie A 30 durchgeführt. Die Flachzugprobengeometrie wurde gewählt, da diese mittels Wasserstahlschneiden hergestellt werden konnte und die Zerspanbarkeit insbesondere der Stähle LHD-3, -4, -5 und -6 aufgrund des hohen Mangangehaltes und des Kohlenstoffgehaltes nicht mit den am IEHK vorhandenen Anlagen möglich war. Die mechanischen Kennwerte der Stähle LHD-7 bis LHD-12 sowie der Pilotschmelze LHD-P2 wurden anhand von Rundzugproben der Geometrie B8x40, B6x30 bzw. B5x25 ermittelt. Die Bestimmung der Kennwerte erfolgte nach DIN EN ISO 6892-1. Es wurden je Zustand 3 Proben geprüft. Die Resultate wurden als Mittelwerte aufgetragen und mit Fehlerbalken, die den Maximum- und Minimumwerten entsprechen, versehen. Für die Ermittlung der mechanischen Kennwerte wurden alle an Laborschmelzen gemachten Wärmebehandlungen an auf Endmaß gefertigten Proben durchgeführt. Die Eigenschaften der

Pilotschmelze wurden an Proben ermittelt, die im Stangenformat mit $\varnothing 23$ mm wärmebehandelt und im Anschluss auf Endmaßgeometrie gebracht wurden.

Kerbschlagbiegeversuch

Die Kerbschlagbiegearbeit wurde anhand von V-Charpy Proben nach der DIN EN 10045 ermittelt. Die Versuche wurden an einem Kerbschlagbiegehammer mit einer maximalen Kerbschlagbiegearbeit von 300 J durchgeführt. Alle Proben wurden aus der Längsrichtung entnommen und bei Raumtemperatur geprüft.

3.6 Wärmeleitfähigkeit

Aufgrund des höheren Legierungsgehaltes und der damit verbundenen Absenkung der Wärmeleitfähigkeit ist die Kenntnis über die Wärmeleitfähigkeitskennwerte bei den hierbei untersuchten Werkstoffkonzepten interessant. Für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wurde der LHD-3 ausgewählt, da dieser Stahl mit einem Mangangehalt von 6,5 Gew.-% im mittleren Bereich der untersuchten Legierungsspanne liegt.

Die Wärmeleitfähigkeit λ setzt sich zusammen aus der Temperaturleitfähigkeit a , der Wärmekapazität c_p und der Dichte ρ , was in Gleichung 4 beschrieben ist:

$$\lambda = a \cdot c_p \cdot \rho \quad \text{Gleichung 4}$$

Die spezifische Wärmekapazität wurde mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt. Das Messprinzip der DSC beruht darauf, dass sowohl die zu messende Probe als auch eine Referenz (meist ein mit Luft gefülltes Pfännchen) derart erwärmt werden, dass beide stets die gleiche Temperatur aufweisen. In Abhängigkeit von der Temperatur wurde die zum Ausgleich von physikalischen Änderungen der Probenmorphologie aufgewendete Leistung gemessen und registriert. Dabei zeigen Vorgänge wie exotherme Reaktionen positive Signale, Schmelzvorgänge, Festkörper-Festkörper-Umwandlungen oder endotherme Reaktionen negative Signale. Aus den zugeführten Wärmen sind bei bekanntem Wärmeinhalt der Referenz die Wärmekapazitäten der Probe berechenbar.

Die Dichte wurde mit einem Helium-Pyknometer bei Raumtemperatur gemessen und beträgt $7,823 \text{ g/cm}^3$. Dieser Wert wurde für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit über die gesamte Temperaturspanne (Raumtemperatur – 1000 °C) herangezogen. Das Messprinzip des Pyknometers beruht dabei auf der Verdrängung eines Gases, in diesem Fall Helium, durch das Volumen einer Probe. Helium eignet sich gut zur genauen Bestimmung des Volumens, da es

aufgrund seines geringen Atomradius in alle Poren der Probe eindringen kann. Ein Helium-Pyknometer besteht im Wesentlichen aus zwei Messkammern mit bekanntem Volumen. In eine der Messkammern kann die Probe, deren Dichte es zu bestimmen gilt, eingelegt werden. Des Weiteren verfügt diese Messkammer über ein Einlassventil, um die Kammer mit Helium zu füllen, und ein Manometer, um den Druck in der Kammer, bzw. anschließend den Gleichgewichtsdruck, zu bestimmen. Die zweite Messkammer ist über ein Absperrventil an die Probenmesskammer angeschlossen. Nach dem Einlegen einer Probe in die oben beschriebene Messkammer wird diese mit Helium befüllt, bis sich ein konstanter Druck einstellt. Daraufhin wird das Einlassventil geschlossen und das Absperrventil geöffnet, worauf es zu einem Druckausgleich kommt. Anhand der bekannten Volumina der Messkammern und der gemessenen Drücke vor und nach dem Druckausgleich kann mithilfe des idealen Gasgesetzes das Volumen der Probe berechnet werden. Wird anschließend die Masse der Probe bestimmt, kann direkt auf die Dichte geschlossen werden.

Die Temperaturleitfähigkeit wurde mit der Laser-Flash-Methode mit dem Apparat Netzsch LFA 427 bestimmt. Hierbei wird eine scheibenförmige Probe auf der Vorderseite mithilfe eines kurzen Laserimpulses aufgeheizt. Auf der Rückseite der Probe wird die Temperatur gemessen. Aufgrund der Wärmeleitfähigkeit des Materials verteilt sich die Wärme, die der Laser in die Probe eingebracht hat, auf das komplette Volumen der Probe, sodass auf der Rückseite ein Temperaturanstieg gemessen werden kann. Der zeitliche Verlauf dieses Temperaturanstieges wird durch die Temperaturleitfähigkeit bestimmt.

4 Ergebnisse

4.1 Mikrostruktur

Die Mikrostruktur bestimmt maßgeblich die Eigenschaften des Werkstoffs, weshalb im folgenden Kapitel die Mikrostruktur der untersuchten Stähle vorgestellt wird. Dabei wurde auf die lichtoptische Mikroskopie sowie die Rasterelektronenmikroskopie zurückgegriffen.

Die Mikrostruktur der untersuchten Laborschmelzen ist in Bild 4.1 bis Bild 4.4 zu sehen. Die gezeigten Gefügebilder der Laborschmelzen stammen aus dem randnahen Bereich des 60x60 mm² Vierkantstabs, der nach der Warmumformung an ruhender Luft abgekühlt wurde. Die Bilder beinhalten Angaben über die vorliegenden Phasenanteile in Vol.-%. Die Anteile des Martensits und Bainits sind aus den lichtoptischen Aufnahmen abgeleitet. Die Anteile des Restaustenits sind mittels Röntgenbeugung (XRD) bestimmt worden. Die roten Rahmen in den jeweiligen LOM-Bildern markieren den Bereich, der im REM mit einer höheren Auflösung untersucht wurde.

Der Stahl LHD-1 hat ein bainitisches Gefüge mit einem Restaustenitanteil von 4 %. Entsprechend des Klassifizierungssystems nach Gerdemann, das in Tabelle 3 gezeigt ist, besteht der Bainit aus einem quasipolygonalen bainitischen Ferrit (P: B-Q) mit einem intragranularen länglichen Martensit, der wiederum geringe Anteile an Restaustenit (S: I-M/A-E) als Zweitphase beinhaltet [123]. Der Stahl LHD-2 weist im Ausgangszustand ein Mischgefüge aus Bainit, Martensit und Restaustenit auf. Der Bainit setzt sich zusammen aus einer bainitischen lanzettenartigen Primärphase (P: B-L) mit intragranularen länglichen Karbiden als Sekundärphase (S: I-C-E) sowie intragranularen länglichen Martensit-Austenit Inseln (S: I-M/A-E). Die größeren Martensitbereiche außerhalb des Bainits können dem Lanzettenmartensit zugeordnet werden.

Tabelle 3: Allgemeine Gefügeklassifizierung nach Gerdemann [123].

Primary phase (P)		Secondary phase (S)		
Crystallographic Structure	Morphology	Location	Crystallographic Structure	Morphology
BCC (Ferrite)	Polygonal	Inter-granular (Boundary)	hex (Carbides)	Round
	Quasi-Polygonal	Intra-granular	bct (Martensite)	Elongated
	Granular		fcc (Austenite)	Lath-like
	Widmanstätten		None	Film-like
	Acicular			Clustered
	Lath-like			

Das Gefüge der Stähle LHD-3 und LHD-4 besteht hauptsächlich aus Lanzettenmartensit, wobei der mit Silizium legierte Stahl LHD-4 deutlich weniger Karbide aufweist. Der vorliegende Restaustenit ist auf den REM-Bildern mit hoher Vergrößerung nicht zu identifizieren, wobei Untersuchungen anderer Autoren gezeigt haben, dass dieser bei Lanzettenmartensit entlang der Lanzettengrenzflächen und Austenitkorgrenzen liegen kann [84]. Der Stahl LHD-5 hat eine sehr feine Lanzettenstruktur, die lichtoptisch unzureichend aufgelöst werden kann und zu einer verschwommenen wirkenden Darstellung führt. Auch im Rasterelektronenmikroskop sind die einzelnen Lanzetten kaum differenzierbar, was anhand von Bild 4.2 d) zu sehen ist. Der Stahl LHD-6 besteht aus kubisch raumzentriertem Martensit, hexagonalem ϵ -Martensit und Restaustenit. In Bild 4.2 e) sind die für ϵ -Martensit typischen parallel ausgerichteten Lanzettenstrukturen sichtbar.

In Bild 4.3 sind die beiden Stähle LHD-7, LHD-8 und LHD-9 gezeigt. Mit 4,5 Gew.-% bzw. 4,0 Gew.-% Mangan bestehen die Stähle LHD-7 und LHD-9 überwiegend aus Lanzettenmartensit mit nur sehr geringen Anteilen an Bainit. Der Stahl LHD-8 mit 6,5 Gew.-% Mangan und einem geringen Kohlenstoffgehalt von 0,07 Gew.-% hat ein rein martensitisches Gefüge, welches eine Lanzettenmorphologie aufweist. Die Martensitstruktur des LHD-8 erscheint gröber als die der anderen Stähle mit höherem Kohlenstoffgehalt. Neben den feinen parallel ausgerichteten Lanzetten sind gehäuft größere Lanzetten zu beobachten. Bei den drei Stählen LHD-7, -8 und -9 wurde mittels XRD Untersuchungen kein Restaustenit gefunden.

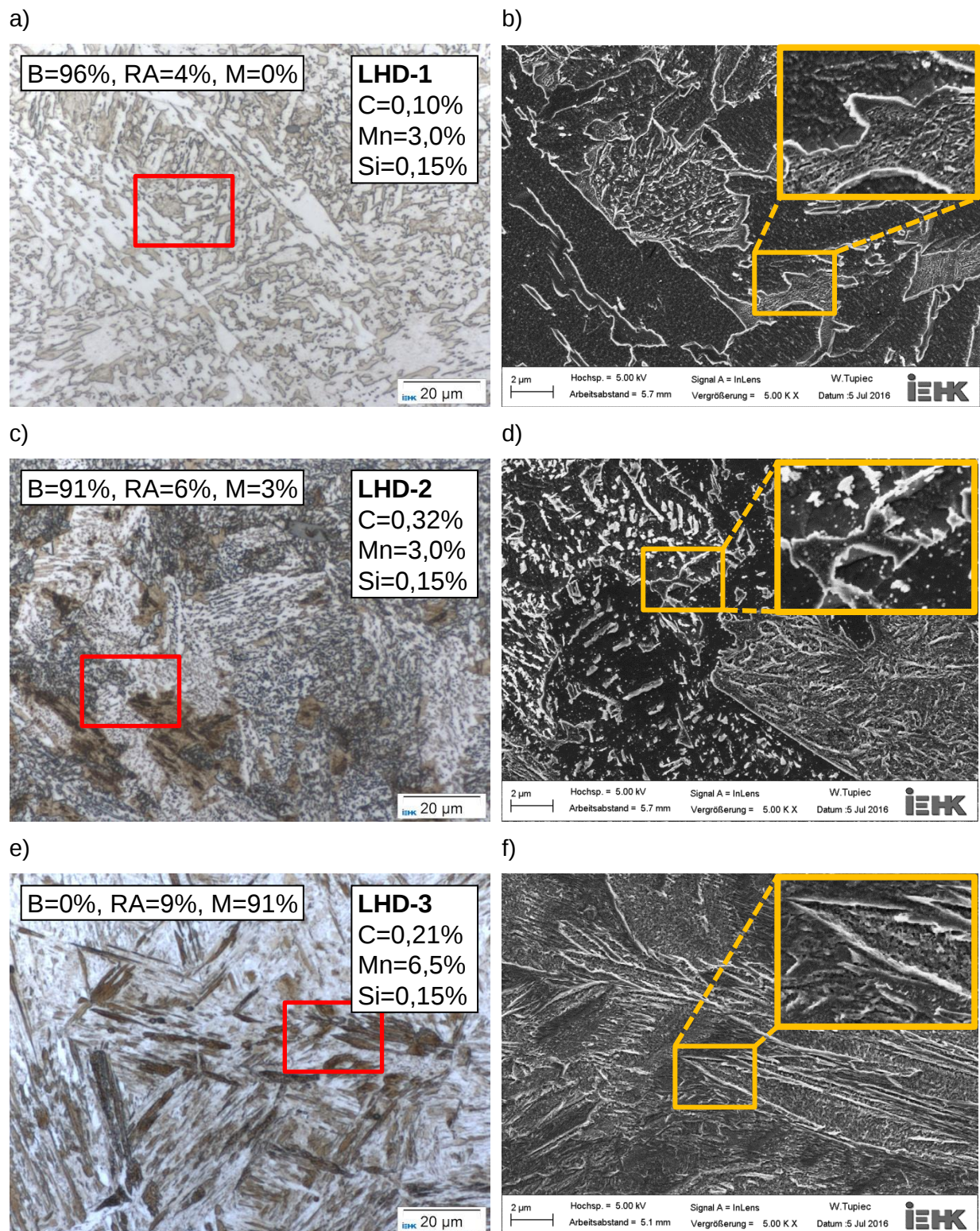


Bild 4.1: Mikrostruktur vom Ausgangszustand der Stähle a) und b) LHD-1, c) und d) LHD-2 sowie e) und f) LHD-3.

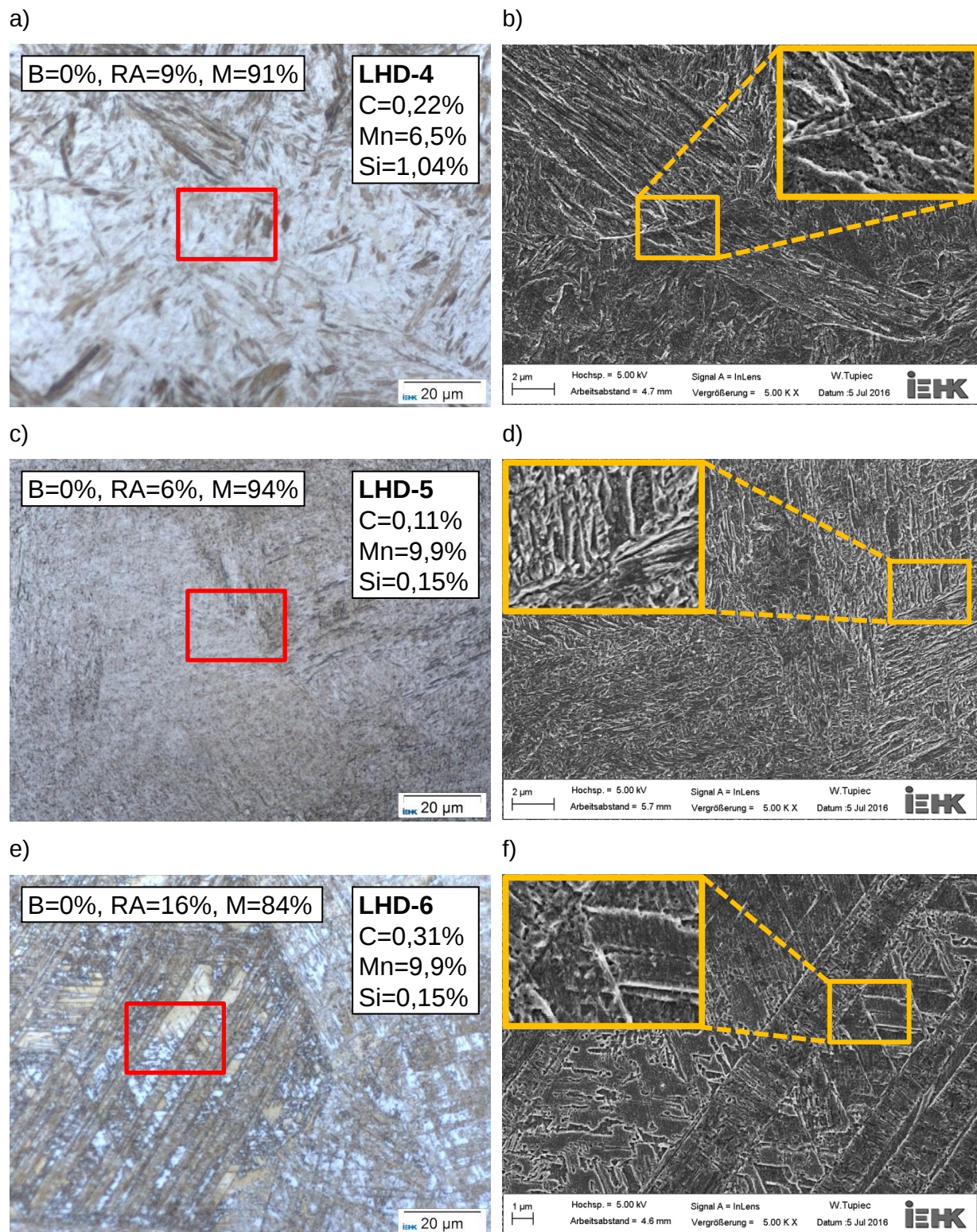


Bild 4.2: Mikrostruktur vom Ausgangszustand der Stähle a) und b) LHD-4, c) und d) LHD-5 sowie e) und f) LHD-6.

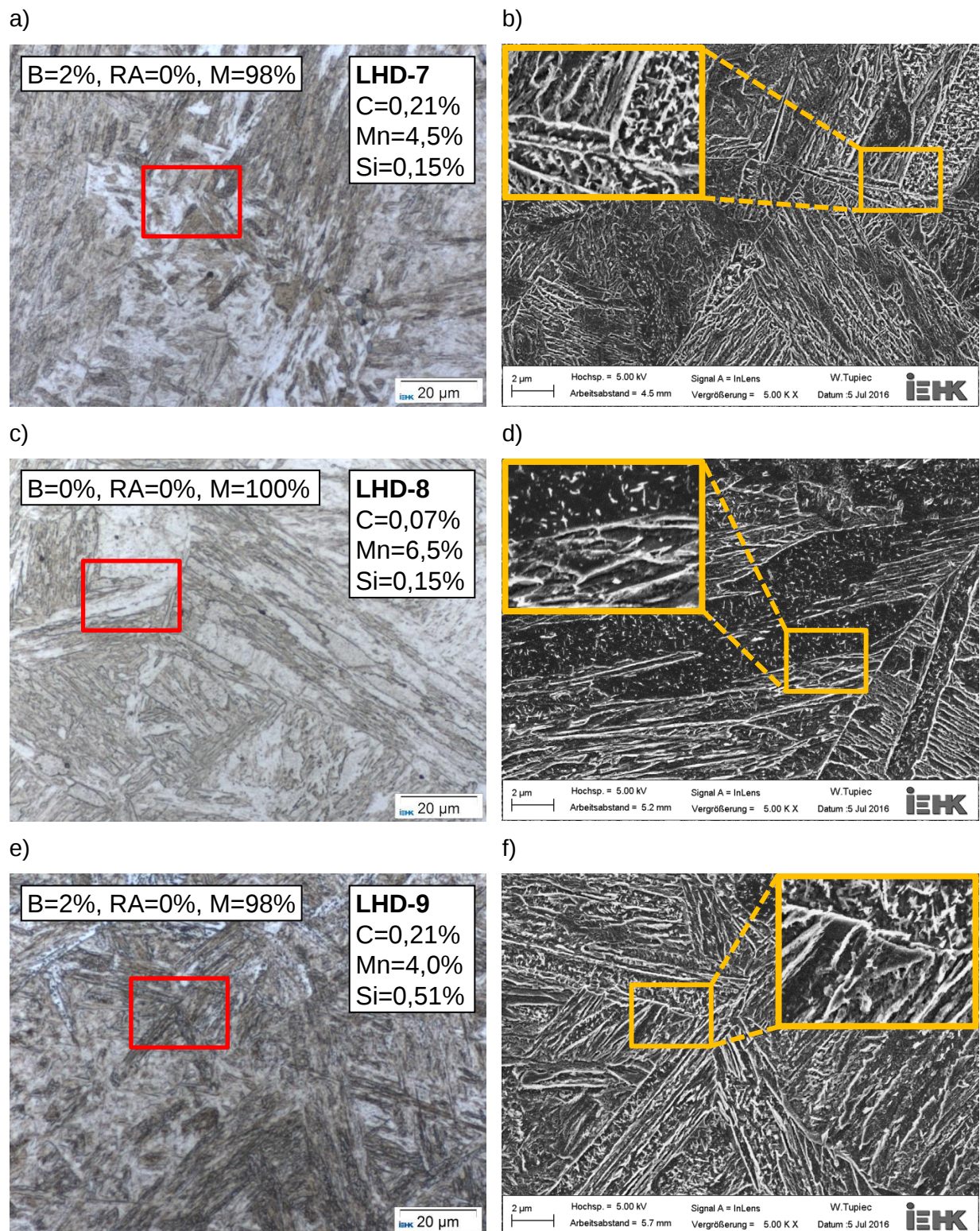


Bild 4.3: Mikrostruktur vom Ausgangszustand der Stähle a) und b) LHD-7, c) und d) LHD-8 sowie e) und f) LHD-9.

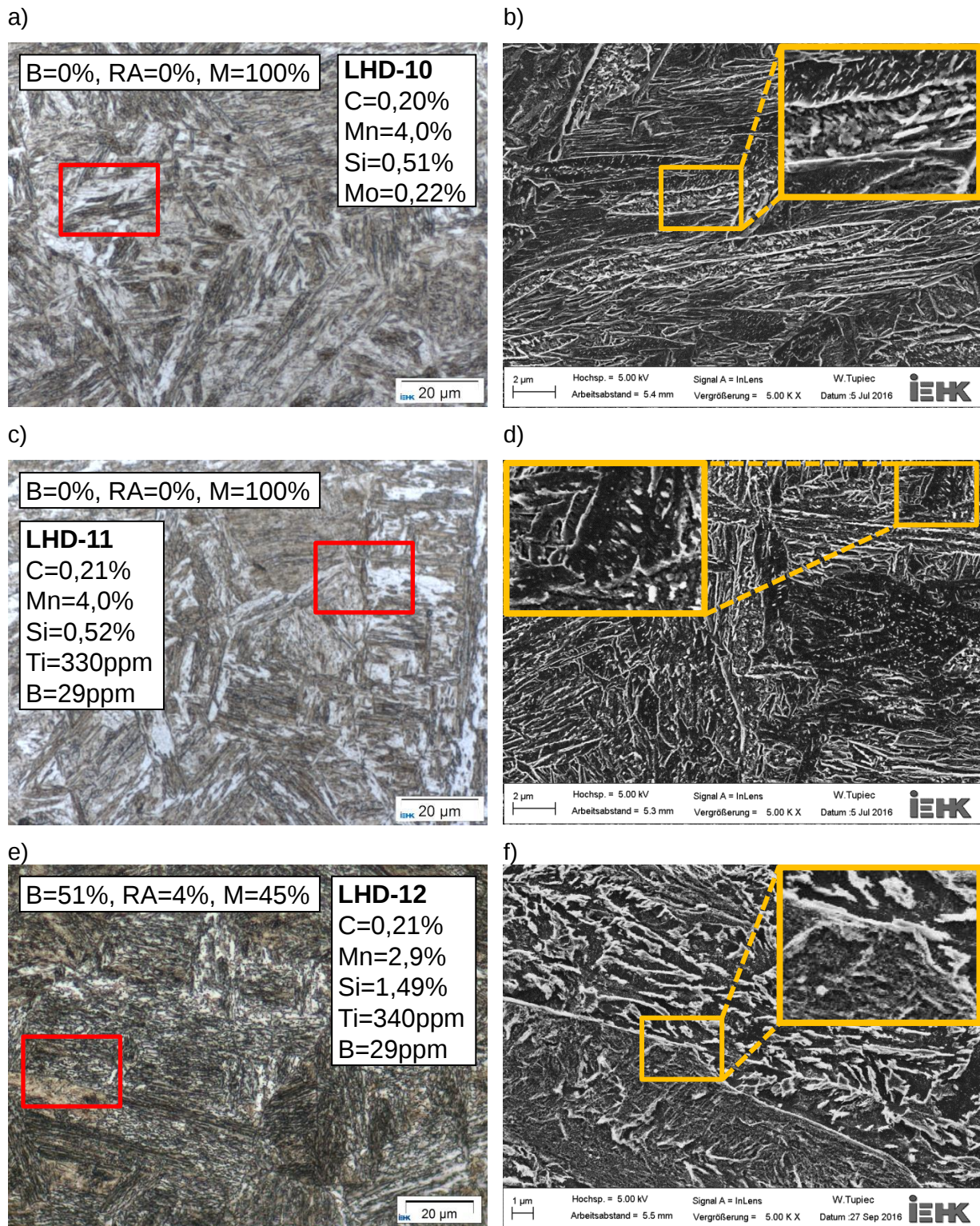


Bild 4.4: Mikrostruktur vom Ausgangszustand der Stähle a) und b) LHD-10, c) und d) LHD-11 sowie e) und f) LHD-12.

Die Mikrostruktur der Stähle LHD-10 und -11 mit 4 Gew.-% Mangan und Zugaben an Molybdän bzw. Titan in Kombination mit Bor sowie des Stahls LHD-12 mit 3 Gew.-% Mangan und Zugabe von Titan, Bor, Molybdän und Silizium ist in Bild 4.4 gezeigt. Die beiden Stähle LHD-10 und LHD-11 haben ein rein martensitisches Gefüge, welches im

Lichtmikroskop sowie im REM vergleichbar erscheint. Der Stahl LHD-12 hingegen hat eine mehrphasige Mikrostruktur bestehend aus Martensit, Bainit und Restaustenit.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Stähle mit mindestens 4 Gew.-% Mangan bei den gegebenen Abmessungen und der vorliegenden Abkühlrate an ruhender Luft ein bis in den Kern martensitisches Gefüge aufweisen. Aufgrund des geringen Kohlenstoffgehaltes liegt mit Ausnahme des Stahls LHD-6 Lanzettenmartensit vor. Beim Stahl LHD-6 liegt zusätzlich noch ε -Martensit vor, dessen Ursache später diskutiert wird.

4.2 Seigerungsverhalten der Stähle in Abhängigkeit vom Mangangehalt

Aufgrund des hohen Legierungsgehaltes der untersuchten Stähle können Bereiche mit Seigerungen entstehen, wodurch die mechanischen Eigenschaften beeinflusst werden können. Seigerungszeilen sind Zonen mit lokal unterschiedlicher Konzentration an Legierungselementen. Diese Bereiche können dementsprechend zu unterschiedlichen Zeiten umwandeln, was in einer inhomogenen Gefügestruktur resultieren könnte. Weiterhin können insbesondere in einem martensitischen Gefüge durch unterschiedliche Kohlenstoffgehalte Härte differenzen vorliegen, die eine nachteilige Wirkung auf die Duktilität und Zähigkeit haben können. Aus diesem Grund wurde die Verteilung der chemischen Zusammensetzung mithilfe von Konzentrationsprofilen aufgenommen.

Für die Analyse des Seigerungsverhaltens wurden Konzentrationsprofile der Elemente Mangan, Kohlenstoff, Silizium und Schwefel an den Stählen LHD-1, -3, -5 und -6 mittels der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) erstellt. Die Profile sind zusammen mit den jeweiligen untersuchten Gefügebereichen in Bild 4.5 gezeigt. Die rote Linie kennzeichnet den Weg, der von dem Elektronenstrahl abgerastert wurde. Bei jedem der untersuchten Werkstoffe schneidet das Konzentrationsprofil mindestens eine Seigerungszeile, sodass die Anreicherungen in den Seigerungszeilen bestimmt werden können.

Der Stahl LHD-1 zeigt außerhalb der Seigerungszeile einen minimalen Mangangehalt von 2,7 Gew.-% und innerhalb der Seigerungszeile einen maximalen Mangangehalt von 3,8 Gew.-%. Bei einem Gehalt von 3 Gew.-% Mangan im Werkstoff beträgt die prozentuale Anreicherung innerhalb der Seigerungszeile 21 %. An den Rändern des geseigerten Bereiches sind einzelne Mangan- und Schwefelpeaks zu sehen, die auf die Anwesenheit von Mangansulfiden (MnS) hindeuten. Der Siliziumanteil verhält sich ähnlich dem Mangan und steigt innerhalb der Seigerungszeile auf einen Maximalwert von 0,19 Gew.-% und damit 19 % über dem Gehalt des Werkstoffes. Der Kohlenstoff weist eine stark schwankende Verteilung auf, welche durch die vorliegende bainitische Struktur hervorgebracht wird. Wenn der

Elektronenstrahl auf eine Martensitinsel trifft, wird ein hoher Kohlenstoffgehalt gemessen. Entlang des bainitischen Ferrits bleibt der Kohlenstoffgehalt bei nahezu null. Im Bereich der geseigten Zone ist ein erhöhter Anteil der martensitischen Inseln vorzufinden, weshalb die Kohlenstoffpeaks sehr nahe beieinanderliegen.

Beim Stahl LHD-3 schwankt der Mangangehalt zwischen 5,7 und 7,0 Gew.-%. Der Durchschnittswert des Mangangehaltes über die gesamte Messstrecke beträgt 6,6 Gew.-%. Das Silizium seigert in den gleichen Bereichen wie Mangan und weist nur geringfügige Schwankungen auf. Der Kohlenstoffgehalt weist an der Stelle von 90 µm einen Anstieg auf mit einem Anteil von 0,9 Gew.-%, was durch eine Restaustenitinsel begründet sein könnte. Abgesehen von den Peaks schwankt der Kohlenstoffgehalt zwischen 0,2 und 0,3 Gew.-%.

Die Stähle LHD-5 und LHD-6 mit jeweils 10 Gew.-% Mangan weisen vergleichbare Manganschwankungen auf. Die Maximalwerte liegen zwischen 11 und 12 Gew.-%. Die Minimalwerte sind bei 8 - 9 Gew.-%. Silizium aber auch Kohlenstoff zeigen eine vergleichbare Anreicherung innerhalb der geseigten Bereiche. Vereinzelte Kohlenstoffpeaks können durch Anwesenheit von Restaustenit begründet werden.

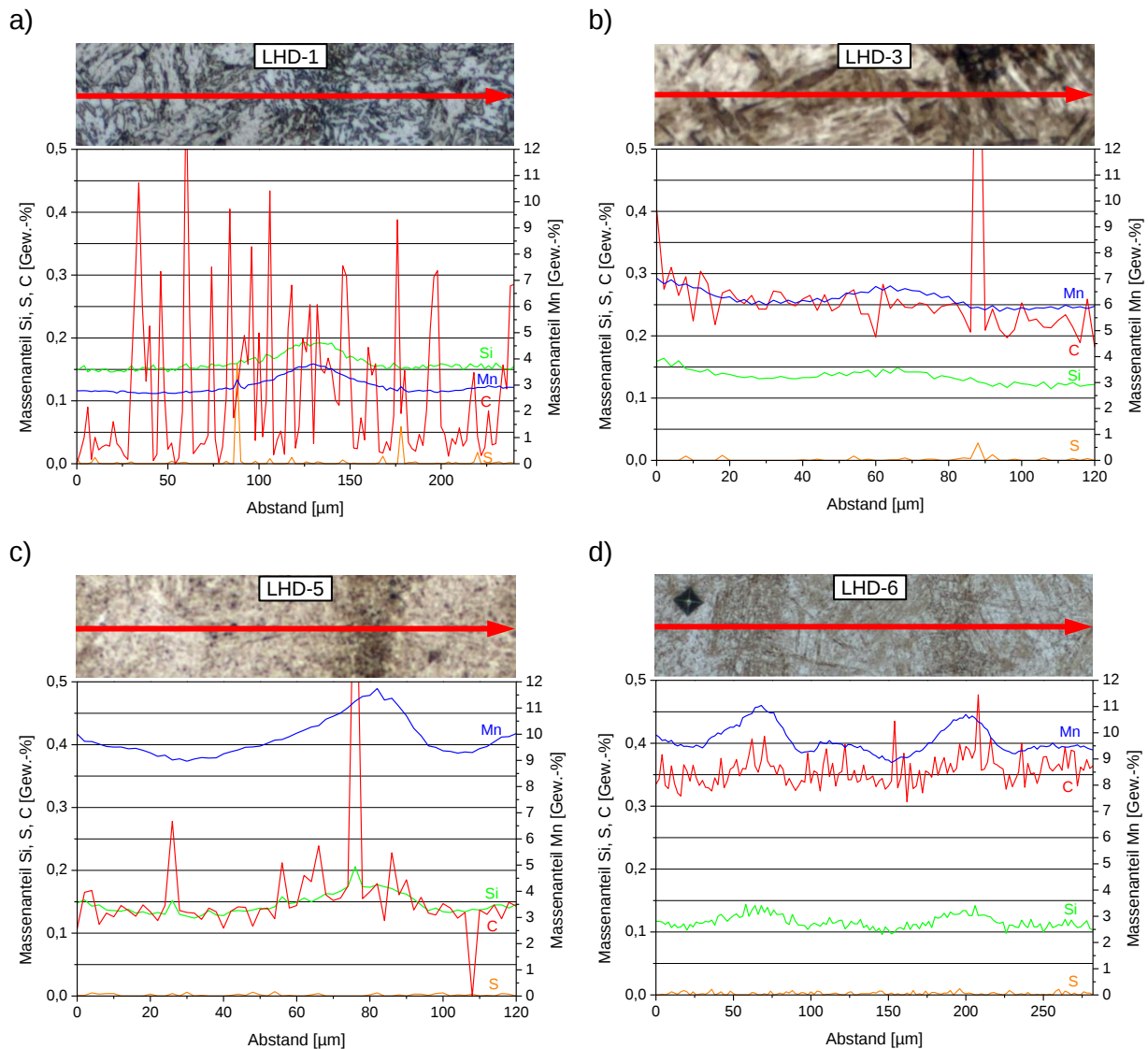


Bild 4.5: Linienprofil der Massenkonzentration durch Seigerungszeilen am Beispiel der Stähle a) LHD-1, b) LHD-3, c) LHD-5 und d) LHD-6 im Ausgangszustand.

4.3 Umwandlungsverhalten

Für die Entwicklung von Stählen, bei denen die Phasenumwandlung zu möglichst langen Abkühlraten verschoben werden soll, ist es notwendig das Umwandlungsverhalten zu bestimmen. Dieses wurde mittels dilatometrischen Messungen durchgeführt. Dabei wurden ZTU-Schaubilder erstellt und untersucht.

4.3.1 Austenitisierungstemperaturen

Vor der Erstellung der ZTU-Schaubilder wurden von jedem Werkstoffkonzept die A_{c1} - und A_{c3} -Temperaturen bestimmt. Diese weisen, insbesondere bei den Varianten mit Mangangehalten ab 6,5 Gew.-%, einen sehr breiten Bereich beim Übergang in das Austenitgebiet auf. So konnte bei den Stählen oberhalb von 6,5 Gew.-% Mangan keine A_{c1} -

Temperatur bestimmt werden. In Bild 4.6 ist dieses Verhalten anhand der Dilatationskurven gezeigt. Beim Werkstoff LHD-6 mit 10 Gew.-% Mangan und 0,3 Gew.-% Kohlenstoff ist keine Umwandlung anhand der Dilatation zu beobachten.

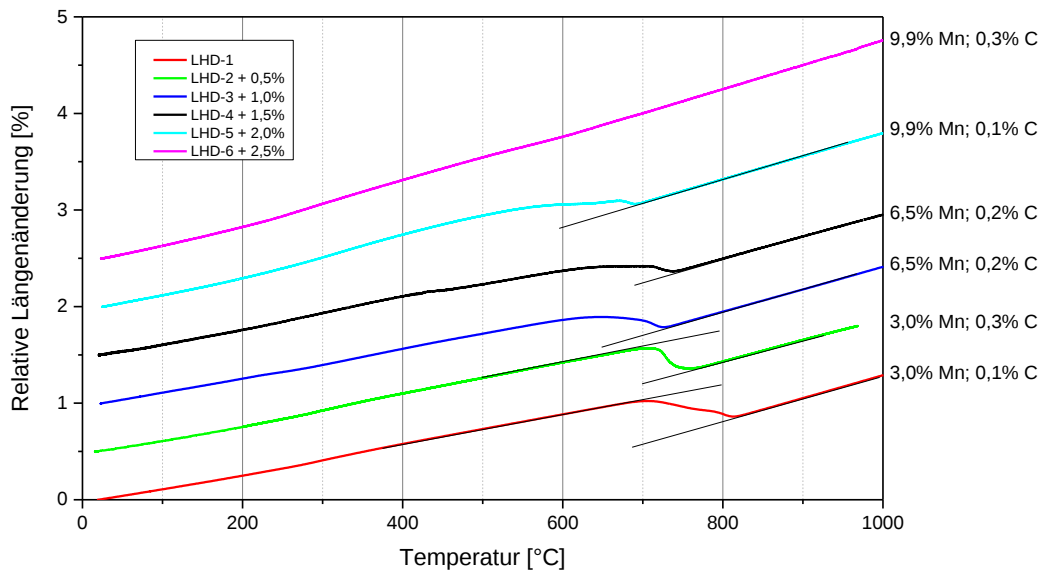


Bild 4.6: Relative Längenänderung der Stähle LHD-1 bis LHD-6 während einer gleichgewichtsnahen Erwärmung mit 3 °C/min.

Ein Vergleich der in Bild 4.6 ermittelten Umwandlungstemperaturen A_{c1} und A_{c3} mit den mittels Thermo-Calc berechneten Gleichgewichtswerten ist in Tabelle 4 zu sehen. Wie zuvor erwähnt konnten anhand der Dilatationskurven nicht alle Umwandlungstemperaturen bestimmt werden. Auch bei den berechneten Gleichgewichtswerten konnten nicht alle Temperaturen angegeben werden, denn wie am Fe-Mn-Phasendiagramm in Bild 2.12 zu sehen ist, verbleibt bereits bei unter 5 Gew.-% Mangan ein Anteil des Austenits bis zu tiefen Temperaturen stabil.

Tabelle 4: Dilatometrisch gemessene Umwandlungstemperaturen A_{c1} und A_{c3} sowie die berechneten Gleichgewichtswerte A_{e1} und A_{e3} der Stähle LHD-1 bis LHD-6.

	A_{c1} (°C)	A_{c3} (°C)	A_{e1} (°C)	A_{e3} (°C)
LHD-1	675	820	579	776
LHD-2	687	774	631	740
LHD-3	*	731	*	690
LHD-4	*	743	*	697
LHD-5	*	697	*	644
LHD-6	*	*	*	635

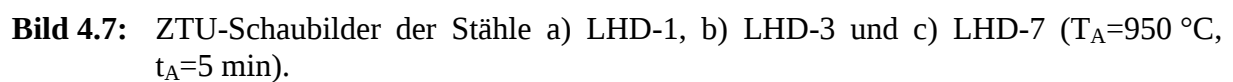
*) Werte konnten nicht ermittelt werden

4.3.2 Umwandlungskinetik

In Bild 4.7 sind die kontinuierlichen ZTU-Schaubilder der Stähle LHD-1, LHD-3 und LHD-7, bei denen im Wesentlichen nur der Mangangehalt variiert, dargestellt. Das Umwandlungsschaubild für den Werkstoff LHD-1 zeigt einen bainitischen Bildungsbereich, der sich nach einer oberen kritischen Abkühlzeit $t_{8/5} = 8$ s bildet. Die perlitische Umwandlung konnte komplett unterdrückt werden. Die Ferritbildung konnte dilatometrisch nicht erfasst werden, jedoch wurde der Ferrit metallografisch bei den drei langsamsten Abkühlbahnen in Spuren nachgewiesen. An ausgewählten Proben wurden mittels Röntgendiffraktometrie Restaustenitanteile zwischen 2 und 4 % gemessen. Die Härte bei maximaler Abschreckung erreicht 402 HV10 und nimmt mit sinkender Abkühlgeschwindigkeit sowie zunehmendem Bainitanteil ab. Oberhalb einer Abkühlzeit $t_{8/5} = 540$ s wandelt der Werkstoff überwiegend bainitisch um, sodass auch die Härte mit abnehmender Abkühlrate konstant bei etwa 250 HV10 bleibt. Das kontinuierliche ZTU-Schaubild des Werkstoffes LHD-3 mit 6,5 Gew.-% Mangan ist in Bild 4.7 b) dargestellt. Der Werkstoff weist über das gesamte Abkühlratenspektrum mit einer $t_{8/5}$ -Zeit von 2,5 s bis 10800 s (3 h) eine ausschließlich martensitische Umwandlung auf. Die Härte reduziert sich von 607 HV10 bei maximaler Abschreckung auf 517 HV10 bei der langsamsten Abkühlung. Die Martensitstarttemperatur liegt bei 235 °C. Die Martensitfinishtemperatur konnte aufgrund der tief liegenden Temperatur dilatometrisch nicht ermittelt werden. Der Stahl LHD-7 mit 4,5 Gew.-% Mangan zeigt ein Bainitgebiet, welches verglichen mit dem Stahl LHD-1 zu deutlich längeren Abkühl dauern verschoben ist. Die kritische $t_{8/5}$ -Zeit beträgt 540 s (9 min). Die Maximalhärte beträgt 514 HV10 und fällt auf 458 HV10 für rein martensitische Strukturen. Der Werkstoff

erreicht bei einer $t_{8/5}$ -Zeit von 10800 s (3 h) einen maximalen Bainitanteil von 22 %. Die kontinuierlichen ZTU-Diagramme aus Bild 4.7 zeigen einen starken Einfluss des Mangangehaltes auf die Verzögerung der diffusionsgesteuerten Phasenumwandlungen.

Die Veranschaulichung des Einflusses von Molybdän und Titan in Kombination mit Bor auf das Umwandlungsverhalten eines Stahls mit 4 Gew.-% Mangan und 0,2 Gew.-% Kohlenstoff ist in Bild 4.8 dargestellt. Das Legieren von 0,2 Gew.-% Molybdän erhöht die kritische Abkühlzeit von 540 s (9 min) auf 5400 s (1,5 h), was der Vergleich der Stähle LHD-9 und LHD-10 aufzeigt. Eine Zugabe von 330 ppm Titan und 30 ppm Bor verzögert die bainitische Umwandlung auf eine kritische Abkühlzeit von 2160 s (36 min). Die Härte ist bei den Stählen LHD-9, -10 und -11 identisch und nimmt mit zunehmender Abkühldauer und steigendem Bainitanteil ab. Die mittlere Korngröße der drei untersuchten Werkstoffe beträgt 30 μm .



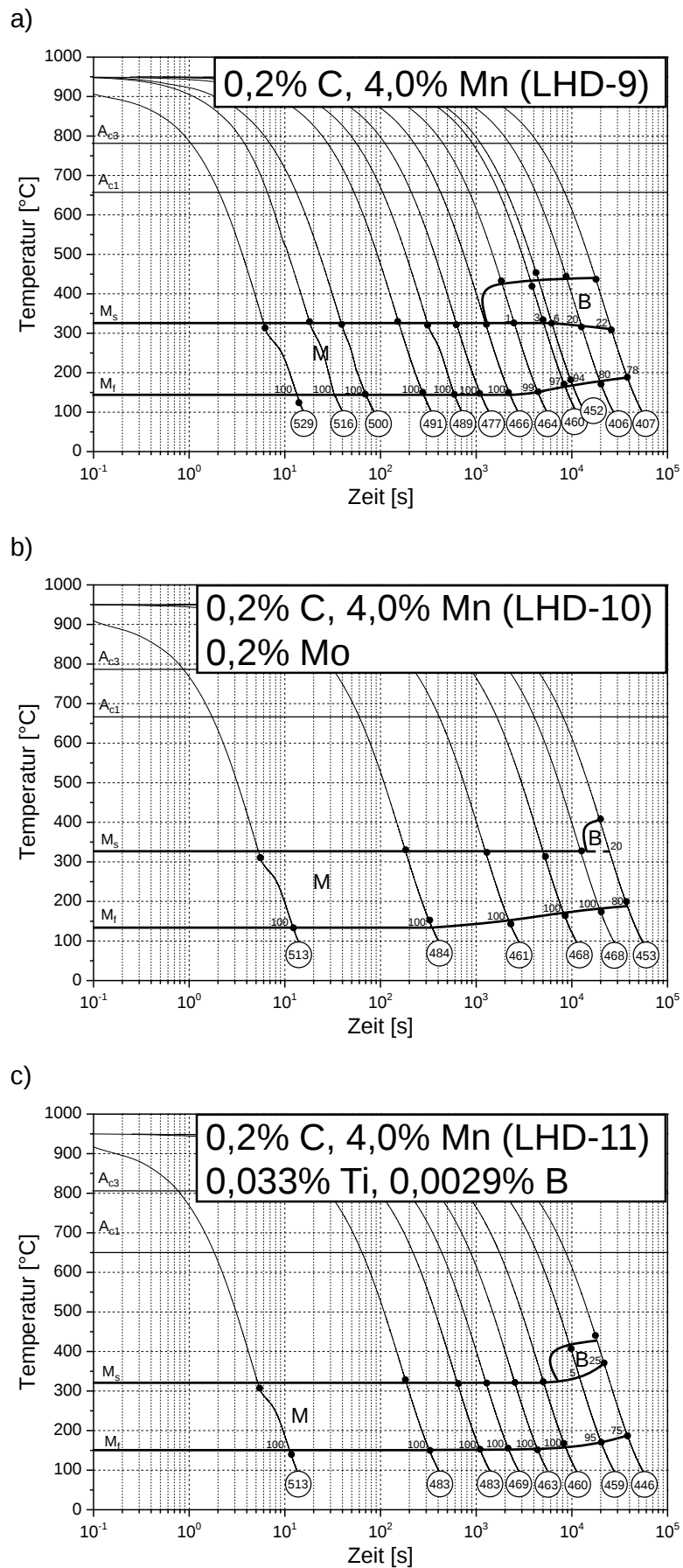


Bild 4.8: ZTU-Diagramm der Stähle a) LHD-9, b) LHD-10 und c) LHD-11 ($T_A=950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_A=5\text{ min}$).

Um den quantitativen Einfluss einer Umformung bei 1200 °C auf die Kinetik der bainitischen Umwandlung zu erfassen, wurden ZTU-Schaubilder nach einer zusätzlichen Umformung aufgenommen (UZTU-Diagramme) und die Gefügeanteile bestimmt. Damit die Versuchsdurchführungen mit und ohne Umformung miteinander verglichen werden können, wurden Umform-Abkühldauer-Temperatur-Umwandlungsdiagramme (UATU-Diagramme) bzw. ATU-Diagramme erstellt. Dabei werden die Phasenfelder über der $t_{8/5}$ -Zeit dargestellt, um die Gefügemengenentwicklung bei gleicher Abkühlzeit vergleichen zu können. In Bild 4.9, Bild 4.10 und Bild 4.11 sind die ATU-Diagramme der Stähle LHD-9, LHD-10 und LHD-11 den UATU-Diagrammen der jeweiligen Stähle gegenübergestellt.

Ein Vergleich der drei Werkstoffe zeigt, dass sowohl die Martensitstart- und Martensitfinishtemperaturen als auch die Bainitbildungstemperaturen nach einer zusätzlichen Verformung mit einem Umformgrad von 0,8 angehoben werden. Dieser Effekt ist jedoch beim mit Ti und B mikrolegierten Stahl LHD-11 am geringsten ausgeprägt.

Ergänzend zu der Aufnahme der ZTU- und UZTU-Schaubilder wurde an den jeweiligen Proben die mittlere ehemalige Austenitkorngröße bestimmt. Alle drei Stähle weisen bei den ZTU-Schaubildern über alle Abkühlbahnen hinweg eine vergleichbare mittlere Korngröße von etwa 30 µm auf. Es ist weiterhin zu beobachten, dass das Legierungskonzept des LHD-11 mit Zugaben von Titan und Bor im Labormaßstab eine Kornstabilität aufweist, die beim LHD-9 und LHD-10 nicht beobachtet werden kann. So hat der LHD-11 bei der UZTU-Aufnahme über den gesamten Bereich der Abkühlkurven eine konstante mittlere Korngröße von 30 µm. Der Stahl LHD-9 hingegen zeigt mit langsam werdender Abkühlrate nach der Umformung bei 1200 °C eine zunehmende mittlere Korngröße. So steigt die ehemalige Austenitkorngröße von 27 µm nach maximaler Abkühlung auf 229 µm nach der langsamsten Abkühlung. Beim LHD-10 schwankt die mittlere ehemalige Austenitkorngröße zwischen 50 und 90 µm, wobei keine eindeutige Korrelation zwischen Abkühlrate und Korngröße wie beim LHD-9 zu beobachten ist.

Der Stahl LHD-9 zeigt im UATU-Diagramm ein Bainitumwandlungsgebiet, welches mit dem des ATU-Diagramms vergleichbar ist. Jedoch findet die Bainitumwandlung nach einer höheren Austenitisiertemperatur und zusätzlicher Verformung schneller statt. Beispielsweise hat der LHD-9 nach $t_{8/5} = 2700$ s im ATU-Diagramm einen Bainitanteil von 6 % und im UATU-Diagramm einen Bainitanteil von 50 %. Der Stahl LHD-10 zeigt ein ähnliches Verhalten, wohingegen bei ihm im Gegensatz zum LHD-9 der Bainitbildungsbereich bei geringeren Abkühlraten beginnt. Der Stahl LHD-11 zeigt den geringsten Einfluss der

variieren Prozessführung. Die Bainitumwandlung ist zu kürzeren Abkühlraten verschoben, wobei die Bainitanteile zu Beginn der Bainitbildung gering sind, sodass die Phasenanteile gleich geblieben sind.

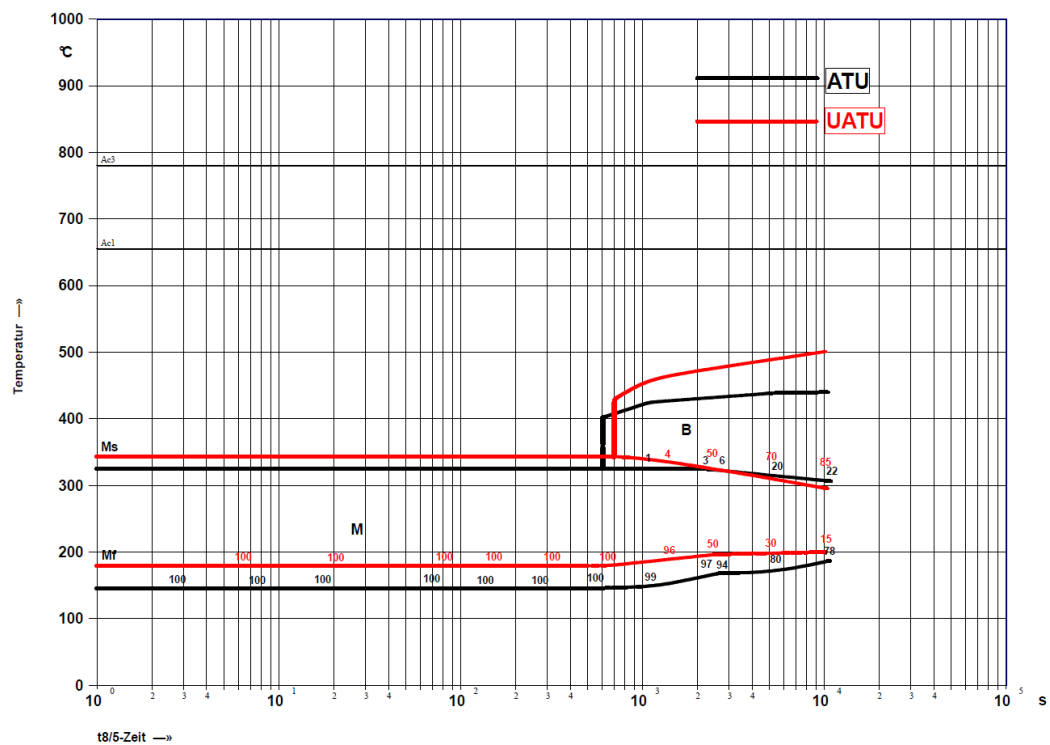


Bild 4.9: ATU- vs. UATU-Diagramm LHD-9.

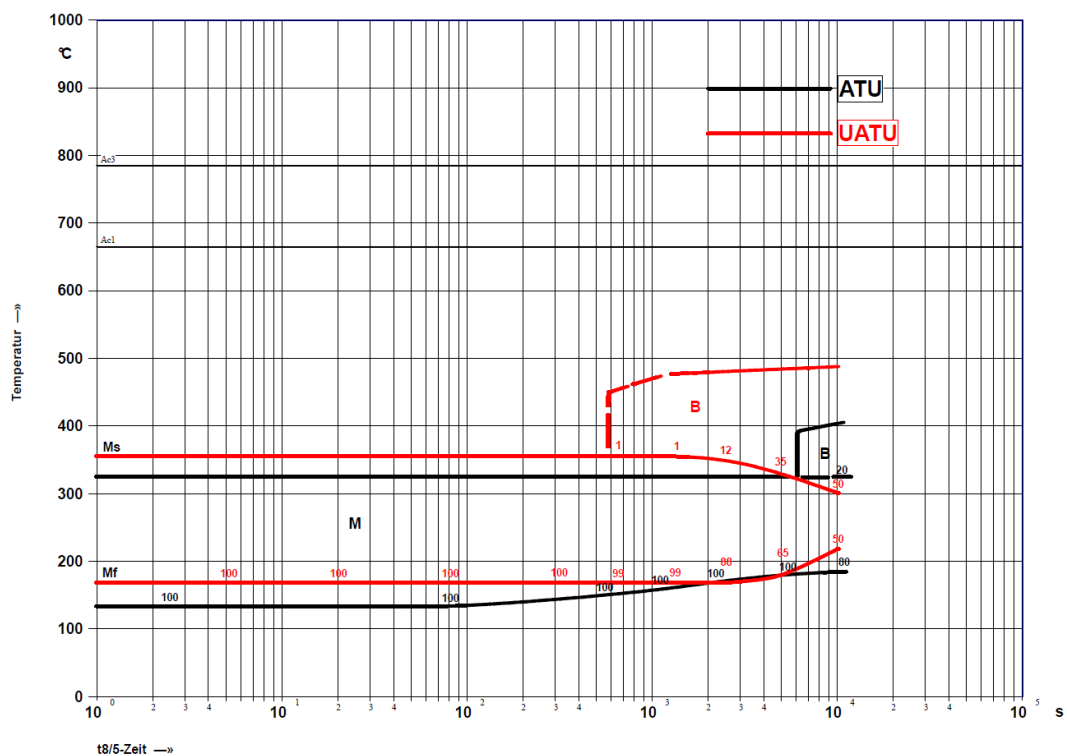


Bild 4.10: ATU- vs. UATU-Diagramm LHD-10.

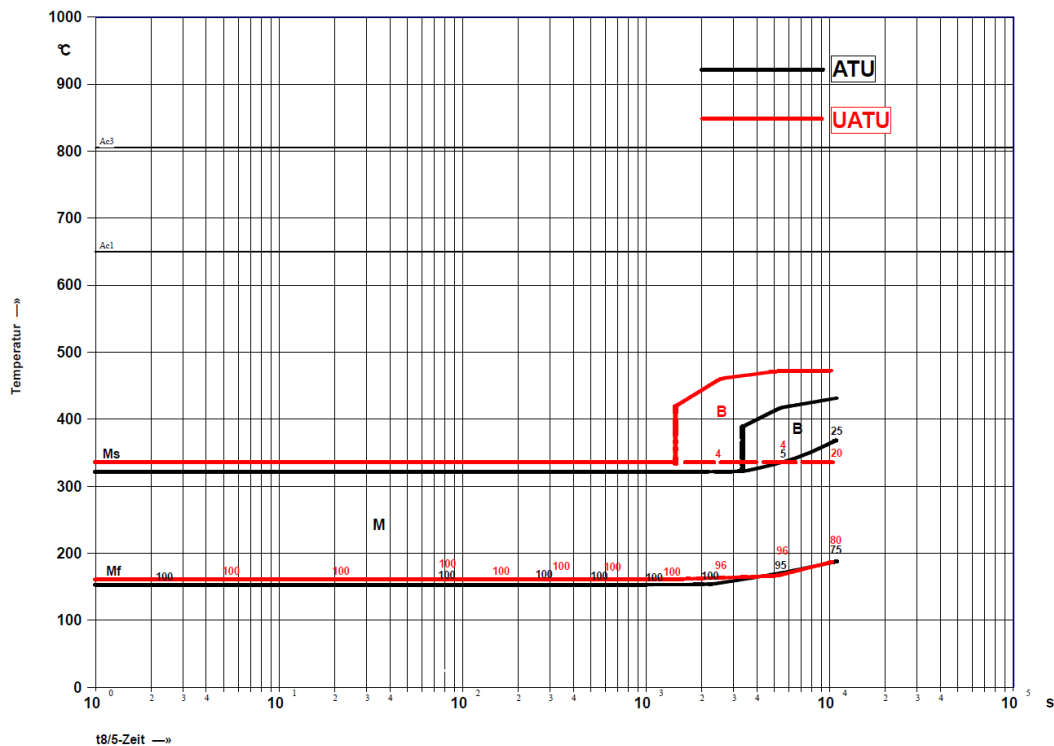


Bild 4.11: ATU- vs. UATU-Diagramm LHD-11.

4.3.3 Kohlenstoffverteilung im schnell und langsam abgekühlten Martensit

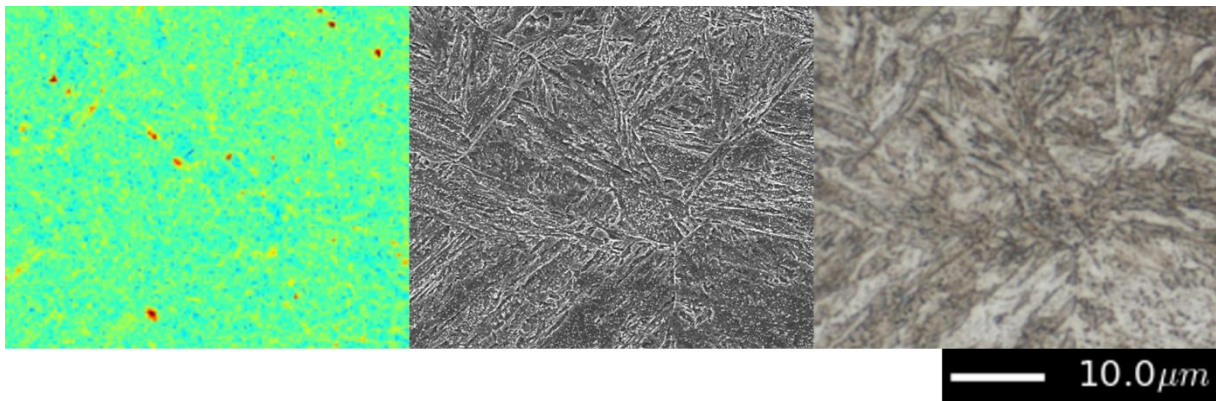
Wenn sich die Mikrostruktur bei einem an Luft gehärteten Stahl martensitisch umwandelt, hat der Kohlenstoff genügend Zeit zu diffundieren und sich zu verteilen. Diese Umverteilung des Kohlenstoffs wurde ebenfalls untersucht und ein Vergleich mit einer durch Abschrecken in Wasser gebildeten martensitischen Mikrostruktur gezogen. In Bild 4.12 ist ein Vergleich der Mikrostruktur sowie der Kohlenstoffverteilung des Stahls LHD-11 im gehärteten Zustand (schnell abgeschreckt) und im Ausgangszustand (langsam abgekühlt) zu sehen. Die gehärtete Probe zeigt sowohl in der lichtoptischen (LOM) als auch in der Rasterelektronenaufnahme keine größeren Karbide. Erst bei höherer Vergrößerung in Bild 4.13 a) sind feine lanzettenförmige Karbide zu sehen, die innerhalb der Martensitplatten vorliegen. Das Elementverteilungsbild aus Bild 4.12 b) zeigt eine weitgehend homogene Verteilung des Kohlenstoffs. Es sind fein verteilte gelbe Punkte zu sehen, die auf lokal geringfügige Anreicherungen deuten. Die vereinzelt größeren roten Punkte erhöhten Kohlenstoffgehaltes resultieren aus den vorliegenden Einschlüssen. Die Mikrostruktur sowie die Kohlenstoffverteilung des Ausgangszustandes ist in Bild 4.12 a) dargestellt. Dieser zeigt im Gegensatz zum gehärteten Zustand deutlich höhere Anteile an Karbiden, die in der LOM-Aufnahme als kleine schwarze Punkte und in der REM-Aufnahme als weiße Punkte ersichtlich sind. Bei erhöhter Vergrößerung in Bild 4.13 b) sind viele lanzettenförmige

Karbide zu sehen, die zumeist eine spezifische Ausrichtung innerhalb der Martensitlanzette aufweisen. Die Karbide sind größer als im gehärteten Zustand.

Im Elementverteilungsbild des Ausgangszustandes sind mehr Anreicherungen zu beobachten, als im gehärteten Zustand. Eine durchgehende Lokalisierung der Anreicherungen entlang bestimmter Strukturen des Gefüges kann nicht beobachtet werden. Jedoch sind an einzelnen Grenzflächen gehäuft Kohlenstoffanreicherungen vorzufinden.

a)

LHD-11 Ausgangszustand



b)

LHD-11 gehärtet in Öl

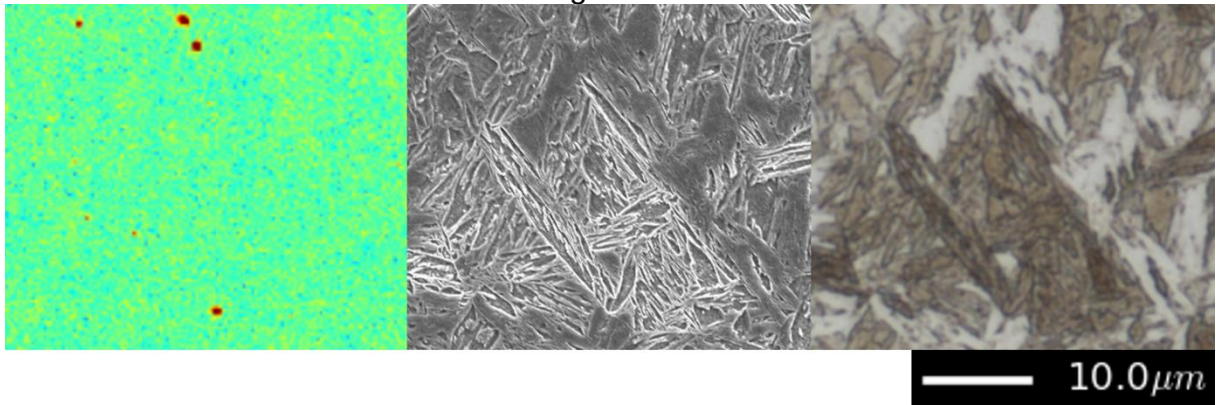


Bild 4.12: Vergleich der Mikrostruktur des LHD-11 im a) Ausgangszustand sowie b) dem gehärteten Zustand im hochauflösenden ESMA, REM und LOM.

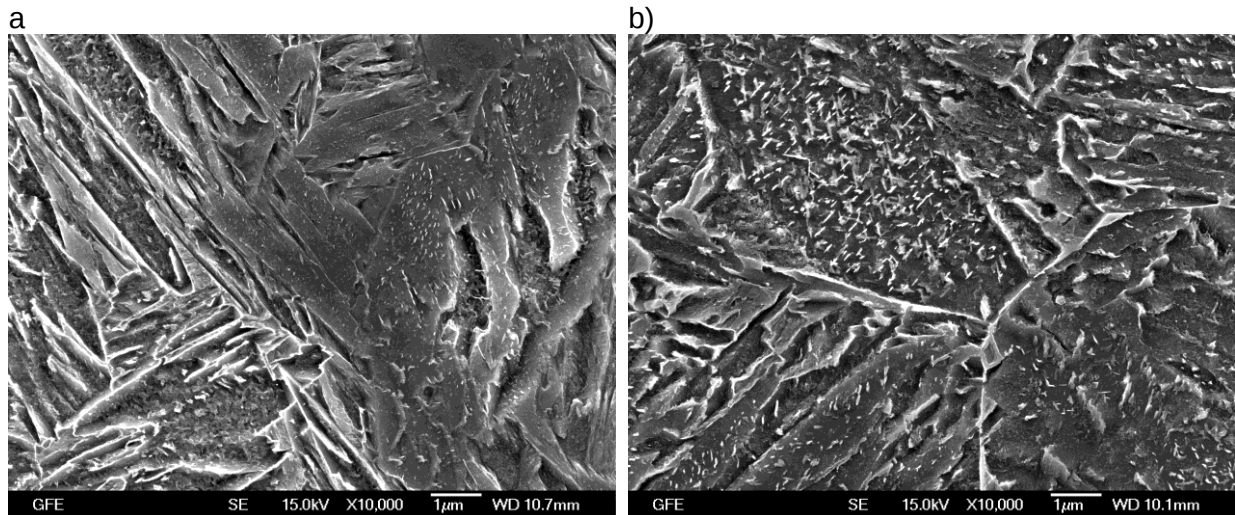


Bild 4.13: Gefüge des LHD-11 im a) gehärteten sowie b) Ausgangszustand bei hoher Vergrößerung.

4.4 Warmumformbarkeit

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss des Mangan- sowie des Kohlenstoffgehaltes auf die Warmumformbarkeit gezeigt.

Ein Vergleich der Warmfließkurven mit variierenden Mangan- und Kohlenstoffgehalten ist in Bild 4.14 und Bild 4.15 zu sehen. In Bild 4.14 wird der Einfluss des Kohlenstoffgehaltes auf das Warmfließverhalten bei Stählen mit 3 Gew.-% Mangan und 10 Gew.-% Mangan gezeigt. Am Beispiel der Stähle mit 3 Gew.-% Mangan bewirkt eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes von 0,1 auf 0,3 Gew.-% einen Anstieg der Fließspannung bis zu einem Umformgrad von etwa 0,3 - 0,4. Bei höheren Umformgraden führt der höhere Kohlenstoffgehalt zu einer Reduktion der Fließspannung nach Erreichen eines Maximums. Der Einfluss des Kohlenstoffs auf die Fließspannung wird dabei mit abnehmender Temperatur größer.

Am Beispiel der Stähle mit 10 Gew.-% Mangan führt ein Anstieg des Kohlenstoffgehaltes von 0,1 auf 0,3 Gew.-% erst bei einer Umformung unterhalb 800 °C zu einer Erhöhung der Fließspannung über den gesamten Verformungsbereich. Oberhalb 800 °C verhält sich die Fließspannung beider Stähle identisch.

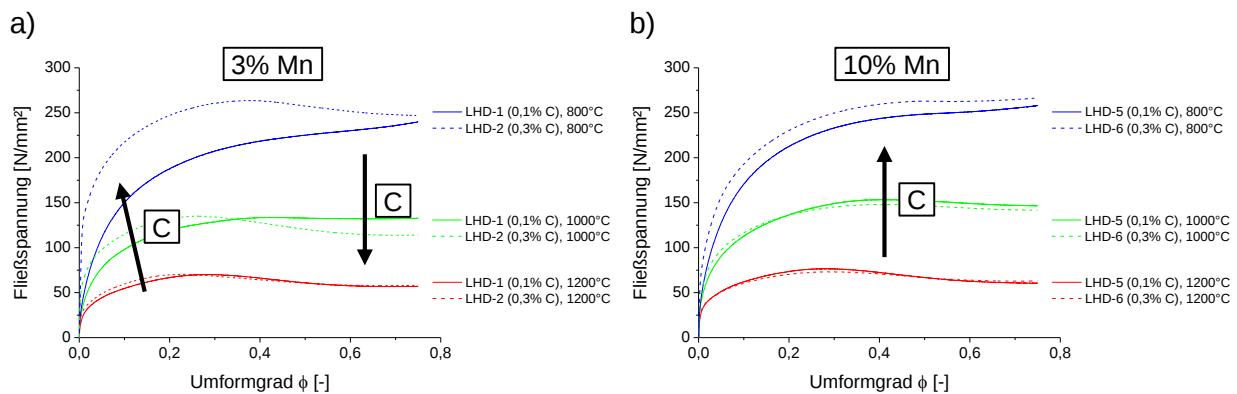


Bild 4.14: Einfluss des Kohlenstoffgehaltes auf das Warmfließverhalten beim Vergleich der Werkstoffe a) LHD-1 mit LHD-2 und b) LHD-5 mit LHD-6.

In Bild 4.15 ist der Einfluss des Mangangehaltes auf das Warmumformverhalten von Stählen mit 0,1 und 0,3 Gew.-% Kohlenstoff gezeigt. Ein Mangananstieg von 3 auf 10 Gew.-% in Stählen mit 0,1 Gew.-% Kohlenstoff bewirkt einen Anstieg der Fließspannung über alle gemessenen Temperaturen sowie den gesamten Umformbereich. Bei den Stählen mit 0,3 Gew.-% Kohlenstoff bewirkt eine Manganerhöhung einen Abfall der Fließspannung bis zu einem Umformgrad von 0,3 bis 0,5. Bei höheren Umformgraden fällt die Fließspannung nicht ab, wie bei dem Stahl LHD-2 mit 3 Gew.-% Mangan.

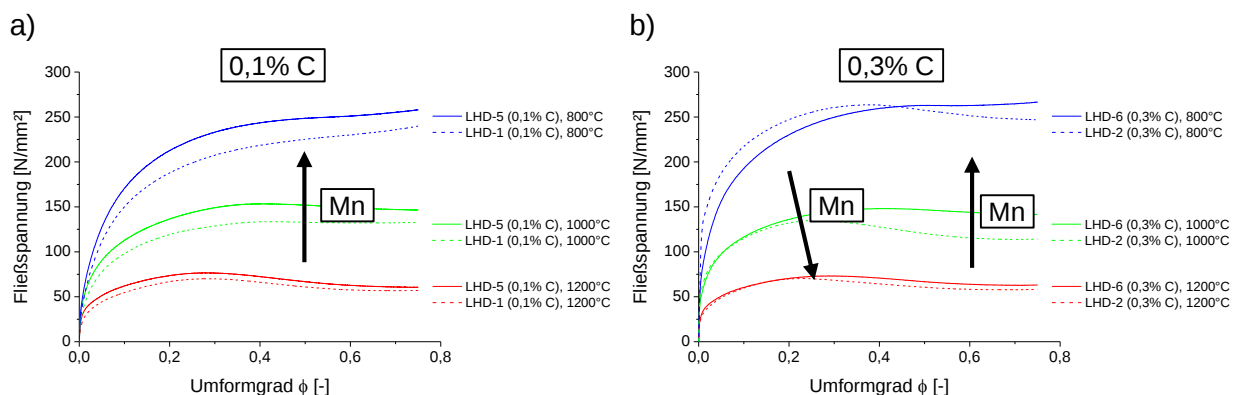


Bild 4.15: Einfluss des Mangangehaltes auf das Warmfließverhalten beim Vergleich der Werkstoffe a) LHD-5 mit LHD-1 und b) LHD-6 mit LHD-2.

Um die Warmumformbarkeit auch mit einem kommerziell verwendeten Schmiedestahl vergleichen zu können, sind in Bild 4.16 die Warmfließkurven der Stähle 42CrMo4 und LHD-2 gezeigt. Beide Stähle weisen vergleichbare Festigkeitswerte auf. Mit 0,3 Gew.-% C und 3 Gew.-% Mn zeigt der Stahl LHD-2 zu Beginn der Verformung eine höhere Festigkeit, die ab einem Umformgrad von etwa 0,3-0,4 abnimmt. Der Stahl 42CrMo4 zeigt hingegen bei Temperaturen unterhalb 1000 °C keinen Spannungsabfall.

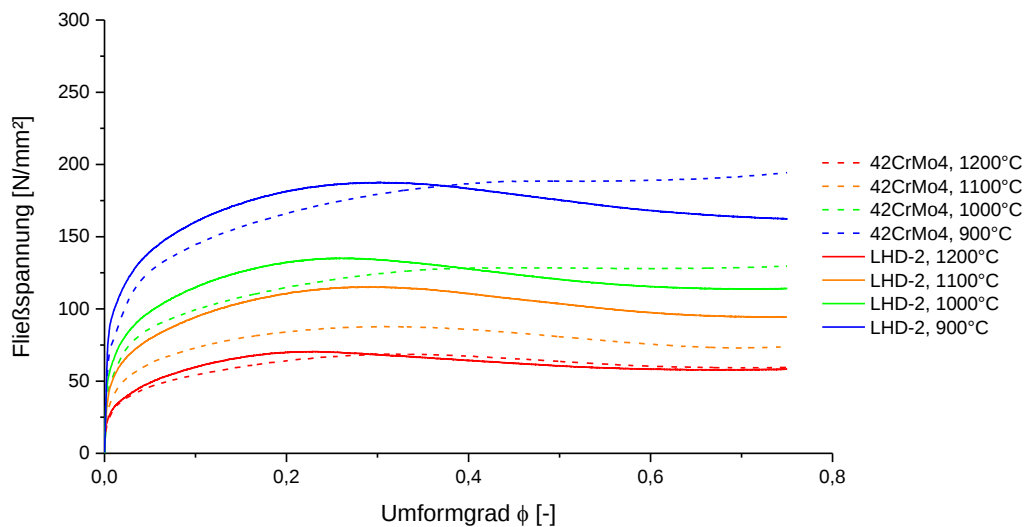


Bild 4.16: Vergleich des Warmfließverhaltens zwischen den Stählen 42CrMo4 und LHD-2

4.5 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit eines Werkstoffs hat einen Einfluss auf die Temperaturverteilung eines Bauteils, welches von hohen Temperaturen abkühlt. Ist sie gering, können Temperaturgradienten entstehen, die zu kritischen Spannungen führen können. Aus diesem Grund wurde die Wärmeleitfähigkeit des Stahls LHD-3 gemessen und mit den Werten typischer Schmiedestähle verglichen.

Aus den einzeln ermittelten Werten zur Temperaturleitfähigkeit, Dichte und zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten konnte entsprechend Gleichung 4 die Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden. Diese ist in Bild 4.17 dargestellt und mit unterschiedlichen Werkstoffen aus der Literatur verglichen. Auffällig ist der Anstieg von λ zwischen 600 °C und 800 °C, was auf die Austenitbildung zurückzuführen ist. Bei der Bestimmung der Wärmekapazität c_p wurde eine gleichgewichtsnaher Aufheizrate von 3 K/min genutzt, bei der im Gebiet der Phasenumwandlung ein Peak aufgetreten ist, der bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit zu dem Ausschlag geführt hat. Da die Literaturwerte den Gleichgewichtszustand darstellen, zeigen sie keinen Anstieg im Bereich der Phasenumwandlung.

Der Stahl X120Mn12 ist im Ausgangszustand austenitisch und zeigt einen kontinuierlichen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit. Die anderen Referenzstähle zeigen erst einen Abfall von λ , bevor sie nach der Phasenumwandlung zum Austenit alle einen Anstieg mit einer vergleichbaren Steigung aufweisen. Der Stahl LHD-3 zeigt vergleichbar mit Stahl X120Mn12 einen Anstieg von λ , der jedoch flacher ausgeprägt ist. Nach der Umwandlung zum reinen Austenit ist die Steigung von λ vergleichbar zu den anderen Stählen.

Im Unterschied zu den konventionellen Schmiedestählen nimmt die Wärmeleitfähigkeit des LHD-3 unterhalb des Umwandlungsbereiches weiter ab, was bei etwa 200 °C zu einer maximalen Differenz von etwa 14 W/m*K führt.

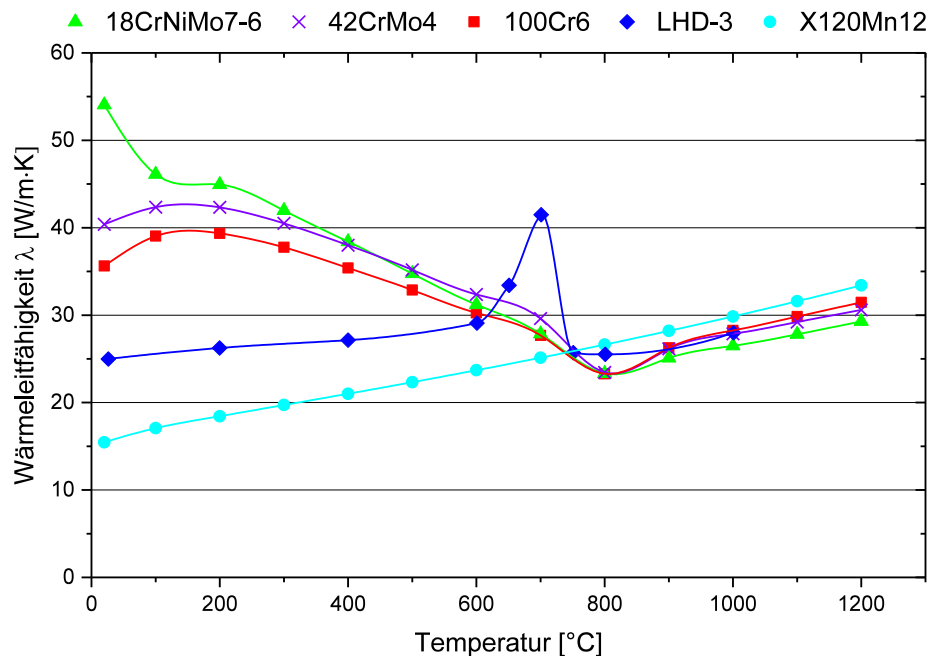


Bild 4.17: Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur vom Stahl LHD-3 sowie von verschiedenen Schmiedestählen und dem Hartmanganstahl X120Mn12 [130].

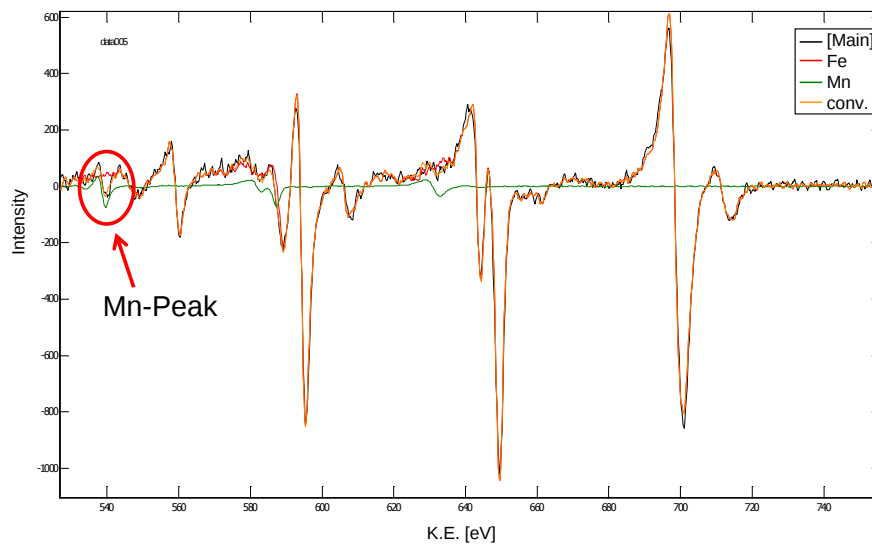
4.6 Mangansegregation an ehemaligen Austenitkorngrenzen

Aufgrund der aus der Literatur entnommenen Tendenz des Mangans sich an Grenzflächen anzureichern, wurde am Werkstoff LHD-3 (6,5 Gew.-% Mn) die Mangansegregation entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen untersucht. Es wurden Proben gehärtet sowie vergütet und mittels Augerelektronen-Spektroskopie untersucht. Dabei wurde die Anreicherung des Mangans entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen nach einer Anlassbehandlung bei 400 °C analysiert.

In Bild 4.18 sind die Spektren der Proben ohne Anlassbehandlung und mit einer Anlassbehandlung bei 400 °C für 60 min gegenübergestellt. Der Intensitätspeak, der durch das Mangan ausgelöst wird, ist hervorgehoben. Beim Vergleich beider Zustände zeigt sich in der angelassenen Probe ein deutlich höherer Peak, was auf einen höheren Mangangehalt hinweist. Somit reichen 400 °C bereits aus, eine mit AES deutlich messbare Mangandiffusion zu den ehemaligen Austenitkorngrenzen zu bewirken. Um diesen Effekt näher zu beleuchten, wurde an der Probe mit der stärksten Mangananreicherung ein Sputterprofil in die Tiefe erstellt. Das heißt, es wurde mittels Focused Ion Beam (FIB) stufenweise bis zu einer maximalen Tiefe von 3,6 nm Material abgetragen und an der Stelle eine Messung

durchgeführt. Dadurch lässt sich feststellen, wie breit die Mangananreicherung von der Grenzfläche ins Innere reicht. In Bild 4.19 ist ein Vergleich der Spektren ohne vorherigen Materialabtrag ($d=0$ nm) und mit vorherigem Materialabtrag von 3,6 nm ($d=3,6$ nm) gezeigt. Der Manganpeak nach einem Materialabtrag fällt deutlich kleiner aus als bei der Messung ohne Materialabtrag. Somit wird eine Anreicherung entlang der Grenzfläche verifiziert. Gleichzeitig wird gezeigt, dass der mit Mangan angereicherte Bereich nur wenige Nanometer und damit wenige Atomlagen dick ist.

a)



b)

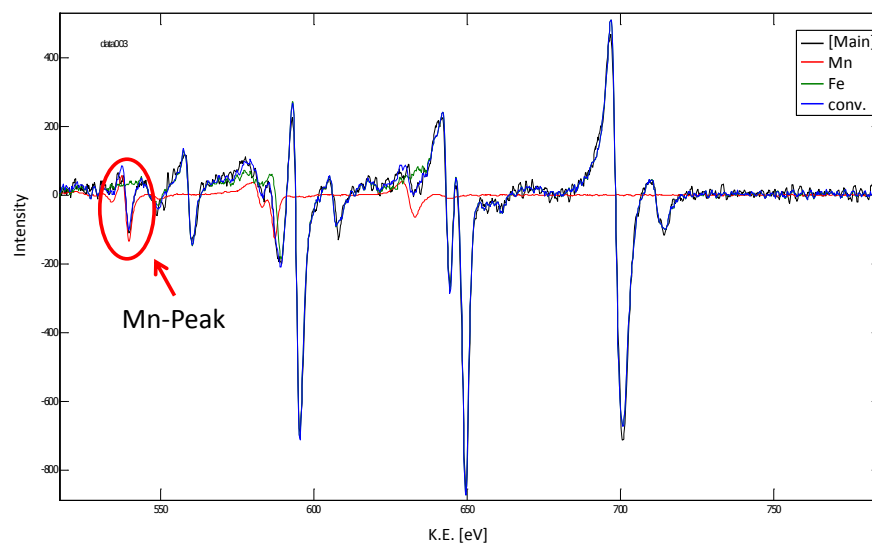
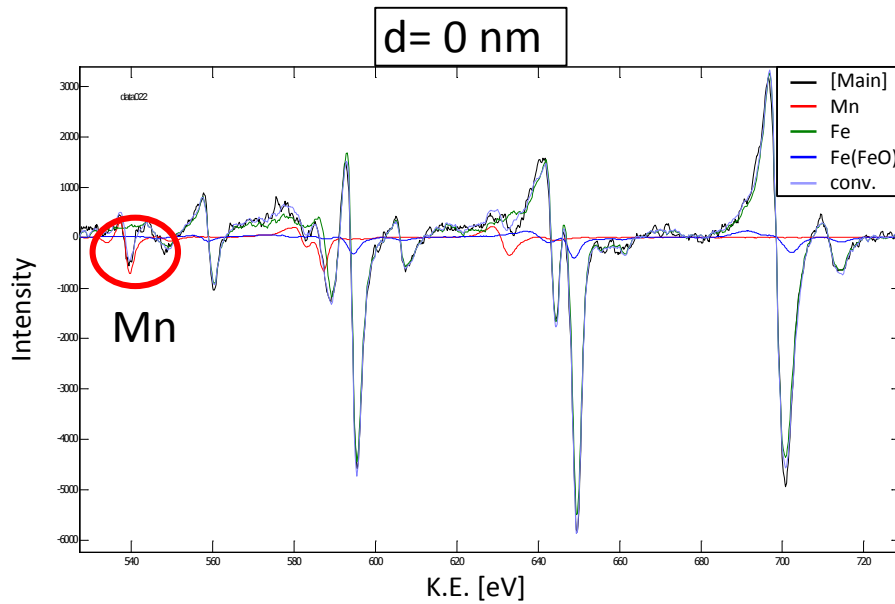


Bild 4.18: Spektren mit hoher Energieauflösung von der a) nur abgeschreckten Probe und b) der ergänzend bei 400 °C für 60 min angelassenen Probe.

a)



b)

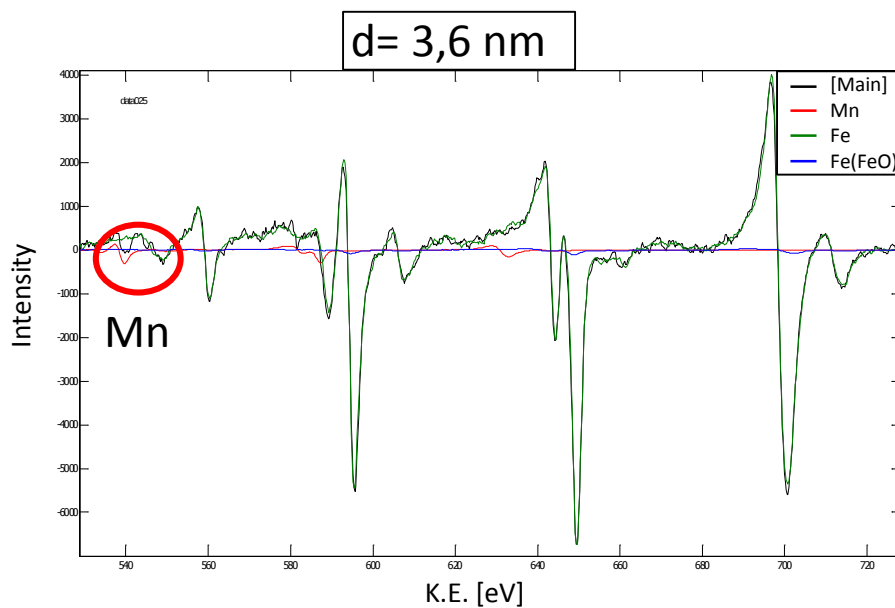


Bild 4.19: Spektren mit hoher Energieauflösung an der Probe mit Anlassbehandlung bei $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für 60 min nach Messung direkt auf der Bruchfläche ($d=0 \text{ nm}$) und nach einem Materialabtrag von $3,6 \text{ nm}$ ($d=3,6 \text{ nm}$).

4.7 Mechanische Eigenschaften

Das folgende Kapitel konzentriert sich auf die mechanischen Eigenschaften der untersuchten Stähle, die anhand von Härtemessung, Zug- sowie Kerbschlagbiegeversuchen ermittelt wurden.

Die Härtewerte der LHD-Stähle, die aus der schnellsten Abkühlbahn der ZTU-Diagramme entnommen wurden, sind in Bild 4.20 zusammen mit den Werten aus der Literatur dargestellt.

Bis auf eine Ausnahme liegen die LHD-Stähle im vergleichbaren Bereich oder oberhalb der Literaturwerte. Der Stahl LHD-10 mit 0,3 Gew.-% Kohlenstoff und 10 Gew.-% Mangan weicht mit einer Härte von 456 HV10 vom Verlauf der übrigen Stähle ab. Durch den hohen Anteil der Austenitstabilisatoren Kohlenstoff und Mangan hat er, wie in Kapitel 4.1 gezeigt, ein Gefüge mit einem hohen Austenitanteil, welches eine wesentlich geringere Härte aufweist als Martensit.

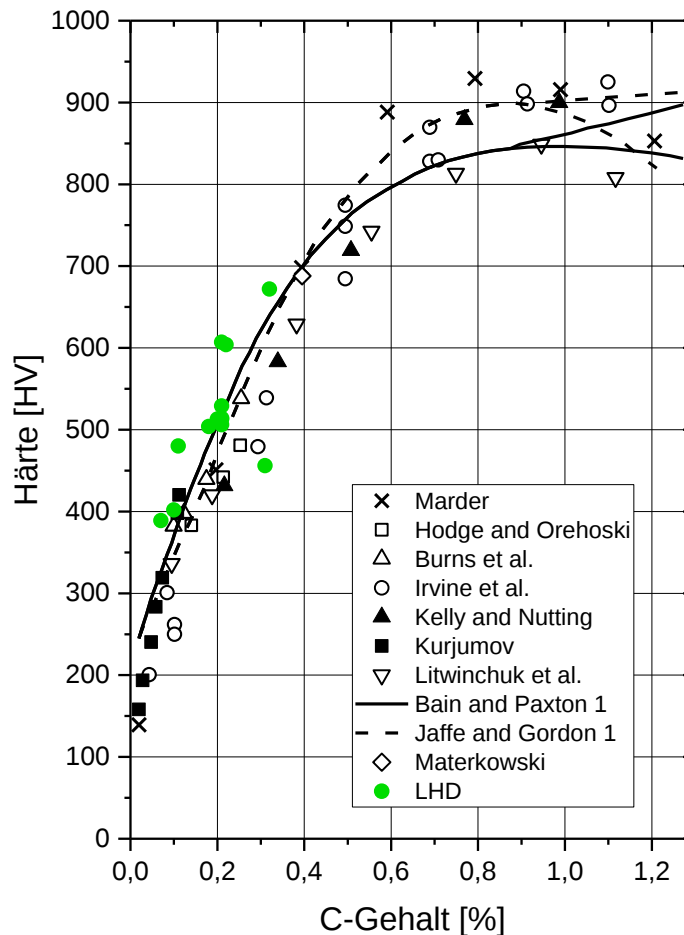


Bild 4.20: Härtewerte über den Kohlenstoffgehalt der LHD-Stähle im Vergleich zu Literaturwerten aus [21].

In Tabelle 5 sind die mechanischen Eigenschaften der Laborschmelzen sowie der Pilotschmelze im Ausgangszustand gezeigt. Die Stähle LHD-3, LHD-4, LHD-5 und LHD-6 weisen keine Werte aus dem Zugversuch auf, da die Proben im elastischen Bereich versagt haben und dadurch keine Kennwerte ermittelt werden konnten. Diese Stähle zeigen eine durch Mangan hervorgerufene Versprödung, auf die in der Diskussion näher eingegangen wird.

Beim Vergleich der Festigkeit zeigen die Stähle LHD-1, LHD-2 und LHD-12 geringere Werte auf, was mit dem vorliegenden Gefüge begründet werden kann. Der Stahl LHD-1 hat eine bainitische Mikrostruktur und die Stähle LHD-2 und LHD-12 ein Mischgefüge aus Bainit und

Martensit mit geringen Anteilen an Restaustenit, wobei der Martensitanteil vom Stahl LHD-12 größer ist. Die Zugfestigkeit der Stähle LHD-7, LHD-9, LHD-10 und LHD-11 ist mit Werten zwischen 1500 N/mm² und 1531 N/mm² nahezu identisch. Der Grund für die identischen Festigkeiten liegt zum einen in der martensitischen Mikrostruktur und zum anderen am vergleichbaren Kohlenstoffgehalt von 0,2 Gew.-%. Die Stähle LHD-8 und LHD-P2 haben ebenfalls ein martensitisches Gefüge, jedoch weisen sie mit 0,07 bzw. 0,18 Gew.-% einen geringeren Kohlenstoffgehalt auf, was zu der geringeren Zugfestigkeit führt. Die Gleichmaßdehnung aller martensitischen Stähle liegt auf einem ähnlichen Niveau zwischen 3,9 und 4,8 %. Die Stähle mit bainitischen Bestandteilen im Gefüge zeigen eine höhere Gleichmaßdehnung, obwohl wie am Beispiel des Stahls LHD-2 die Bruchdehnung unter denen der rein martensitischen Stähle liegt. Die Kerbschlagbiegearbeit der Stähle LHD-1 bis LHD-9 ist mit Werten unter 11 J unter den Werten der Stähle LHD-10 bis LHD-P2. Der Grund hierfür liegt im Einsatz von Titan, Bor und Molybdän, deren Wirkung im späteren Verlauf näher diskutiert wird.

Tabelle 5: Mechanische Eigenschaften der untersuchten Stähle im Ausgangszustand

	R_{p0,2} (N/mm²)	R_m (N/mm²)	A_g (%)	A₅ (%)	KV bei RT (J)
LHD-1	539	829	8,0	16,9	8
LHD-2	657	1046	5,9	9,0	6
LHD-3	*	*	*	*	8
LHD-4	*	*	*	*	9
LHD-5	*	*	*	*	8
LHD-6	*	*	*	*	11
LHD-7	876	1500	3,9	7,2	5
LHD-8	725	1159	4,3	11,3	3
LHD-9	906	1515	4,8	10,7	10
LHD-10	1007	1531	4,6	12,3	22
LHD-11	909	1523	4,8	12,4	29
LHD-12	802	1259	6,4	14,5	37
LHD-P2	928	1399	4,6	12,8	22

*) Kennwerte konnten aufgrund des spröden Werkstoffverhaltens nicht ermittelt werden

Die Stähle LHD-1 und LHD-2 mit 3 Gew.-% Mangan haben im Ausgangszustand ein bainitisches Gefüge bzw. ein Mischgefüge aus Bainit und Martensit mit geringen Anteilen an Restaustenit, weshalb der Ausgangszustand in dieser Arbeit nicht näher untersucht wurde. Um jedoch die Eigenschaften dieser Stähle im martensitischen Zustand zu überprüfen, wurden die

Proben bei 950 °C für 5 Minuten austenitisiert, in Öl gehärtet und anschließend zwischen 200 und 500 °C angelassen. Die resultierenden Ergebnisse sind in Bild 4.21 gezeigt. Die Festigkeit des Stahls LHD-1 beträgt nach dem Anlassen bei 200 °C 1200 N/mm² und sinkt auf 915 N/mm² ab. Die Dehngrenze zeigt nach 300 °C Anlasstemperatur einen leichten Anstieg auf 986 N/mm², bevor sie mit zunehmender Temperatur abfällt. Dabei nähern sich Zugfestigkeit und Dehngrenze stark an bis zu einem Dehngrenzverhältnis ($R_{p0,2}/R_m$) von 0,94. Die Bruchdehnung fängt nach 200 °C bei 14,4 % an und fällt nach 300 °C auf 13,6 % ab. Dieser leichte Abfall ist auch bei der Gleichmaßdehnung, die von 3,6 auf 2,7 % sinkt, zu beobachten. Nach 400 °C erreichen die Bruchdehnung sowie die Gleichmaßdehnung wieder die gleichen Werte wie nach 200 °C. Nach 500 °C ist ein erneuter Anstieg der Dehnungswerte zu verzeichnen. Die Kerbschlagbiegearbeit erreicht bei Stahl LHD-1 einen maximalen Durchschnitt von 72 J nach 200 °C Anlasstemperatur. Nach 300 °C fällt die Kerbschlagbiegearbeit auf 8 J ab und steigt auf 20 J nach 500 °C an.

Der Stahl LHD-2 beginnt bei 1750 N/mm² Zugfestigkeit, die mit zunehmender Anlasstemperatur nahezu linear auf 1109 N/mm² nach 500 °C sinkt. Die Dehngrenze sinkt von 1341 N/mm² sukzessive auf 1010 N/mm². Es wird kein Anstieg der Dehngrenze nach 300 °C Anlasstemperatur wie beim LHD-1 beobachtet. Jedoch findet auch bei diesem Stahl eine leichte Abnahme der Bruchdehnung nach 300 °C statt. Die Gleichmaßdehnung des Stahls LHD-2 liegt je nach Anlasstemperatur zwischen 3,5 und 6,5 % und ist somit höher als die des Stahls LHD-1. Die Kerbschlagbiegearbeit ist bis auf den Wert bei 200 °C vergleichbar mit der des Stahls LHD-1. Nach 200 °C erreicht der LHD-2 einen Wert von 10 J.

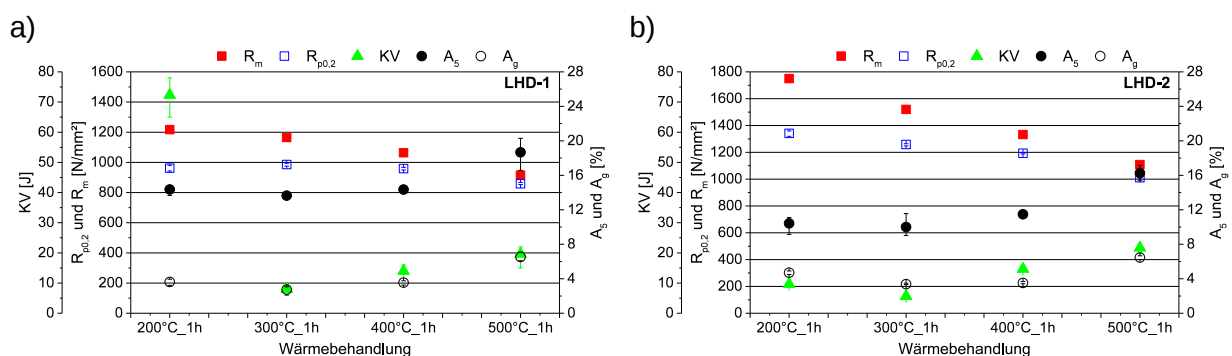


Bild 4.21: Anlassschaubild der Werkstoffe a) LHD-1 und b) LHD-2.

In Bild 4.22 sind die Spannung-Dehnung-Kurven der Stähle LHD-3, -4, -5 und -6 dargestellt. Die Stähle wurden im Bereich zwischen 400 °C und 600 °C zwischen einer und sechs Stunden angelassen. Fast alle gezeigten Stähle brechen bereits vor dem Erreichen der Zugfestigkeit und einige vor dem Erreichen der Dehngrenze. Einzig die Stähle LHD-3 und LHD-4 konnten nach einer Anlassbehandlung bei 600 °C über die Gleichmaßdehnung hinweg

gezogen werden. Allerdings brechen diese Proben kurz nach Überschreitung der Gleichmaßdehnung, sodass kaum eine geometrische Entfestigung beobachtet werden kann.

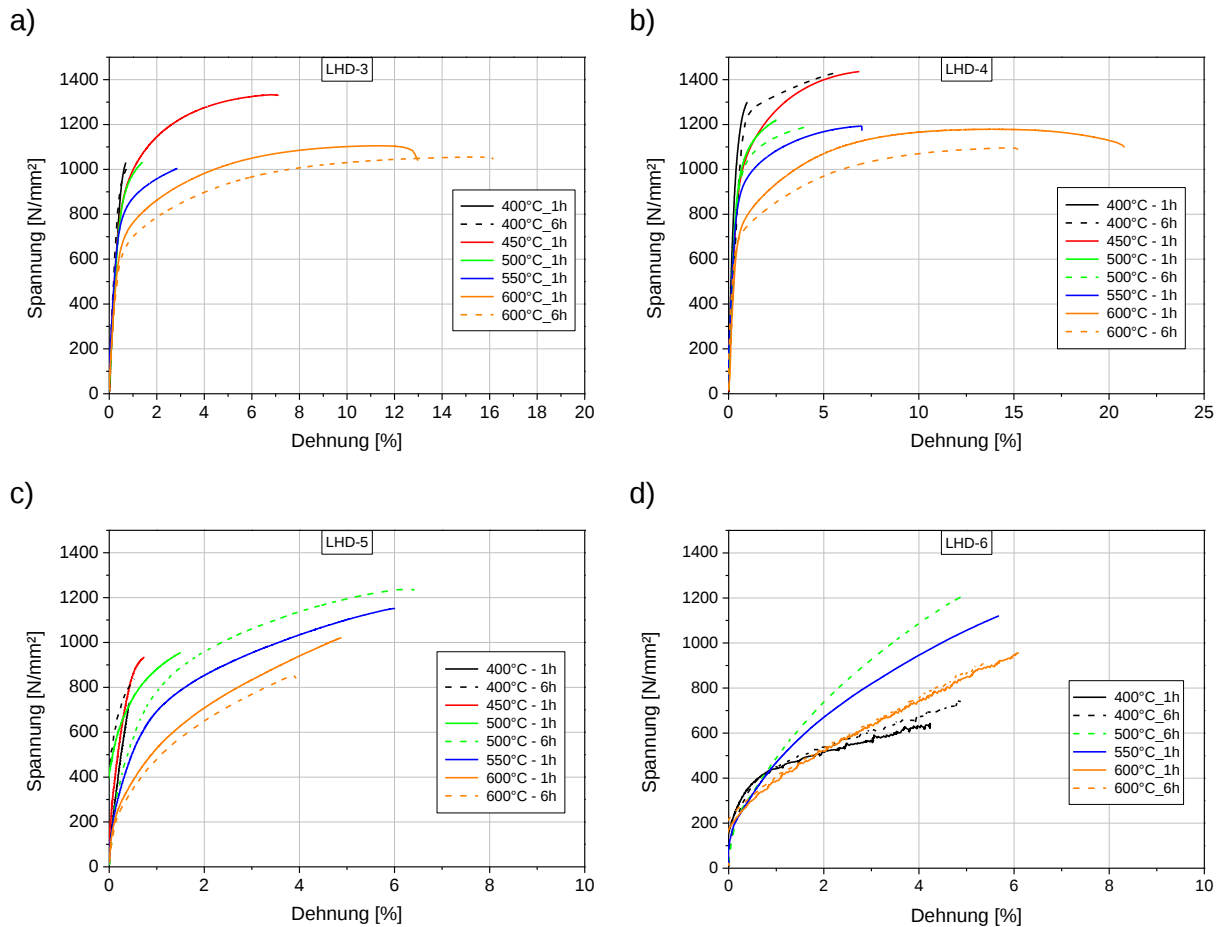


Bild 4.22: Spannung-Dehnung-Kurven der Stähle a) LHD-3, b) LHD-4, c) LHD-5 und d) LHD-6 nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen.

In Bild 4.23 sind die Spannung-Dehnung-Kurven der Stähle LHD-7 und LHD-8 dargestellt. Der Stahl LHD-7 mit 4,5 Gew.-% Mangan und 0,21 Gew.-% Kohlenstoff weist eine Zugfestigkeit von 1500 N/mm² bei einer Dehngrenze von 876 N/mm² auf. Die Zugfestigkeit des LHD-8 beträgt 1159 N/mm² und die Dehngrenze 742 N/mm². Die Gleichmaßdehnungen beider Stähle liegen im Bereich bei 3,9 % für den LHD-7 und 11,3 % für den LHD-8. Die Duktilität beider Werkstoffe unterscheidet sich stark. Der Stahl LHD-7 bricht nach einer Dehnung von 6,2 % und der Stahl LHD-8 nach 11,3 %. Ungeachtet der Duktilität weisen beide Werkstoffe eine vergleichbare Kerbschlagbiegearbeit von 5 J beim Stahl LHD-7 und 3 J beim Stahl LHD-8 auf.

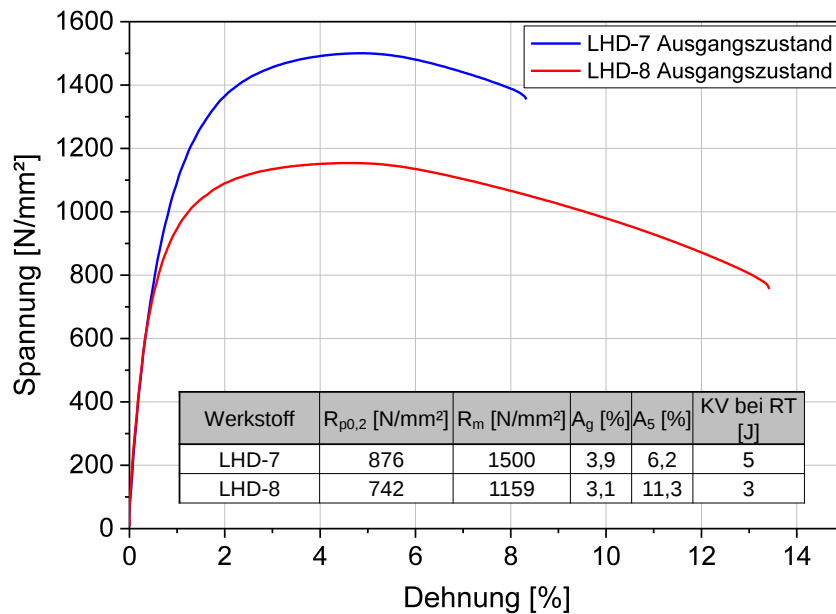


Bild 4.23: Spannung-Dehnung-Kurven der Stähle LHD-7 und LHD-8 im Ausgangszustand.

In Bild 4.24 sind die Anlassschaubilder der Stähle mit 4 Gew.-% Mangan LHD-9, -10, und -11 gezeigt. Ein Vergleich der Anlassschaubilder dieser Stähle ermöglicht, den Einfluss von Molybdän im Fall des LHD-10 oder von Titan und Bor beim LHD-11 auf einen Stahl mit 4 Gew.-% Mangan zu betrachten. Alle drei Werkstoffe haben im Ausgangszustand eine vergleichbare Zugfestigkeit von etwa 1500 N/mm². Bei den Werkstoffen LHD-10 und -11 sinkt diese nach einer Anlassbehandlung bei 600 °C auf 882 N/mm² bzw. 873 N/mm² ab. Die Dehngrenze liegt bei den Stählen LHD-9 und LHD-11 bei 900 N/mm². Der LHD-10 hingegen weist eine Dehngrenze von 1000 N/mm² auf.

Die Dehngrenze aller drei Werkstoffe steigt mit zunehmender Anlasstemperatur bis etwa 400 °C an, bevor sie mit weiterem Anstieg der Temperatur abnimmt. Die maximale Dehngrenze der drei Varianten liegt auf einem vergleichbaren Niveau im Bereich zwischen 1124 N/mm² und 1167 N/mm². Die Bruchdehnung der beiden Stähle LHD-10 und -11 ist im Ausgangszustand identisch. Sie fängt bei 12,3 % bzw. 12,4 % an und steigt sukzessive mit zunehmender Anlasstemperatur. Der Anstieg ab 400 °C wird bei beiden Stählen stärker. Jedoch weist die mit Bor legierte Variante mit ansteigender Anlasstemperatur eine zunehmend höhere Bruchdehnung auf als der molybdänlegierte Stahl LHD-10. Die Bruchdehnung des Stahls LHD-9 beträgt im Ausgangszustand 10,7 % und ist beim Anlassen bis 400 °C um 1,5 % geringer als die des LHD-10. Die Gleichmaßdehnung der drei Stähle ist im Ausgangszustand gleich und liegt zwischen 4,6 und 4,8 %. Sie verhält sich proportional zur Bruchdehnung, wobei die Gleichmaßdehnung des Stahls LHD-11 nach einer Anlassbehandlung immer größer als die der anderen beiden Stähle ist.

Ein deutlicher Einfluss der zusätzlichen Legierung von Titan und Bor bzw. Molybdän ist in der Kerbschlagbiegearbeit zu beobachten. Der Stahl LHD-9 zeigt sowohl im Ausgangszustand als auch nach dem Anlassen bei 250 °C und 400 °C immer die gleiche Kerbschlagbiegearbeit von 9 J. Der Stahl LHD-10 hat bereits im Ausgangszustand eine Kerbschlagbiegearbeit von 22 J, die bis 250 °C Anlasstemperatur nahezu konstant bleibt und bei 400 °C auf 7 J abfällt. Bei 600 °C steigt die Zähigkeit mit 26 J auf ein Niveau oberhalb des Ausgangszustandes. Die Zähigkeitswerte vom Stahl LHD-11 verhalten sich ähnlich dem LHD-10, wobei sie mit 29 J im Ausgangszustand sowie 32 J und 28 J bei tiefen Anlasstemperaturen oberhalb des LHD-10 liegen. Auch hier fällt die Kerbschlagbiegearbeit bei 400 °C Anlasstemperatur auf 10 J ab, steigt aber bei 500 °C und 600 °C auf über 20 J an.

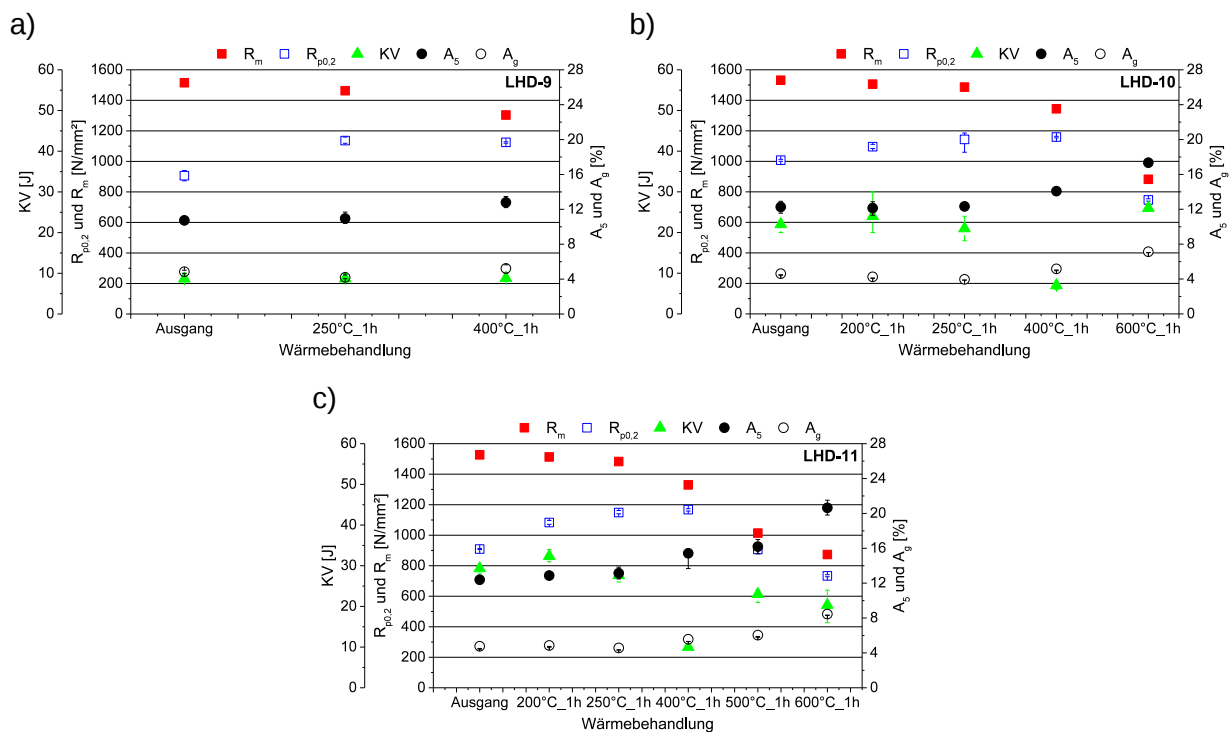


Bild 4.24: Anlassschaubilder der Stähle a) LHD-9, b) LHD-10 und c) LHD-11.

Ein charakteristisches Verhalten der Werkstoffgüte ist die Versprödung im Temperaturbereich von 400 °C. Um dieses Verhalten zu ergründen, wurden am Stahl LHD-11 Anlassversuche durchgeführt, deren Temperaturführung in Bild 4.25 und Bild 4.26 gezeigt ist. Gleichzeitig zeigen die Bilder die dabei resultierende Kerbschlagbiegezugfähigkeit, die unter den jeweiligen Zeittemperaturführungen dargestellt ist. In Bild 4.25 a) und b) wird deutlich, dass die Abkühlgeschwindigkeit nach der Anlassbehandlung bei 400 °C keinen Einfluss auf die Zähigkeit hat. Wird der Werkstoff jedoch auf 600 °C erwärmt (Bild 4.25 c)), nachdem er bei 400 °C ausgesetzt war, wird die Kerbschlagbiegezugfähigkeit auf den Wert des Ausgangszustandes erhöht. Somit ist der versprödende Effekt reversibel. Der Werkstoff erreicht nach dem

Anlassen bei 600 °C auch ohne vorherige Versprödung bei 400 °C über 30 J, was in Bild 4.25 d) gezeigt ist.

Weiterhin ist diese Versprödung unabhängig vom Zustand vor dem Anlassen, was am Beispiel von Bild 4.26 c) zu sehen ist. Eine zuvor eingebrachte Kornfeinung, bei der die mittlere Korngröße von 48 µm auf 30 µm verringert wurde, zeigt keinen Einfluss auf die Versprödung bei 400 °C. Hingegen bewirkt die Kornfeinung sehr wohl einen Anstieg der Zähigkeit, was im Vergleich von Bild 4.26 a) mit Bild 4.26 b) zu sehen ist.

In Bild 4.26 d) ist die Kerbschlagbiegearbeit aufgezeigt, die sich einstellt, wenn der Werkstoff eine Kornfeinung und eine Anlassbehandlung bei 600 °C mit anschließender langsamer Abkühlung an Luft erfährt. Die Zähigkeit fällt mit 25 J geringer aus als bei einer alleinigen Anlassbehandlung des Ausgangszustandes mit anschließender beschleunigter Abkühlung in Öl (Bild 4.25 d)). Außerdem ist die Streubreite der Werte, die aus der Prüfung von drei Proben resultiert, deutlich größer. Somit wird die Zähigkeit des Werkstoffs beeinflusst, wenn dieser den kritischen Temperaturbereich unterhalb 600 °C langsam durchläuft.

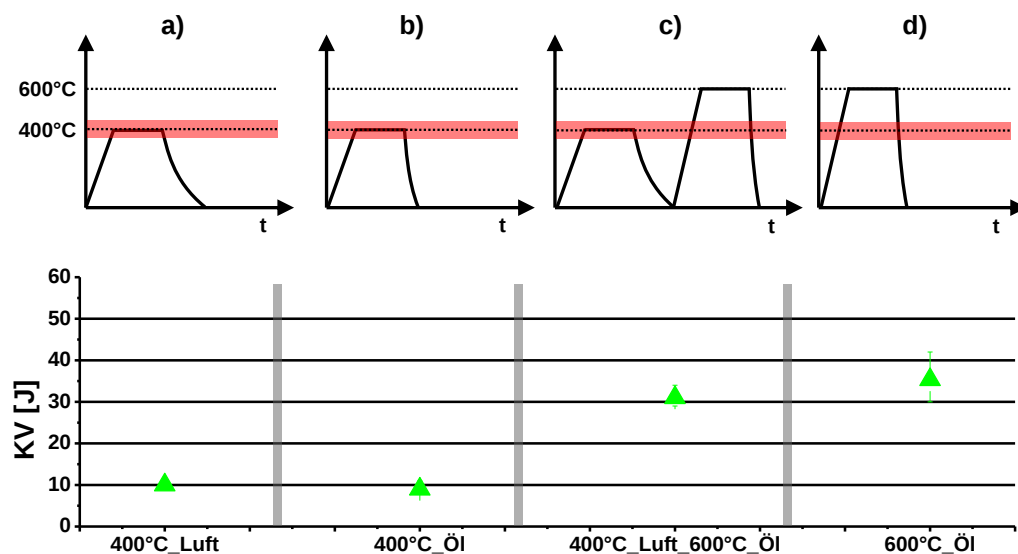


Bild 4.25: Entwicklung der Kerbschlagbiegearbeit des Stahls LHD-11 nach unterschiedlichen Anlassbehandlungen.

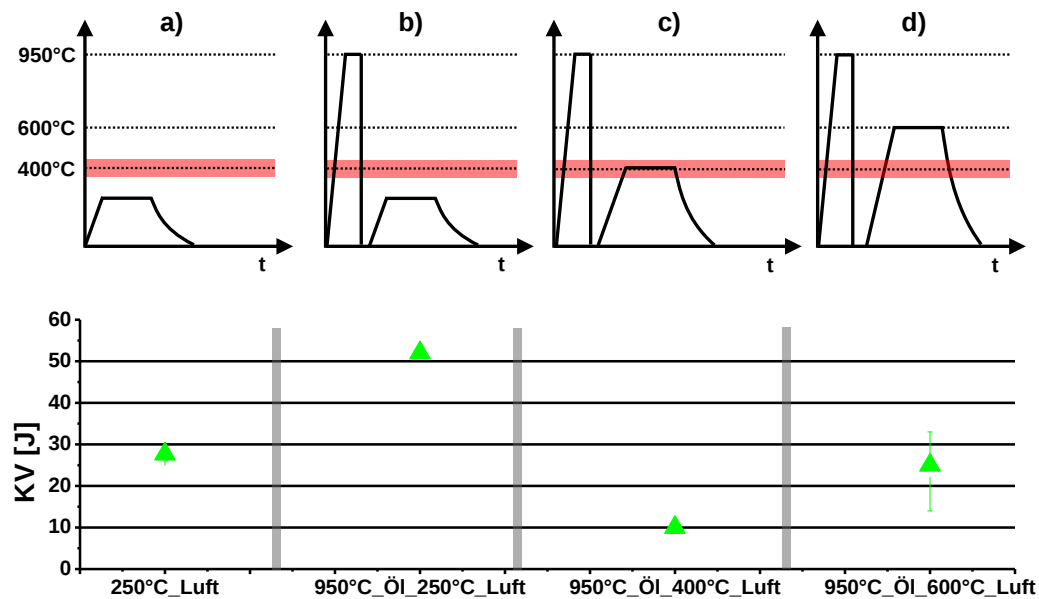


Bild 4.26: Entwicklung der Kerbschlagbiegezugähigkeit des Stahls LHD-11 nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen.

In Bild 4.27 sind die mechanischen Kennwerte der Stähle LHD-11 und LHD-12 im vergüteten Zustand dargestellt. Die Proben wurden bei 950 °C für 5 Minuten austenitisiert, in Öl abgeschreckt und anschließend bei 200 °C, 400 °C bzw. 600 °C für eine Stunde angelassen. Die Zugfestigkeit sowie die Dehngrenze sind nach 200 °C bei beiden Stählen identisch. Mit zunehmender Anlasstemperatur reduziert sich sowohl die Zugfestigkeit als auch die Dehngrenze des Stahls LHD-11 stärker als die des Stahls LHD-12. Nach 600 °C hat der Stahl LHD-12 eine Zugfestigkeit von 929 N/mm², der Stahl LHD-11 hingegen 831 N/mm². Die Bruchdehnung aber auch die Gleichmaßdehnung sind bei beiden Stählen über alle untersuchten Anlasstemperaturen identisch. Bei der tiefen Anlasstemperatur ist die Kerbschlagbiegearbeit bei beiden Stählen auf etwa gleichem Niveau oberhalb 50 J. Nach dem Anlassen bei 400 °C fällt die Zähigkeit des Stahls LHD-11 auf 10 J, beim Stahl LHD-12 hingegen sinkt sie auf 42 J. Mit einer weiteren Erhöhung der Anlasstemperatur auf 600 °C beträgt die Kerbschlagbiegearbeit des Stahls LHD-11 25 J und ist damit höher als die des Stahls LHD-12, der 21 J aufweist. Jedoch zeigen beide Stähle in diesem Temperaturbereich eine höhere Schwankung in der Zähigkeit.

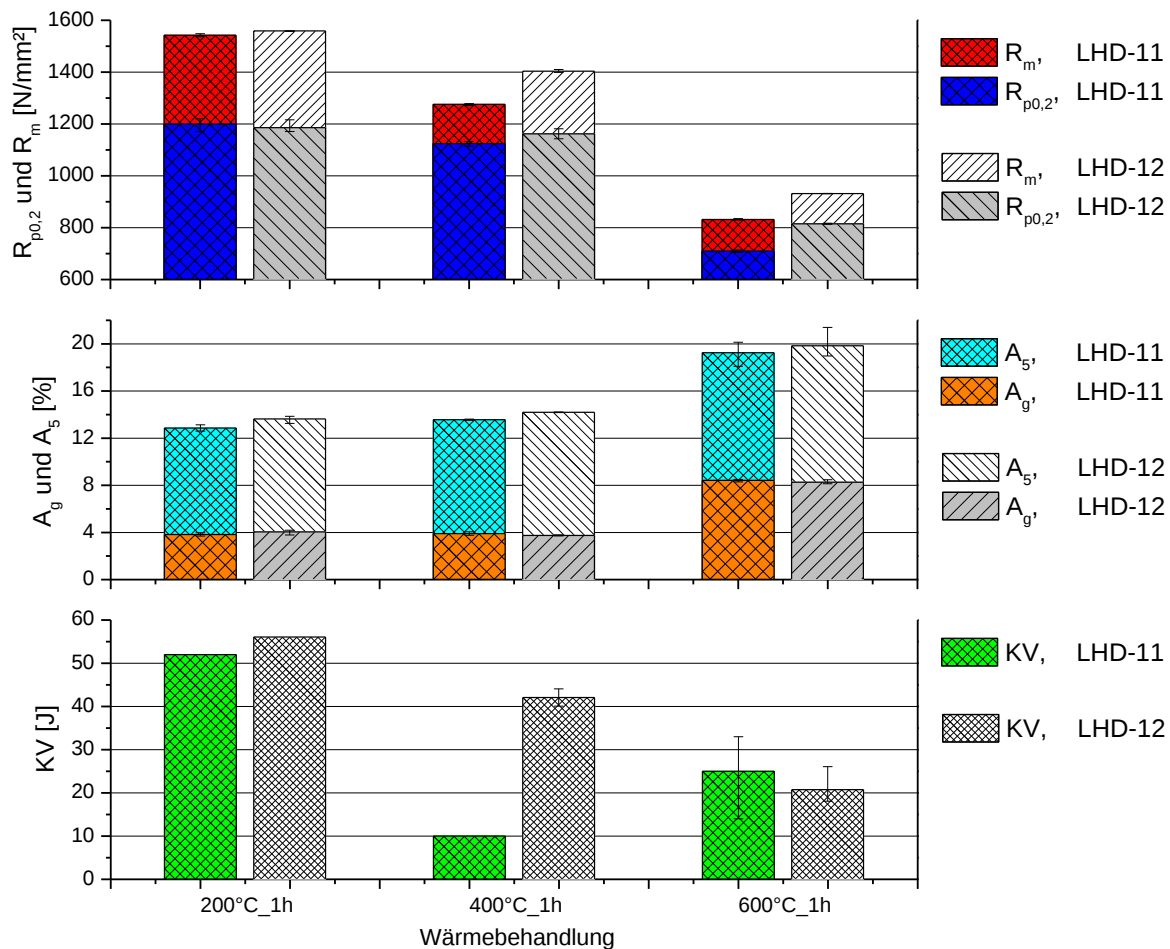


Bild 4.27: Entwicklung der mechanischen Eigenschaften durch Vergüten ($T_A=950\text{ °C}$, $t_A=5\text{ min}$) des Ausgangszustandes der Stähle LHD-11 und LHD-12.

Die Mikrostruktur der vergüteten Stähle LHD-11 und LHD-12 ist in Bild 4.28 und Bild 4.29 gezeigt. Der Stahl LHD-11 zeigt nach einer Anlasstemperatur von 200 °C eine martensitische Struktur, deren Lanzetten in der REM-Aufnahme durch klar differenzierte Grenzflächen gekennzeichnet sind. Innerhalb der Lanzetten sind nur geringe Mengen an Karbiden zu beobachten. Diese sind sehr klein und in der gewählten Auflösung kaum zu erkennen. Bei 400 °C Anlasstemperatur bilden sich deutlich größere Karbide, die bereits in der LOM-Aufnahme als schwarze Punkte sichtbar sind. Im REM-Bild sind überwiegend längliche Karbide innerhalb der Lanzetten aber auch entlang der Grenzflächen vorzufinden. Die einzelnen Lanzetten der martensitischen Matrix lassen sich in der REM-Aufnahme kaum noch identifizieren. Bei 600 °C Anlasstemperatur sind die Karbide stärker eingeformt und weisen eine globulare Morphologie auf. Sie liegen sowohl innerhalb der Lanzetten als auch entlang der Grenzflächen, wobei die Kontur der Grenzflächen noch stärker verschwimmt.

Der Stahl LHD-12 in Bild 4.29 zeigt bei 200 °C ähnlich dem LHD-11 eine martensitische Mikrostruktur, bei der die Lanzetten deutlich durch die Kontur der Grenzflächen

hervorgehoben sind. Die Lanzettengrenzflächen scheinen noch stärker hervorzutreten als beim Stahl LHD-11. Außerdem sind bei dem Stahl LHD-12, insbesondere innerhalb der großen Lanzetten, vermehrt Karbide zu beobachten. Nach 400 °C Anlasstemperatur sind in der Mikrostruktur weniger Karbide zu sehen als beim Stahl LHD-11. Weiterhin sind die Grenzflächen sowohl in der LOM-Aufnahme als auch in der REM-Aufnahme noch klar erkennbar. Nach 600 °C Anlasstemperatur sind vermehrt eingeformte Karbide zu sehen, die bevorzugt entlang der Grenzflächen vorliegen. Innerhalb der Lanzetten liegen weniger Karbide vor als beim Stahl LHD-11 nach 600 °C Anlasstemperatur. Auch sind die Grenzflächen nach 600 °C noch stärker differenzierbar als beim Stahl LHD-11.

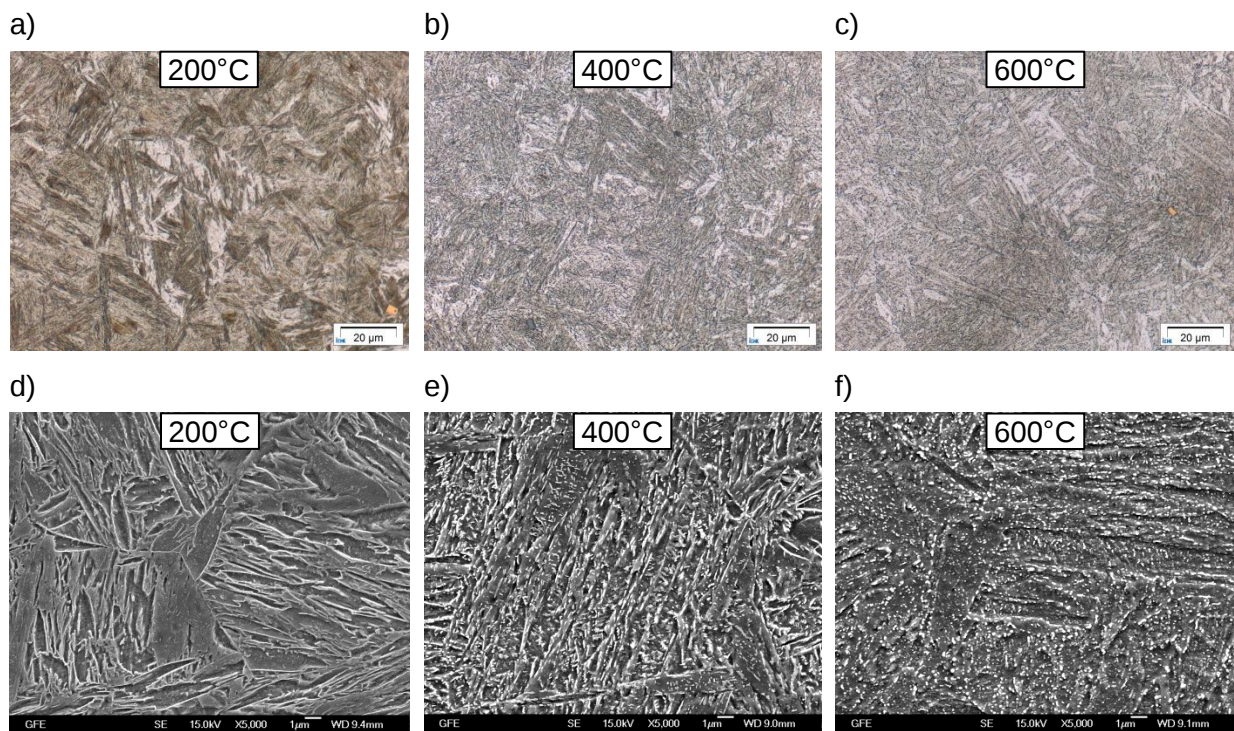


Bild 4.28: a)-c) Gefügebilder des Stahls LHD-11 nach einer Härtung und einer Anlassbehandlung bei 200 °C, 400 °C bzw. 600 °C für je 1 Stunde, d)-f) REM-Aufnahmen der unter a)-f) gezeigten Gefüge.

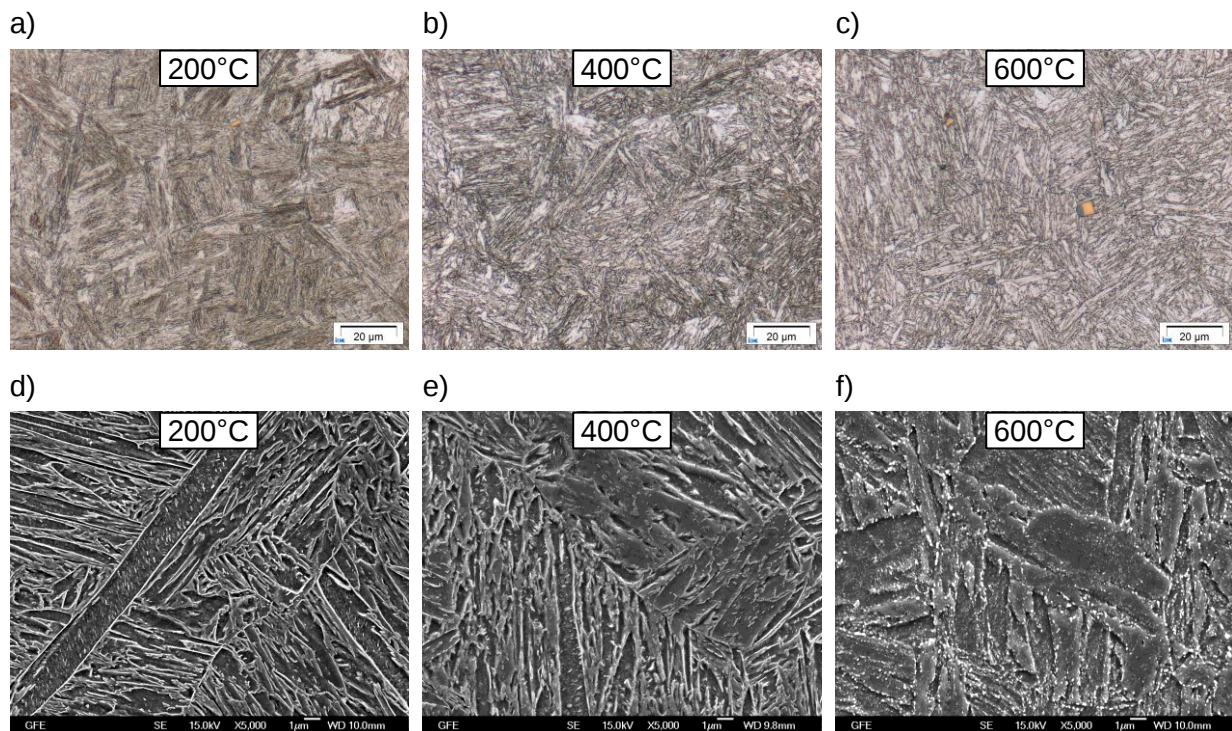


Bild 4.29: a)-c) Gefügebilder des Stahls LHD-12 nach einer Härtung und einer Anlassbehandlung bei 200 °C, 400 °C bzw. 600 °C für je 1 Stunde, d)-f) REM-Aufnahmen der unter a)-c) gezeigten Gefüge.

4.8 Pilotversuch

4.8.1 Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der Pilotschmelze LHD-P2 in Bild 4.30 stammt aus dem Ø 23 mm Rundstabmaterial, welches nach dem Walzen an ruhender Luft abgekühlt ist. Die Aufnahmen in Bild 4.30 zeigen das Gefüge im Längsschliff bei 1000-facher Vergrößerung im Lichtmikroskop sowie bei höherer Vergrößerung im Rasterelektronenmikroskop. Das Gefüge des Stahls LHD-P2 besteht aus Lanzettenmartensit. Anhand der REM-Aufnahmen aus Bild 4.30 ist zu sehen, dass Lanzettenpakete mit mehr Karbiden und welche mit weniger Karbiden vorliegen. Die sichtbaren Karbide liegen dabei innerhalb der Lanzetten und weisen eine längliche lanzettenförmige Morphologie auf.

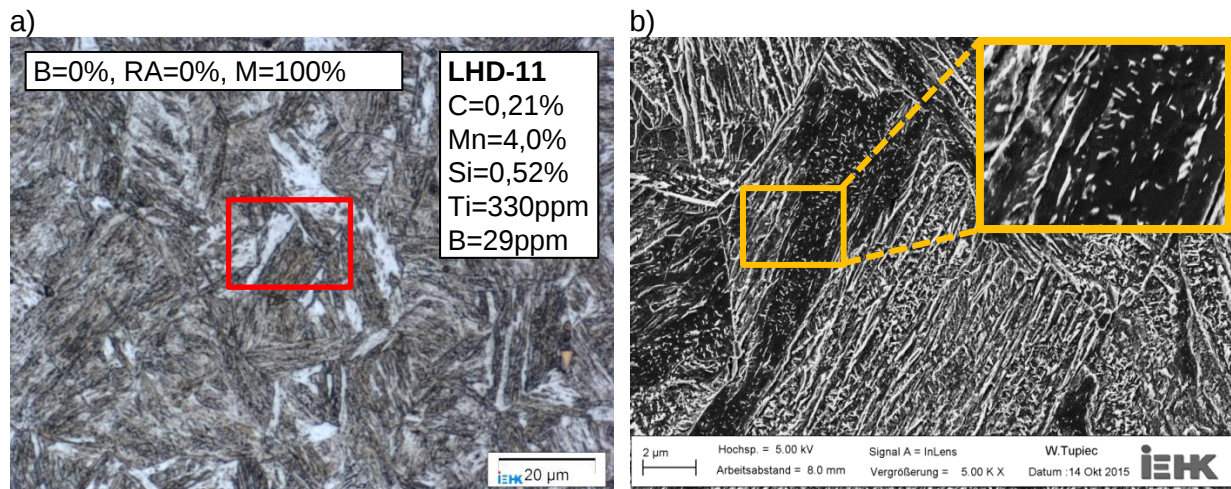


Bild 4.30: Mikrostruktur vom Ausgangszustand des Stahls LHD-P2 im a) Lichtmikroskop und b) Rasterelektronenmikroskop.

Das Umwandlungsverhalten des Stahls LHD-P2 entspricht im Wesentlichen dem der Laborschmelze LHD-11 und ist in Bild 4.31 dargestellt. Die bainitische Umwandlung ist zu langen Abkühl dauern verschoben. Die erste dilatometrisch messbare Umwandlung findet bei $t_{8/5} = 5400$ s (1,5 h) statt, wobei erste bainitische Strukturen bei kürzeren Abkühl dauern metallografisch nachgewiesen werden können.

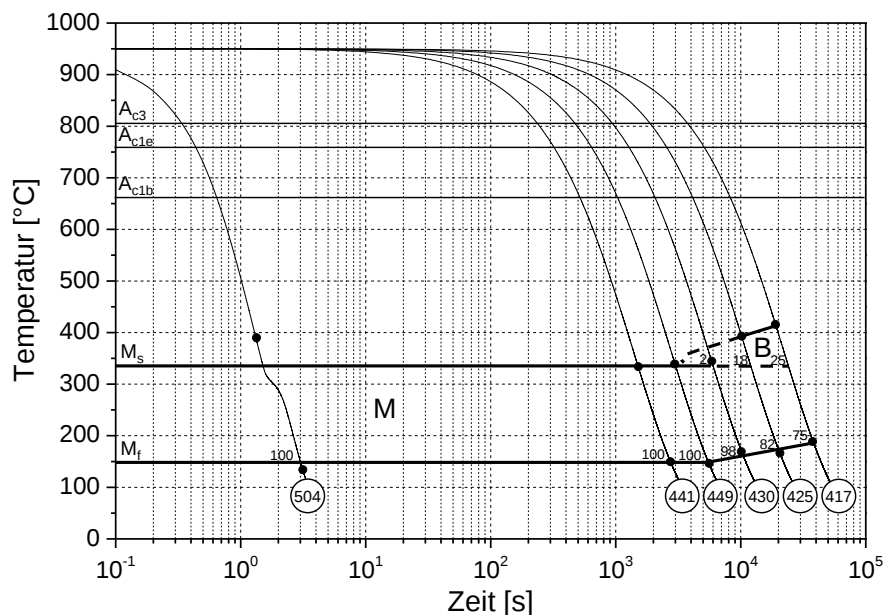


Bild 4.31: ZTU-Schaubild des Stahls LHD-P2 ($T_A=950$ °C, $t_A=5$ min).

4.8.2 Mechanische Eigenschaften des Halbzeugs

Das Anlassschaubild des Werkstoffes LHD-P2 ist in Bild 4.32 gezeigt. Die Zugfestigkeit liegt im Ausgangszustand bei 1400 N/mm² und bleibt bis zu einer Anlasstemperatur von 300 °C nahezu konstant. Oberhalb 300 °C fällt die Festigkeit bis zu 650 °C ab. Bei 700 °C ist ein

Anstieg der Festigkeit auf 1200 N/mm² zu beobachten. Die Dehngrenze beginnt im Ausgangszustand bei 930 N/mm² und steigt mit zunehmender Anlasstemperatur auf ein Maximum von 1150 N/mm² bei 350 °C. Zwischen 350 °C und 650 °C sinkt die Dehngrenze im gleichen Maße wie die Zugfestigkeit.

Die Bruchdehnung beginnt im Ausgangszustand bei 12,8 % und bleibt bis zur Anlasstemperatur von 300 °C auf einem gleichbleibenden Niveau zwischen 12 % und 13 %. Ab 350 °C nimmt sie sukzessive zu, bis bei 650 °C das Maximum erreicht wird. Zwischen 625 und 650 °C wird der größte Sprung der Bruchdehnung von 20 auf 29 % beobachtet. Bei 700 °C sinkt die Bruchdehnung auf 17 %. Die Kerbschlagbiegearbeit beträgt im Ausgangszustand 22 J und verhält sich bis 300 °C ähnlich der Bruchdehnung konstant. Die Gleichmaßdehnung hat im Ausgangszustand 4,6 %. Der Verlauf über die Anlasstemperatur entspricht der der Bruchdehnung. Erst bei 700 °C wird der Abstand zwischen der Gleichmaßdehnung und der Bruchdehnung geringer.

Im Gegensatz zur Bruchdehnung zeigt der Werkstoff LHD-P2 bei 400 °C ein Minimum von 9 J. Die Kerbschlagbiegearbeit erhöht sich bis 450 °C auf 19 J, fällt jedoch mit weiterer Erhöhung der Temperatur bis zu einem erneuten Minimum bei 550 °C auf 7 J ab. Wird die Temperatur weiter erhöht, steigt die Kerbschlagbiegearbeit schnell an und erreicht bei 650 °C ein Maximum von 48 J.

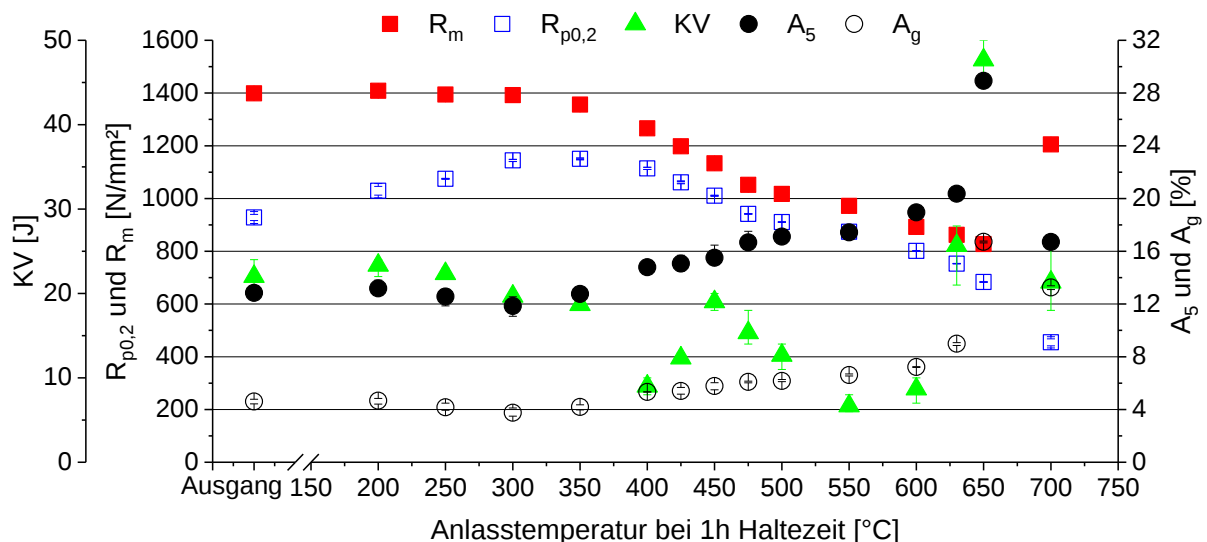


Bild 4.32: Anlassschaubild des Werkstoffes LHD-P2.

Die Mikrostruktur des Stahls LHD-P2 bei 400 °C, 500 °C und 650 °C ist in Bild 4.33 anhand von REM- und LOM-Aufnahmen gezeigt. Die Aufnahmen aus dem Rasterelektronenmikroskop zeigen jeweils einen Ausschnitt aus demselben Bereich der

lichtoptischen Aufnahme. Ergänzend zeigt das Bild Bruchflächen aus dem Kerbschlagbiegeversuch von den jeweiligen Zuständen. Die lichtoptischen Aufnahmen zeigen bei allen Zuständen einen stark angelassenen Martensit mit vielen Ausscheidungen. Die Detailaufnahmen aus dem REM zeigen viele Karbide, die fein verteilt innerhalb der Martensitlanzetten liegen und sehr häufig entlang der Grenzflächen vorzufinden sind. Anhand der Bruchflächen ist ein Bruchverhalten nach dem Spaltbruchmechanismus zu erkennen, wobei große Anteile interkristallin versagter Bereiche zu erkennen sind.

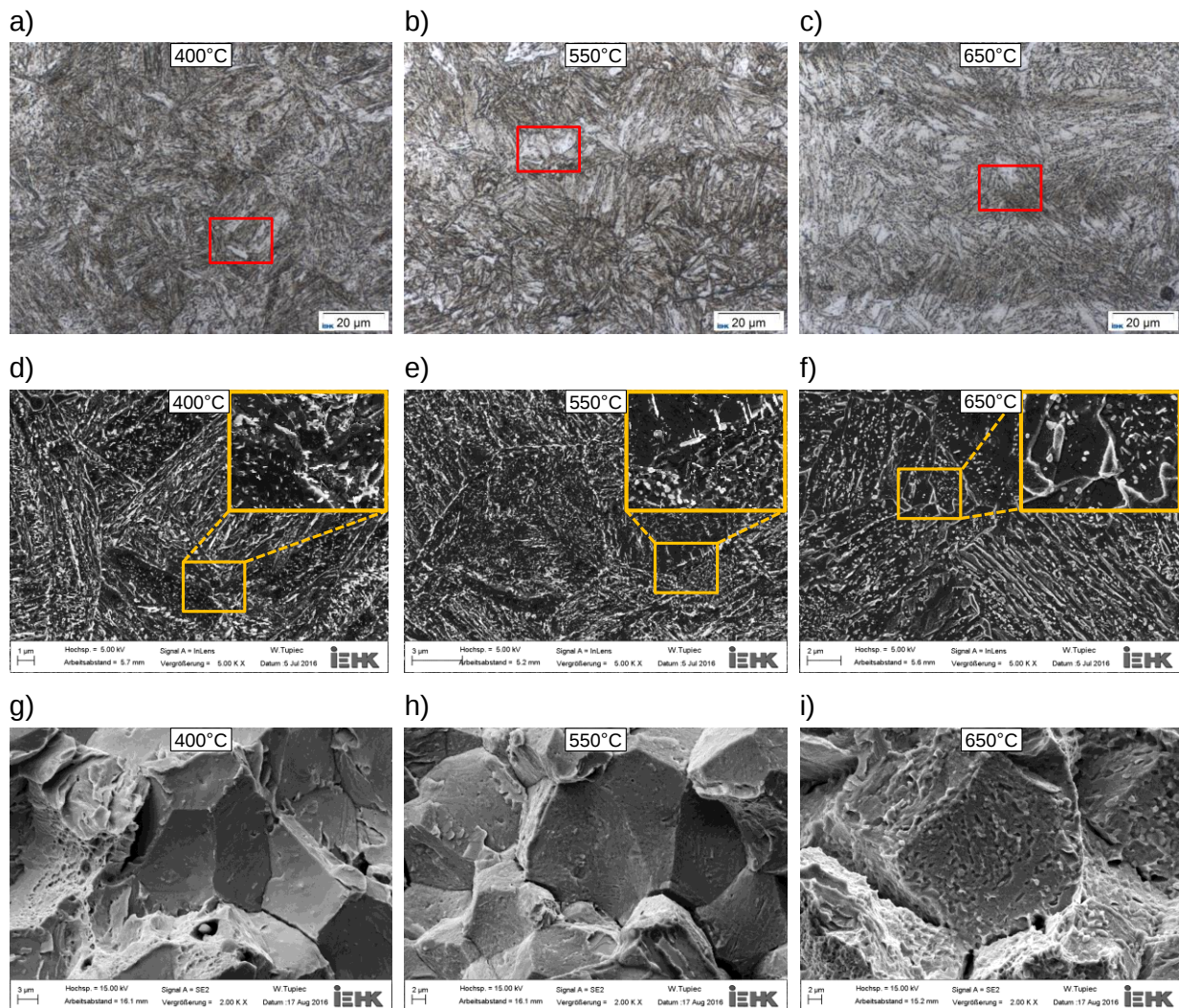


Bild 4.33: Mikrostruktur und Bruchflächen aus dem Kerbschlagbiegeversuch des Stahls LHD-P2 nach dem Anlassen bei a), d) und g), 400 °C, b), e) und h) 550 °C und c), f) und i) 650 °C.

Um die Abläufe im Bereich des Umwandlungsgebietes nahe A_{c1} zu untersuchen, wurden Langzeitglühungen für 24 Stunden bei 630 °C, 660 °C und 690 °C durchgeführt. Die mechanischen Kennwerte sowie die Spannung-Dehnung-Verläufe der jeweiligen Zustände sind in Bild 4.34 gezeigt. Der Übergang vom elastischen in den plastischen Bereich bei den 630 °C Proben ist kontinuierlich, wobei ein Ansatz des diskontinuierlichen Übergangs zu

erkennen ist. Jedoch wird keine ausgeprägte obere oder untere Streckgrenze beobachtet. Der Werkstoff weist über einen weiten Bereich eine Festigkeit im Bereich der Zugfestigkeit bei 712 N/mm^2 auf, bevor es zu einer Abnahme der Festigkeit und einer Einschnürung kommt. Die Gleichmaßdehnung liegt bei $15,8 \%$. Die Brucheinschnürung beträgt beim Versagen 68% . Die Kerbschlagbiegearbeit liegt bei 58 J . Nach dem Anlassen bei 660°C weist der Werkstoff eine komplett andere Charakteristik der Spannung-Dehnung-Kurve auf. Die Dehngrenze ist mit 516 N/mm^2 um 67 N/mm^2 geringer als bei der tieferen Anlasstemperatur. Auch dieser Zustand zeigt einen kontinuierlichen Übergang vom elastischen in den plastischen Bereich. Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch im Verfestigungsverhalten festzustellen. Die Verfestigung beschreibt einen sigmoidalen Verlauf und weist bis zu einer Dehnung von über 20% eine dynamische Reckalterung auf, deren Spannungsmaxima mit zunehmender Dehnung weiter auseinanderliegen. Die Zugfestigkeit von 943 N/mm^2 wird erst nach $28,5 \%$ Dehnung erreicht. Die Einschnürung erfolgt über einen kurzen Bereich, sodass die Bruchdehnung bei $33,4 \%$ liegt. Die Kerbschlagbiegearbeit ist mit 54 J vergleichbar mit der 630°C -Probe. Allerdings weist die 660°C -Probe mit 38% eine deutlich geringere Brucheinschnürung auf. Das Anlassen des Stahls LHD-P2 bei 690°C führt zu einer geringen Dehngrenze von 445 N/mm^2 . Der Werkstoff verfestigt sehr stark bis 1235 N/mm^2 Zugfestigkeit und $7,6 \%$ Bruchdehnung, die aufgrund des sofortigen Versagens der Gleichmaßdehnung entspricht. Es findet keine Einschnürung statt. Die Kerbschlagbiegearbeit beträgt 13 J .

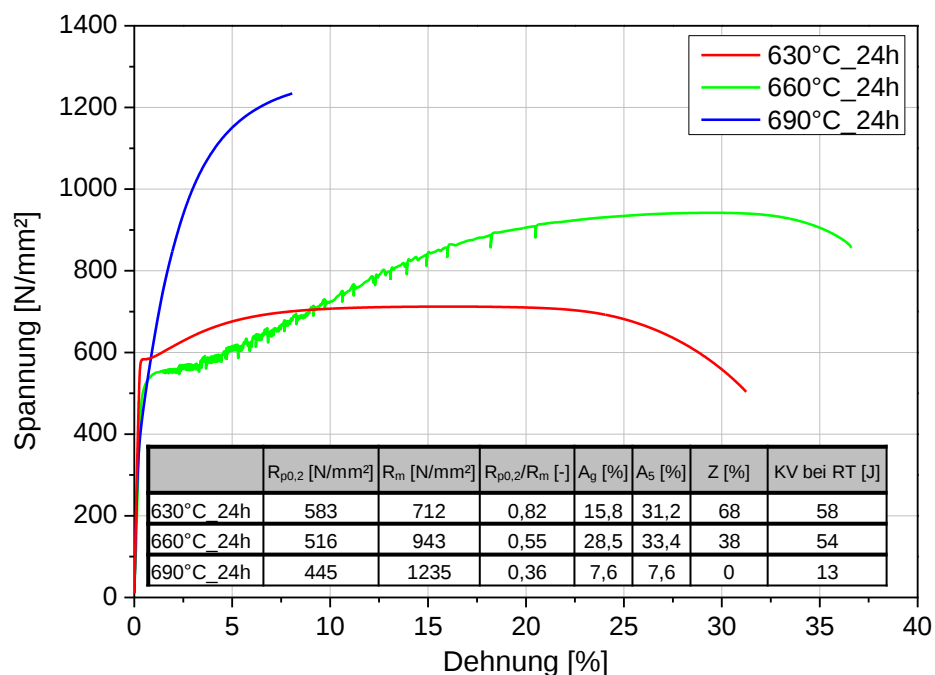


Bild 4.34: Spannung-Dehnung-Verläufe des Stahls LHD-P2 nach Anlasstemperaturen von 630°C , 660°C und 690°C für 24 h .

Die Mikrostruktur der für 24 Stunden ausgelagerten Proben ist in Bild 4.35 dargestellt. Nach 630 °C zeigt die lichtoptische Aufnahme einen stark angelassenen Martensit. Unter höherer Vergrößerung im Rasterelektronenmikroskop in Bild 4.35 d) sind viele Karbide innerhalb der Körner sowie entlang der Grenzflächen zu finden. Die Matrix besteht aus Ferrit, der durch Erholungs- und Rekristallisationsvorgänge aus Martensit entstanden ist. Weiterhin sind entlang der Grenzflächen kleine (0,2 µm - 1 µm) hervorstehende Inseln zu finden, die auf martensitisch-austenitische Gefügebestandteile hindeuten. Die Bruchfläche einer Kerbschlagbiegeprobe zeigt ein Bruchbild, welches Bereiche aufweist, die sowohl nach dem Spaltbruchmechanismus als auch nach dem Gleitbruchmechanismus versagt haben. Weiterhin sind neben dem transkristallinen Versagen auch interkristallin gebrochene Strukturen zu sehen. Auf der Bruchfläche wurde mittels EDX die chemische Zusammensetzung an ausgewählten Punkten bestimmt. In den transkristallin versagten Bereichen beträgt der Mangangehalt 4 Gew.-% und stimmt damit mit dem global vorliegenden Mangangehalt überein. In den interkristallinen Bereichen lassen sich jedoch erhöhte Mangangehalte bis 9 Gew.-% nachweisen, die auf eine Anreicherung während der Auslagerung bei 630 °C deuten. Die höheren Mangangehalte werden insbesondere auf den hervorgehobenen globularen Strukturen, die innerhalb der transkristallinen Flächen vorliegen, gemessen.

Die bei 660 °C ausgelagerte Probe zeigt bereits in der lichtoptischen Aufnahme wesentlich stärker hervorgehobene fein strukturierte Grenzflächen, die großteils lanzettenförmig angeordnet sind. Weiterhin sind weniger Karbide zu sehen als bei 630 °C. Diese Beobachtungen werden im Rasterelektronenmikroskop in Bild 4.35 e) bestätigt. Es sind deutlich weniger Karbide zu sehen, die wiederum fast ausschließlich innerhalb der tiefer liegenden ferritischen Bereiche vorliegen. Die hervorstehenden Strukturen weisen sowohl globulare als auch lanzettenförmige Morphologie auf. Diese haben zum Teil eine strukturierte Oberfläche, die auf Martensit hindeutet und zum Teil glatte Strukturen, die auf Austenit hinweisen. Die gemessenen Mangangehalte weisen in dieser Bruchfläche eine weite Spanne auf. Es liegen Bereiche vor, die mit 2,5 Gew.-% unterhalb des mittleren Gehaltes von 4 Gew.-% liegen. Diese sind in interkristallinen Bereichen, die jedoch nicht hervorstehen, vorzufinden. Die hervorstehenden globularen Strukturen, die innerhalb der interkristallinen Bereiche vorliegen, haben einen erhöhten Mangangehalt, der zwischen 7 Gew.-% und 14 Gew.-% betragen kann. Im transkristallinen Bereich wurde ein erhöhter Mangangehalt von 6 Gew.-% gemessen. Das vorliegende Bruchbild zeigt nur wenig Bereiche, die nach dem Gleitbruchmechanismus versagen. Überwiegend sind interkristallin versagte Flächen vorzufinden.

Das Gefüge nach der Auslagerung bei 690 °C ähnelt lichtmikroskopisch dem Gefüge nach der Anlassbehandlung 660 °C. Jedoch wird im REM deutlich, dass zum einen kaum noch Karbide vorliegen und zum anderen der Anteil der martensitischen Bereiche deutlich überwiegt. Dieser ist lanzettenförmig ausgeprägt, strukturiert und steht im REM-Bild im Vergleich zum Ferrit stärker hervor. Der Ferrit liegt zwischen den Martensitlanzetteln, die je nach Orientierung im Raum auch als Platten erscheinen, was in Bild 4.35 f) in der unteren Bildhälfte zu sehen ist. Das Bruchbild wird von interkristallinen Bruchflächen dominiert. Es sind geringe Anteile zu sehen, die nach dem Gleitbruchmechanismus versagt sind, wobei die Waben eine starke Scherung aufweisen und damit erst im letzten Schritt des Bruches entstanden sind. Die Analyse mittels EDX enthüllt Bereiche, die eine deutliche Verringerung des Mangangehaltes aufweisen. Es gibt aber auch Bereiche mit erhöhten Mangangehalten, die zwischen 6 und 10 Gew.-% gemessen wurden. Diese wurden wieder an den globularen hervorstehenden Strukturen bestimmt.

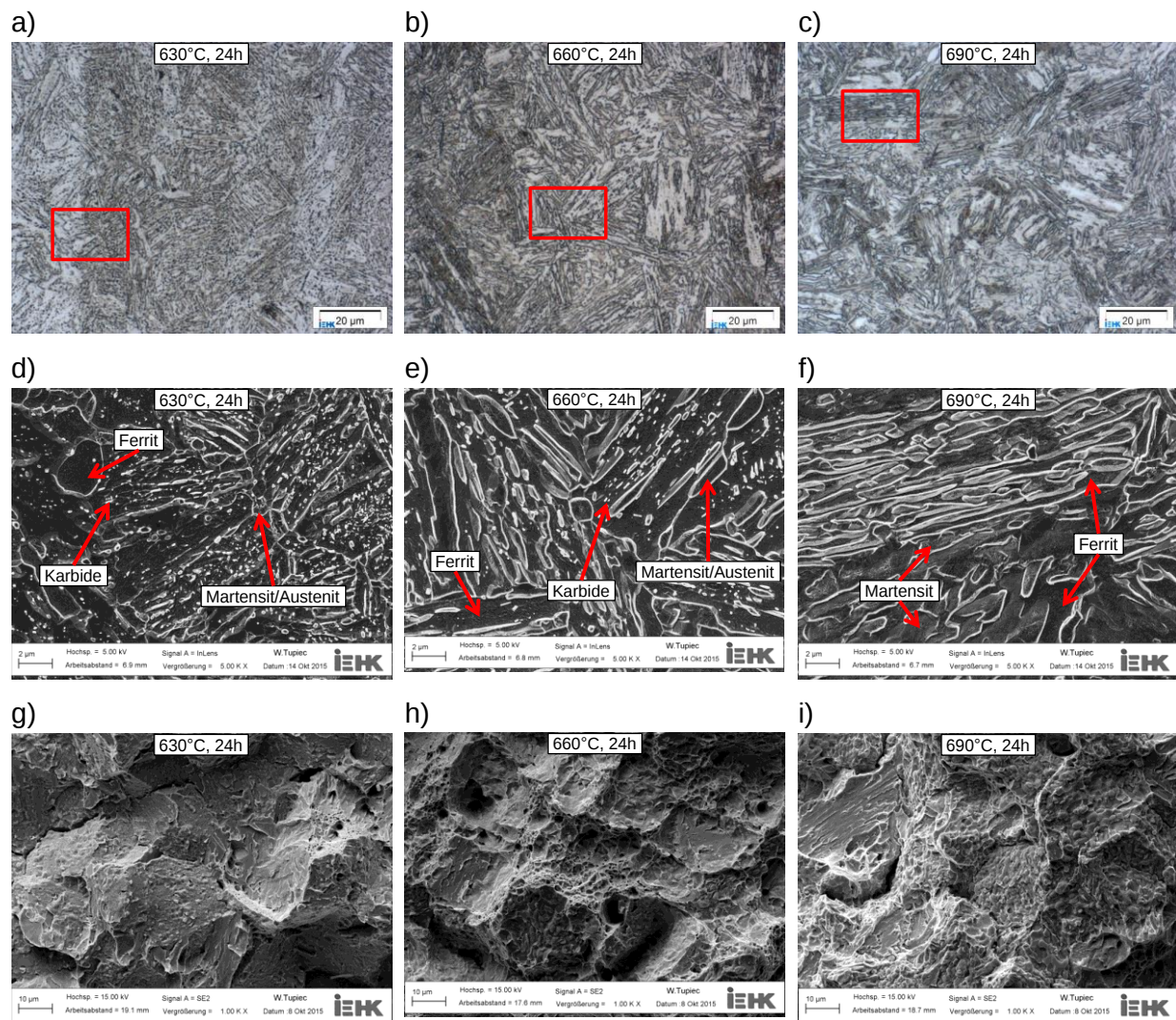


Bild 4.35: a)-c) Gefügebilder des Stahls LHD-P2 nach einer Langzeitauslagerung für 24 Stunden bei 630 °C, 660 °C und 690 °C, d)-f) REM-Aufnahmen der unter a)-f) gezeigten Mikrostruktur, g)-i) Bruchflächenaufnahmen aus Kerbschlagbiegeproben.

5 Diskussion

In diesem Kapitel werden der Einfluss der Legierungselemente auf die Mikrostruktur, das Umwandlungsverhalten sowie die daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften detailliert betrachtet und zusammenhängend diskutiert. Daraus wird eine Empfehlung für die Prozessierung von lufthärtenden Schmiedestählen mit dem Ziel der industriellen Umsetzung gegeben. Ferner werden auf Basis der zugrunde liegenden Daten und der Literatur Hypothesen abgeleitet, die für die beobachteten Phänomene schlüssige Erklärungen bieten.

5.1 Mikrostruktur und Umwandlungsverhalten

In der Arbeit wurden Stähle mit verschiedenen Mangangehalten untersucht, bei denen die diffusionsgesteuerten Phasenumwandlungen unterdrückt werden sollten, um ein martensitisches Gebrauchsgefüge einzustellen. Da die Abkühlrate neben dem Kühlmedium im Wesentlichen von der Geometrie und der Masse des zu kühlenden Werkstoffes abhängt, war das Ziel, dass die entwickelten Laborschmelzenblöcke mit einer Geometrie 60x60x1050 mm martensitisch aushärten. Die Ausprägung der Mikrostruktur bezieht sich somit auf die Abkühlung dieser Blöcke nach dem letzten Warmumformschritt an ruhender Luft. Insofern weisen die meisten gezeigten Stähle ein martensitisches Gefüge auf.

Ein Großteil der kommerziell verwendeten martensitischen Stähle besteht aus Plattenmartensit, Lanzettenmartensit oder einer Mischung beider Arten. Da in niedriglegierten Stählen erste Plattenmartensitstrukturen ab Kohlenstoffgehalten oberhalb 0,5 Gew.-% auftreten, und die in dieser Arbeit variierte Kohlenstoffspanne zwischen 0,07 und 0,3 Gew.-% liegt, bestehen die in dieser Arbeit untersuchten martensitischen Stähle überwiegend aus Lanzettenmartensit [15, 25, 33, 35].

Die meisten untersuchten Stähle weisen ein martensitisches Gefüge auf, das eine Lanzettenform hat. Es gibt jedoch eine Ausnahme, die aufgrund des hohen Legierungsgehaltes hexagonalen ϵ -Martensit aufweist. In der Literatur wird ϵ -Martensit bei Stählen mit einem Mangangehalt oberhalb 10 Gew.-% beobachtet [36]. Der Stahl LHD-6 mit 10 Gew.-% Mangan und 0,3 Gew.-% Kohlenstoff weist bereits in der lichtoptischen Aufnahme eine für ϵ -Martensit charakteristische Ausprägung auf, die sich durch parallel ausgerichtete Latten, wie sie in Bild 4.2 zu sehen sind, hervorhebt. Der Nachweis für die unterschiedlichen Phasenbestandteile des Stahls LHD-6 erfolgte ergänzend mit röntgenografischen Untersuchungen. In Bild 5.1 ist die Auswertung der Untersuchung gezeigt. Im Diagramm wird zwischen der kubisch-raumzentrierten (bcc-Ferrit) und der

tetragonal verzerrten Struktur (bct-Martensit) differenziert. Diese Unterscheidung ist zu vernachlässigen, da die tetragonale Verzerrung des martensitischen Gitters erst ab Kohlenstoffgehalten über 0,6 Gew.-% eine deutliche Ausprägung aufweist [11]. Diese Verzerrung wird durch den zwangsgelösten Kohlenstoff gebildet. Wird der Martensit jedoch angelassen, lagert sich der Kohlenstoff in den aufgeweiteten Gitterbereichen wie Versetzungen und Grenzflächen an oder bildet Karbide, sodass die tetragonale Verzerrung schnell abgebaut wird [35]. Gleiches findet statt, wenn der Kohlenstoff aufgrund einer langsamen Abkühlung durch den Selbstanlasseffekt genügend Zeit bekommt, aus der Zwangslösung zu diffundieren [11, 38, 59]. Zudem ist in Fe-Mn-C Legierungen die Tetragonalität des Martensits schwächer ausgeprägt als im Fe-C System [3].

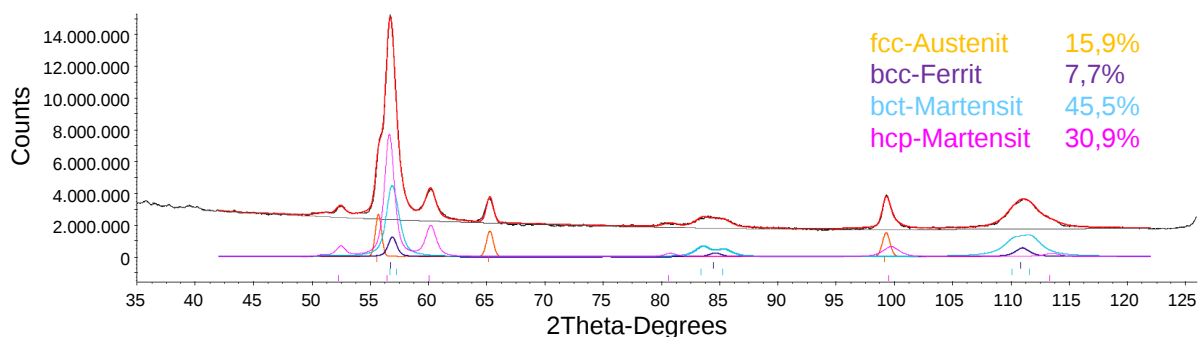


Bild 5.1: Röntgendiffraktometrische Analyse der Mikrostruktur vom Stahl LHD-6 im Ausgangszustand.

Während der gleichgewichtsnahen Erwärmung des LHD-6 kann in der Dilatationskurve zwischen 200 und 300 °C eine leichte Expansion beobachtet werden, was in Bild 5.2 gezeigt ist. Diese geringfügige Volumenzunahme kann durch die Umwandlung von ϵ -Martensit zu Austenit erklärt werden. Auch Schumann, Hwang et al. und Heo et al. [44, 100, 101] beobachten zwischen 200 °C und 300 °C diese Volumenzunahme bei der Umwandlung des ϵ -Martensits zu Austenit in ihren binären Fe-Mn Legierungen mit 12 Gew.-% Mangan. Die Kontraktion bei der α - γ -Umwandlung ist kaum ersichtlich. Erst mit erhöhter Aufheizrate ist eine deutliche, jedoch sehr geringe Kontraktion messbar. Ein Grund für dieses Verhalten könnte in dem hohen Anteil der Austenitbildner Mn und C liegen. Sie verschieben den Umwandlungsbereich zu tiefen Temperaturen. Sofern die Umwandlung zum Austenit bei tiefen Temperaturen einsetzt und das Zweiphasengebiet ein weites Temperaturfenster einnimmt, würde sich bei einer gleichgewichtsnahen Aufheizrate die thermische Ausdehnung mit der Kontraktion aufgrund der austenitischen Umwandlung überlagern, sodass keine eindeutige Umwandlung anhand der Dilatation detektiert werden kann. Ein weiterer Grund für die schwache Kontraktion beim Aufheizen könnte der hohe Austenitanteil von 45 % sein, der

sich nach der Umwandlung von ε -Martensit in Austenit bei Temperaturen oberhalb von 200°C einstellt.

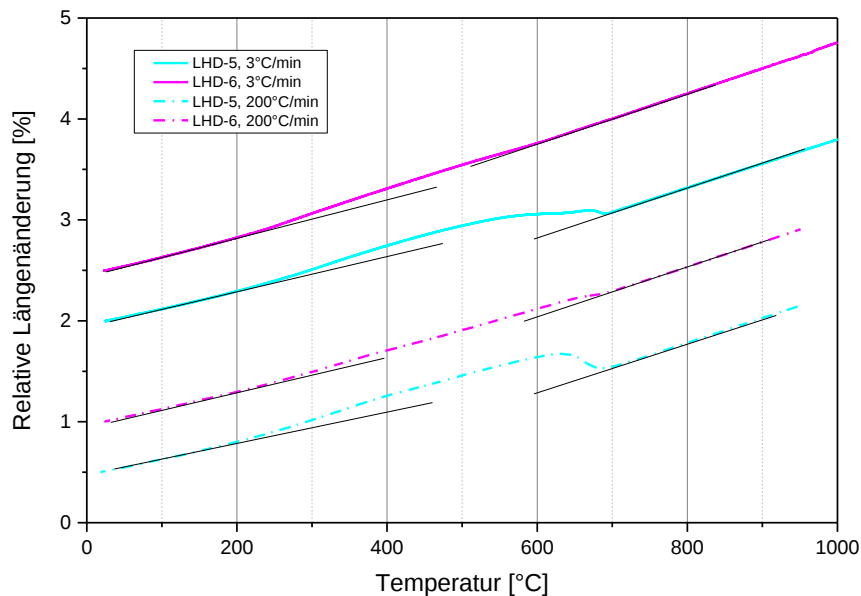


Bild 5.2: Dilatationskurven beim Erwärmen der Stähle LHD-5 und -6 nach schneller und langsamer Aufheizrate.

Auffällig ist, dass der LHD-5 trotz identischem Mangangehalt im Vergleich zum LHD-6 röntgenographisch sowie lichtoptisch keinen ε -Martensit aufweist. Jedoch zeigt er im Dilatometer die gleiche Expansion zwischen 200 °C und 300 °C, wie sie beim LHD-6 beobachtet wird. Die Begründung, warum LHD-5 lichtoptisch keinen identifizierbaren ε -Martensit aufweist, könnte im Kohlenstoffgehalt liegen. Der Stabilitätsbereich des ε -Martensits nimmt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt zu [45]. Beide Stähle liegen mit 10 Gew.-% Mangan an der Grenze zum Existenzbereich des ε -Martensits. Der Mangangehalt in den geseigten Zonen in Bild 4.5 ist bei beiden Stählen ähnlich und liegt oberhalb 10 Gew.-%. Der einzige Unterschied liegt somit im Kohlenstoffgehalt, der ausreicht, den ε -Martensit soweit zu stabilisieren, dass er lichtoptisch sichtbar ist und mittels XRD detektiert werden kann. Die Struktur des LHD-5 aus Bild 4.2 zeigt Hinweise darauf, dass ε -Martensit vorgelegen haben muss. Sie weist Bereiche auf, in denen parallel angeordnete Grenzflächen vorliegen, innerhalb derer quer dazu feine Lanzetten vorzufinden sind. Diese Ausprägung findet statt, wenn ε -Martensit entweder während der Abkühlung oder bei plastischer Verformung zu α -Martensit umwandelt [44, 47, 48]. Der Werkstoff könnte unter Umständen während der Präparation umgeklappt sein, sodass die betrachtete Oberfläche aus α -Martensit besteht, jedoch unter der Oberfläche noch Bestandteile an ε -Martensit vorliegen. Diese sind in dem Fall so gering, dass sie für eine röntgenografische Detektion nicht ausreichen, da mit

dieser Phasenanteile unter 5 % kaum festzustellen sind [45]. Dadurch könnte trotz fehlender Detektion mittels XRD oder der Lichtmikroskopie die im Dilatometer sichtbare Expansion begründet werden.

Neben den martensitischen Stählen mit Mangangehalten über 4 Gew.-%, haben die Stähle LHD-1, -2 und -12, jeweils mit 3 Gew.-% Mangan, ein überwiegend bainitisches Gefüge entwickelt. Ein direkter Vergleich des Stahls LHD-12 mit den Stählen LHD-1 und -2 zeigt, dass das Zulegieren von Titan, Bor, Molybdän und Silizium einen wesentlichen Einfluss auf die Verlagerung der bainitischen Umwandlung zu längeren Abkühlraten hat. Der Restaustenitanteil ist bei den drei Werkstoffen im Ausgangszustand vergleichbar. Jedoch hat der LHD-12 sowohl innerhalb des Bainits als auch innerhalb des Martensits weniger Karbide als die Stähle LHD-1 und LHD-2. Diese Beobachtung kann auf den höheren Gehalt von Silizium zurückgeführt werden, welcher die Zementitbildung hemmt [93, 131]. Silizium ist nicht in Zementit löslich, sodass sich beim Wachstum der Karbide Silizium entlang der Wachstumsfront anreichert. Silizium erhöht die Aktivität des Kohlenstoffs und hemmt dadurch in dieser Region die Diffusion des Kohlenstoffs zum Karbid, wodurch die Wachstumsrate verringert wird [93].

Der erhöhte Siliziumgehalt stabilisiert weiterhin die Korngrenzen sowie die Lattengrenzflächen, wie beim Vergleich der Stähle LHD-11 und LHD-12 nach einer Vergütung in Bild 4.28 und Bild 4.29 zu sehen ist. Das Silizium hemmt die Bildung von Zementit, was dazu führt, dass der Kohlenstoff vermehrt zu den Grenzflächen diffundiert und diese stabilisiert, anstatt innerhalb der Latten auszuscheiden. Mit zunehmender Anlasstemperatur erhöht sich das Diffusionsvermögen, sodass sich Karbide ausscheiden können, die sich aufgrund der Segregation bevorzugt entlang der Grenzflächen bilden. Durch die starke Belegung der Grenzflächen mit Kohlenstoff und Karbiden werden diese vor Erholung und Rekristallisation geschützt und bleiben auch bei einer hohen Anlasstemperatur von 600 °C weitestgehend bestehen.

Einfluss von Mn, C, Ti+B und Mo auf die obere kritische Abkühlgeschwindigkeit

Der Einfluss unterschiedlicher Mangan- und Kohlenstoffgehalte auf die obere kritische Abkühlgeschwindigkeit ist in Bild 5.3 dargestellt. Für die Bestimmung der oberen kritischen Abkühlgeschwindigkeit wurde die erste Abkühlbahn gewählt, bei der eine reine martensitische Umwandlung beobachtet wurde. Der Einfluss von Kohlenstoff auf die obere kritische Abkühlgeschwindigkeit ist beim Vergleich der beiden Stähle LHD-1 und LHD-2 zu sehen. Bei einer Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes von 0,1 auf 0,3 Gew.-% erhöht sich die

$t_{8/5}$ -Zeit von 10 s auf 37 s. Ein Anstieg des Mangangehaltes auf 4,5 Gew.-% sowie des Kohlenstoffgehaltes auf 0,2 Gew.-% (beim LHD-7) erhöht die $t_{8/5}$ Zeit auf 540 s (9 Min). Eine weitere Erhöhung des Mangangehaltes auf 6,5 Gew.-% hemmt die diffusionsgesteuerten Phasenumwandlungen soweit, dass diese bei den durchgeführten Abkühlgeschwindigkeiten nicht mehr stattfinden und die $t_{8/5}$ -Zeit bei über 10800 s (3 h) liegt. Das Diagramm verdeutlicht die exponentielle Wirkung des Mangans oberhalb 3 Gew.-% auf die kritische Abkühlgeschwindigkeit.

Neben Mangan haben auch Molybdän und die Kombination aus Titan und Bor eine verzögernde Wirkung auf die bainitische Umwandlung. Eine Zugabe von 0,2 Gew.-% Mo erhöht die kritische Abkühlzeit von 540 s (9 Min) auf 5400 s (1,5 h). Das Legieren mit Titan und Bor verschiebt die kritische $t_{8/5}$ -Zeit auf 2160 s (36 Min). Obwohl Bor die Umwandlung des Bainits nach [106] kaum beeinflussen sollte, wird in dieser Arbeit ein deutlicher Einfluss auf die Verlagerung zu längeren Abkühl dauern festgestellt. Die Ursache könnte in der Belegung der Grenzflächen und der damit verbundenen Beeinflussung der Keimbildungsreaktionen liegen, die in diesem Legierungssystem einen anderen Einfluss haben als in den Legierungssystemen der anderen Autoren.

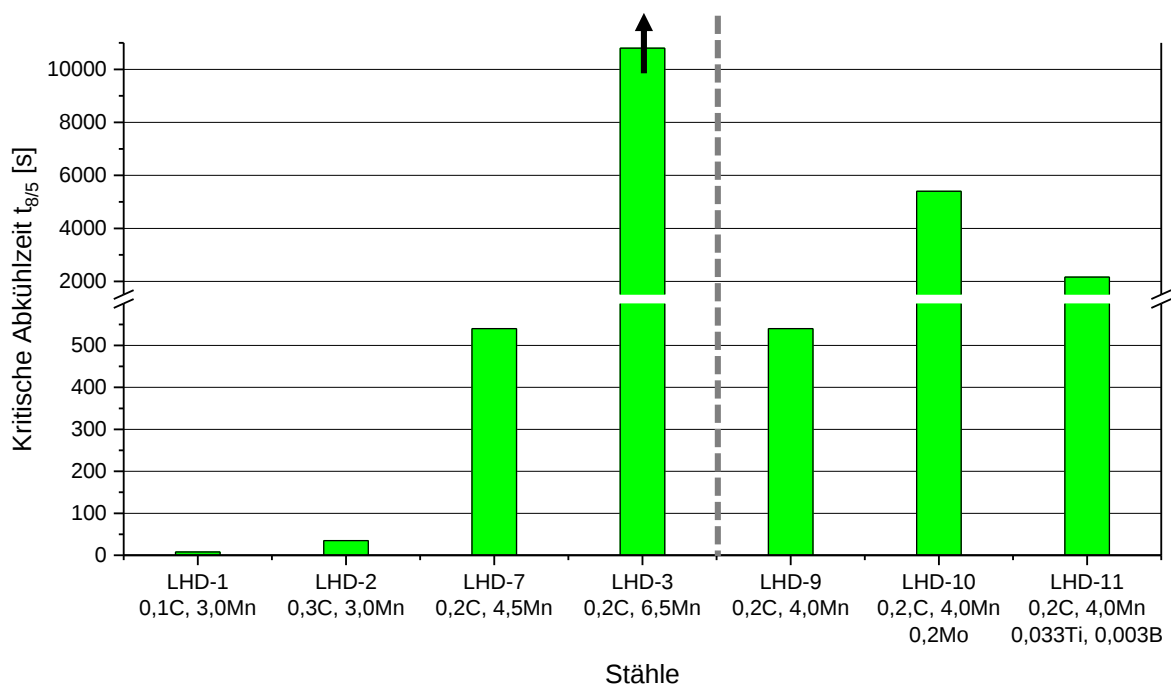


Bild 5.3: Einfluss des Mangangehaltes und der Elemente Ti+B und Mo auf die obere kritische Abkühlgeschwindigkeit.

In Bild 5.4 sind die Abkühlgeschwindigkeiten der LHD-Stähle in Abhängigkeit vom Mangangehalt dargestellt. Die grünen Punkte stellen dabei die Abkühlgeschwindigkeit der

LHD-Stähle dar, die aus der ermittelten kritischen Abkühlzeit $t_{8/5}$ bestimmt wurden. Damit wird also die mittlere Abkühlgeschwindigkeit zwischen 800 und 500°C angegeben. Die blauen Punkte wurden mithilfe der empirischen Gleichung 1 berechnet. Durch beide Verläufe wurden Trendlinien gelegt, deren mathematische Formeln ebenfalls in Bild 5.4 vermerkt sind. Die rot umrandeten Punkte stehen für den Stahl LHD-10, der mit 0,2 Gew.-% Mo legiert ist. Da Molybdän einen großen Einfluss auf die kritische Abkühlgeschwindigkeit hat, wurde dieser Stahl nicht in die Ermittlung der Trendlinie für die experimentellen Werte und die daraus resultierende Formel einbezogen. Die Formel gibt nur die Abhängigkeit vom Mangangehalt wieder. Bei den berechneten Werten hat Molybdän einen sehr geringen Einfluss, sodass die Punkte mit und ohne Molybdän nahezu übereinander liegen.

Da für die Abkühlgeschwindigkeit aus der Gleichung 1 keine Temperaturspanne angegeben wurde, dürfen die beiden Verläufe nicht direkt miteinander verglichen werden. Es lassen sich dennoch einige Rückschlüsse aus den beiden Verläufen ziehen. Beide Verläufe zeigen eine exponentielle Abhängigkeit der Abkühlgeschwindigkeit vom Mangangehalt. Der Einfluss des Kohlenstoffs ist bei den Werten mit 3 Gew.-% Mn zu sehen. Die Legierung mit 0,1 Gew.-% Kohlenstoff hat eine höhere kritische Abkühlgeschwindigkeit und die Legierung mit 0,3 Gew.-% Kohlenstoff weist hingegen eine geringere kritische Abkühlgeschwindigkeit auf. Die Wirkung von Molybdän wird bei der berechneten Abkühlgeschwindigkeit deutlich geringer eingeordnet als sie bei den Messungen der LHD-Stähle eintritt.

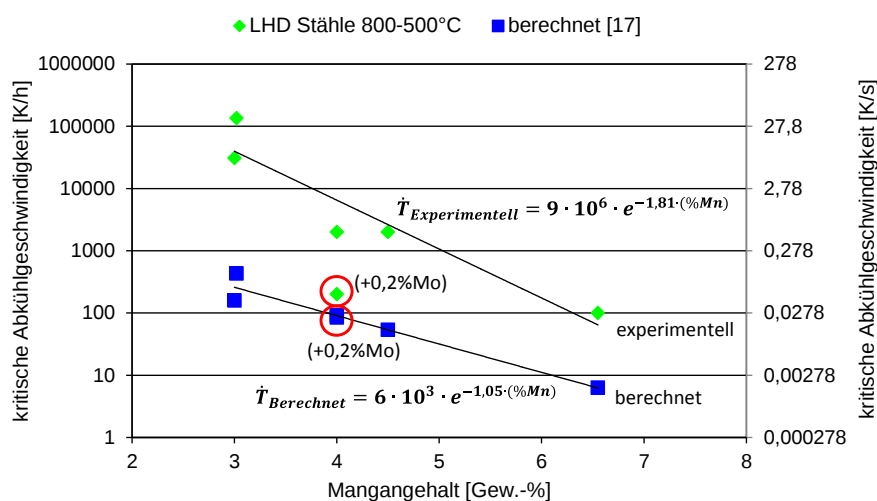


Bild 5.4: Vergleich der kritischen Abkühlgeschwindigkeit entnommen aus Messwerten und berechnet nach Gleichung 1 [17].

Einfluss der Austenitkonditionierung

Ein Vergleich zwischen den ATU- und den UATU-Diagrammen zeigt bei den Stählen LHD-9 und LHD-10 höhere Martensitstart- und Martensitfinishtemperaturen sowie höhere Bainitstart- und Bainitfinishtemperaturen (B_s und B_f). Des Weiteren ist die Bainitumwandlung zu kürzeren $t_{8/5}$ -Zeiten verschoben. Beim Stahl LHD-11 hingegen hat sich kein Unterschied eingestellt. Ein Grund für die Verlagerung der Umwandlungstemperaturen zu höheren Werten könnte in der Ausbildung eines größeren ehemaligen Austenitkorns, welches sich bei den Proben im UATU-Diagramm eingestellt hat, begründet sein. Ohne kornstabilisierende Maßnahmen war zu erwarten, dass sich bei den Stählen LHD-9 und LHD-10 mit zunehmender Austenitisierungstemperatur und einer Umformung bei 1200 °C ein gröberes Austenitkorn einstellt als nach einer Austenitisierung bei 950 °C. Bezüglich der martensitischen Umwandlung stellten bereits einige Autoren fest, dass M_s mit zunehmender Austenitkorngröße steigt [29, 31, 32]. Mit zunehmender Korngröße sinkt einerseits die Zahl der Keimbildungsstellen, andererseits wird auch der Widerstand für die sich ausbreitenden Martensitlatten verringert. Somit schreitet die Martensitbildung schneller voran. Ein schnelleres Fortschreiten der Martensitbildung resultiert in einer höheren detektierbaren M_s , da im Dilatometer nicht die exakte M_s , bei der sich die ersten Keime bilden, bestimmt wird, sondern die Temperatur gemessen wird, bei der bereits eine bestimmte Menge umgewandelt ist.

Bei der bainitischen Umwandlung beobachten Matsuzaki et al. [132] sowie Keul [9] eine höher werdende B_s mit zunehmender Korngröße. Ähnlich der martensitischen Umwandlung setzt sich die Gesamtumwandlungsgeschwindigkeit aus Keimbildung und Keimwachstum zusammen. Die vorliegenden Ergebnisse lassen darauf schließen, dass das Keimwachstum den Gesamtfortschritt der bainitischen Umwandlung dominiert. Mit wachsender Korngröße kann die Wachstumsfront ungehindert größere Wegstrecken zurücklegen, bevor andere Bainitbündel oder Korngrenzen die Ausbreitung behindern. Somit kann auch bei dem hier vorliegenden Bainit im Dilatometer eine höhere B_s mit zunehmender Korngröße beobachtet werden.

Beim Stahl LHD-11 entspricht die Korngröße aus dem UATU-Diagramm der Korngröße aus dem ATU-Diagramm. Daraus resultiert ein identisches Umwandlungsverhalten, das unabhängig von der vorherigen Prozessroute ist. Die Stabilität der Korngröße kann auf das Legieren mit Titan zurückgeführt werden. Dieses geht mit dem vorliegenden Stickstoff sowie

Kohlenstoff eine Verbindung zu Titankarbonitriden $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ ein. Die $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ liegen fein verteilt im Werkstoff vor und behindern Austenitkorgrenzen beim weiteren Wachstum.

5.2 Hochtemperatureigenschaften

Einfluss von Mn und C auf das Warmfließverhalten

In Kapitel 4.4 wird der Einfluss des Kohlenstoffs sowie des Mangans auf die Fließspannung in Legierungssystemen mit 3 Gew.-% und 10 Gew.-% Mangan bzw. 0,1 Gew.-% und 0,3 Gew.-% Kohlenstoff beschrieben. In Stahl mit 3 Gew.-% Mangan bewirkt der Kohlenstoffanstieg von 0,1 Gew.-% auf 0,3 Gew.-% eine Verringerung der Fließspannung insbesondere ab Umformgraden von 0,3 bis 0,4.

Werden die Stähle bei hohen Temperaturen verformt, weisen sie ein Kraftmaximum auf, welches von einem Kraftabfall gefolgt wird, was durch die dynamische Rekristallisation und den damit verbundenen Versetzungsabbau und die Kornneubildung begründet werden kann [133]. Auffällig ist, dass der Stahl mit 0,3 Gew.-% Kohlenstoff auch bei 800 °C noch eine dynamische Rekristallisation aufweist, während der Stahl mit 0,1 Gew.-% Kohlenstoff unterhalb 1000 °C bereits keinen Fließspannungsabfall mehr zeigt. Kohlenstoff weitet somit das Fenster zu tieferen Temperaturen auf, in dem die dynamische Rekristallisation ablaufen kann. Die Tendenz von Kohlenstoff, die Aktivierungsenergie für die plastische Verformung in Austenit zu reduzieren, wird in [134] beschrieben. Es wird gezeigt, dass die Gitteraufweitung durch interstitielle Kohlenstoffatome einen wichtigen Einfluss hat. Kohlenstoffatome sind das Zentrum einer Gitteraufweitung. Aufgrund der Verschiebung umliegender Gitteratome könnte es zu einer bevorzugten Leerstellendiffusion in diesen aufgeweiteten Bereichen kommen, was wiederum eine leichtere Versetzungsbewegung fördert und somit zu geringeren Spannungen beim Warmumformen führt [134].

Das Fließverhalten von Austenit wird durch das Klettern von Stufenversetzungen bestimmt, was wiederum von der Leerstellendiffusion abhängt. Die Bewegung der Leerstellen ist offensichtlich durch die Diffusion von Atomen bedingt, die die substitutionellen Stellen besetzen. Substitutionell gelöstes Mangan behindert die Diffusion von Leerstellen im Gitter, was in einer Erhöhung der Aktivierungsenergie für die plastische Verformung von Austenit und damit in einem Anstieg der Fließspannung resultiert [134, 135].

Einfluss von Mn auf die Wärmeleitfähigkeit

Nach Hafenstein [136] ist die Wärmeleitfähigkeit abhängig vom Wärmebehandlungszustand und von der chemischen Zusammensetzung. Höher legierte Stähle weisen im Allgemeinen

eine geringere Wärmeleitfähigkeit auf als Varianten mit niedrigerem Legierungsgehalt [136, 137]. Liegt der Werkstoff gehärtet vor, ist die Wärmeleitfähigkeit gering, da mehr Legierungselemente gelöst in der Matrix vorliegen. Wird dieser auf eine geringere Härte angelassen, steigt die Wärmeleitfähigkeit, weil ein höherer Anteil an Legierungselementen gebunden ist [136, 138].

Die Wärmeleitfähigkeit ist im Vergleich mit den für Massivbauteile eingesetzten legierten Edelstählen wie dem 18CrNiMo7-6 und 42CrMo4 oder dem Wälzlagerstahl 100Cr6 insbesondere bei tiefen Temperaturen deutlich geringer. Aus diesem Grund sollte die Verwendung dieser Stahlgüte für dickwandige Bauteile mit Vorsicht betrachtet werden. Denn mit zunehmendem Mangangehalt und steigenden Bauteilquerschnitten erhöht sich die Gefahr der Rissbildung aufgrund sich bildender Eigenspannungen. Die verminderte Wärmeleitfähigkeit führt zu einem höheren Temperaturgradienten, der zu Eigenspannungen führt, welche in Abhängigkeit der Bauteilgeometrie bei Überschreitung eines kritischen Wertes zu Rissen führen können. Untersuchungen an Pilotbauteilen aus dem Stahl LHD-P2, auf die in dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird, haben gezeigt, dass dieser Werkstoff beispielsweise für einen Achsschenkel, der im Zapfen einen maximalen Durchmesser von 85 mm hat, keine Rissbildung aufweist. Bei einem Ring hingegen mit einem Querschnitt von 185×215 mm entstehen nach dem gebrochenen Härten bis 320 °C und einer anschließenden Abkühlung an ruhender Luft Risse, die sich erst während der Abkühlung an Luft unterhalb von 200 °C gebildet haben.

5.3 Versprödung durch Mangan

Die Stähle LHD-3, -4, -5 und -6 mit Mangangehalten ab 6,5 Gew.-% haben, wie in Kapitel 4.7 vorgestellt, ein sehr sprödes Verhalten aufgezeigt, sodass sie beim Zugversuch an Flachproben zum Teil im elastischen Bereich gebrochen sind oder zumindest die Gleichmaßdehnung nicht erreicht haben. Auch die Kerbschlagbiegewerte waren mit 8-11 J im Ausgangszustand sehr gering. Auffällig war, dass diese Legierungsvarianten durchgehend nach dem Spaltbruchmechanismus versagt haben und vermehrt interkristalline Rissausbreitung vorlag. Erst nach Anlassbehandlungen bei mindestens 600 °C konnten höhere Dehnungswerte erzielt werden, obgleich diese weit unter denen üblicher Vergütungsstähle liegen. Die Stähle mit geringeren Mangangehalten (LHD-1, -2, -7 und -9) konnten zwar im Zugversuch geprüft werden, jedoch haben auch sie im Kerbschlagbiegeversuch eine starke Neigung zum spröden Bruchverhalten aufgezeigt. Die Empfindlichkeit dieser Stähle für Versprödung kann durch die Segregation von Mangan an die ehemaligen

Austenitkorn Grenzen begründet werden. In der Literatur wurde der verspröden Effekt durch Mangan eingehend von Heo [101], Nasim [103] und Kuzmina [105] untersucht. Die Autoren identifizierten einen wenige Nanometer dünnen Manganfilm, der sich entlang der ehemaligen Austenitkorn Grenzen bildet. Dieser bildet sich nicht während des Abschreckens, sondern nach einer Anlassbehandlung. Es reicht eine Anlassbehandlung bei 450 °C für eine Minute, um die Mangansegregation nachweisen zu können [105].

Kuzmina [105] hat genauere Untersuchungen zur Mangananreicherung in martensitischen Stählen mit Mn-Gehalten oberhalb 6 Gew.-% entlang ehemaliger Austenitkorn Grenzen durchgeführt. Es wurden unter anderem Mn-Anreicherungen mittels der Atomsondentomographie nachgewiesen.

Eigene Untersuchungen mittels AES am Stahl LHD-3 mit 6,5 Gew.-% Mangan haben die Ergebnisse aus der Literatur bestätigt. Die Mangananreicherung wurde dabei als dünne Schicht mit nur wenigen Nanometern Dicke entlang der Austenitkorn Grenzen gefunden. Warum Mangansegregationen entlang der Grenzflächen zu einem spröden Verhalten führen und die Grenzflächenkohäsion schwächen, kann durch Untersuchungen von Messmer und Briant [104] begründet werden. Sie fanden heraus, dass Elemente mit einer größeren Elektronegativität als das umgebende Matrixelement, in diesem Fall Mn, die Ladung der angrenzenden Matrixatome anziehen und damit die Kohäsionskräfte der Grenzflächen schwächen. Im Gegensatz dazu bilden Atome, die zu einer Verbesserung der Kohäsionskraft führen, wie beispielsweise Bor in Nickel oder Eisen, eine kovalente Bindung aus und ziehen nicht die Ladungen umliegender Atome auf sich.

Ein Vergleich der Kerbschlagbiegearbeit der Stähle LHD-9 und LHD-11 zeigt, dass die verspröden Wirkung durch Mangan, mittels korn Grenzenaktiver Elemente wie Bor reduziert werden kann. Während der borfreie Stahl LHD-9 sowohl im Ausgangszustand als auch in den angelassenen Zuständen eine konstante Kerbschlagbiegearbeit von 9 J aufweist, hat der mit Titan und Bor legierte Stahl LHD-11 im Ausgangszustand wie auch bei tiefen Anlasstemperaturen eine höhere Kerbschlagbiegearbeit von über 27 J. Bor gehört zu den Elementen, die zum einen bereits im Austenitgebiet die Korn Grenzen belegen und zum anderen die Grenzflächenkohäsion stärken [105, 114]. In Stählen mit erhöhten Mangangehalten belegt Bor die Korn Grenzen im Austenit. Dadurch übt Bor eine positive Wirkung auf die Grenzflächenkohäsion aus und bewirkt damit eine Reduktion der verspröden Wirkung des Mangans. Das wiederum verbessert die Zähigkeitseigenschaften.

Bei Zugabe von Molybdän erhöht sich die Kerbschlagbiegearbeit ebenfalls, jedoch hat dieser Effekt eine geringere Wirkung als bei Bor. Auch Molybdän neigt dazu, sich im Austenitgebiet an die Grenzflächen zu legen, wodurch es beispielsweise die Keimbildungsstellen für die Bildung des bainitischen Ferrits belegt und damit die Bainitbildung verzögert [124]. Einerseits könnte das Molybdän freie Stellen entlang der Grenzflächen belegen, die dem Mangan nicht mehr zur Verfügung stehen wodurch sich weniger Mangan anreichern kann. Andererseits hat Molybdän entsprechend Seah [114] eine positive Wirkung auf die Grenzflächenkohäsion, was die kohäsionsschwächende Wirkung durch das Mangan reduzieren könnte.

Die Versprödung aufgrund von Mangananreicherungen entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen kann, neben dem Zusatz von Legierungselementen, auch durch eine Wärmebehandlung im Zweiphasengebiet aufgehoben werden. Im Zweiphasengebiet bilden sich entlang der Grenzflächen Austenitinseln. Da Mangan und Kohlenstoff den Austenit stabilisieren und eine hohe Löslichkeit in der kubisch-flächenzentrierten Struktur haben, reichert sich der Austenit mit Mangan und Kohlenstoff aus der Umgebung an. Somit dienen die sich bildenden Austenitinseln als Senke für das Mangan, sodass dieses zu den Austenitinseln diffundiert. Da die Diffusion entlang der Grenzflächen höher ist als innerhalb der Matrix [139], kann das Mangan, das entlang der Grenzflächen vorliegt, zu den Austenitinseln diffundieren, was in Bild 5.5 schematisch gezeigt ist. Dadurch reduziert sich die Mangananreicherung entlang der Grenzflächen, was zu einer Erhöhung der Kerbschlagbiegearbeit führt [101, 105]. Eine Anlassbehandlung für 24 Stunden bei 630 °C am Stahl LHD-P2 hat gezeigt, dass die Kerbschlagbiegearbeit von 22 J im Ausgangszustand auf 58 J im angelassenen Zustand steigt. Dabei wurden an der Bruchfläche der Kerbschlagbiegeproben hervorstehende globulare Bereiche in der Größenordnung von 1-2 µm vorgefunden, die einen erhöhten Mangananteil von bis zu 9 Gew.-% haben. Da die chemische Zusammensetzung an der Bruchfläche mit EDX bestimmt wurde und der Messstrahl einen Mikrometer im Durchmesser hat, ist bei der Messung der Einfluss durch die umgebende Matrix eingeflossen, sodass der reale Mangananteil dieser Strukturen durchaus über 9 Gew.-% liegen könnte. Diese angereicherten Strukturen sind neu gebildeter Austenit, der sich während der Anlassbehandlung entwickelt und mit Mangan anreichert. Auch der Kohlenstoffgehalt sollte in diesen Austenitinseln aufgrund der besseren Löslichkeit erhöht sein, was eine zusätzliche Stabilisierung des Austenits bewirkt.

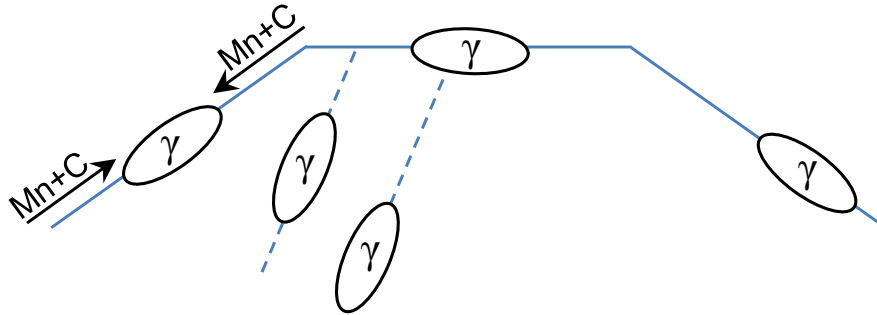
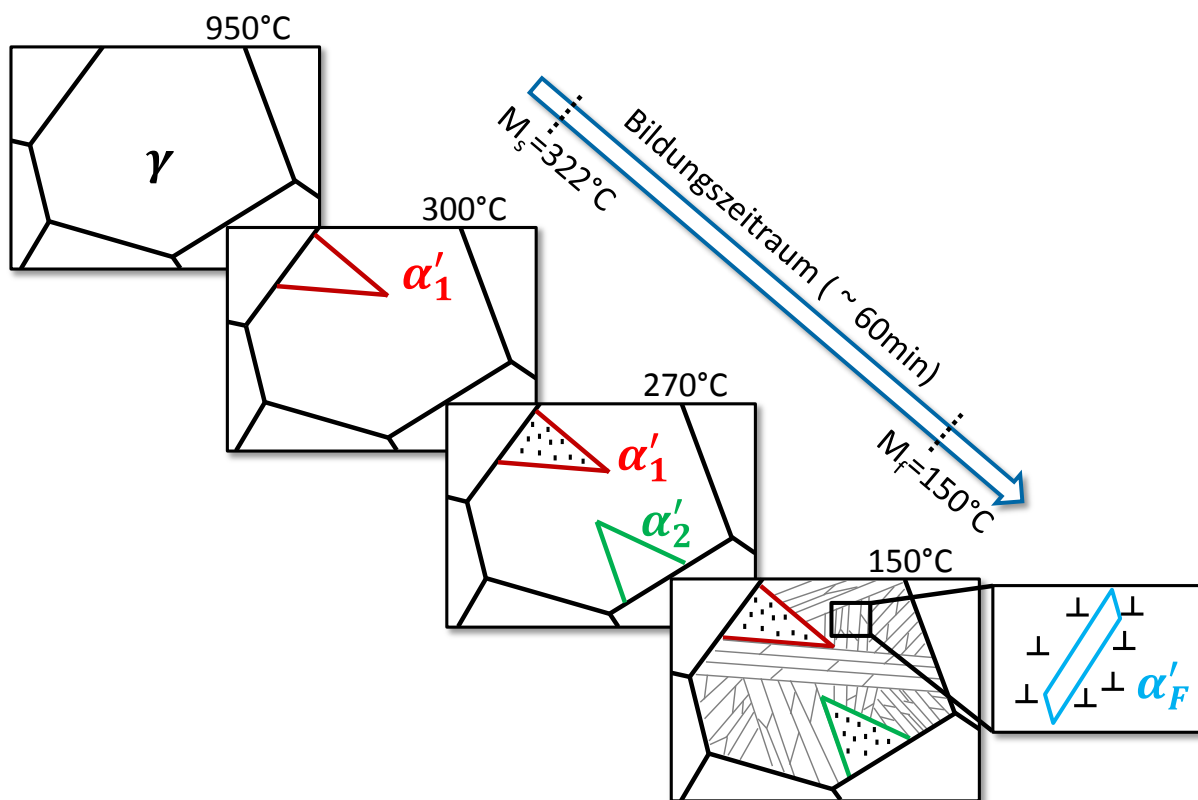


Bild 5.5: Schematische Darstellung der Mangan- und Kohlenstoffanreicherung im Austenit beim Übergang in das α - γ -Zweiphasengebiet.

5.4 Mechanische Eigenschaften

Auffällig ist bei diesem Werkstoffkonzept der Anstieg der Dehngrenze mit zunehmender Anlasstemperatur. Die Dehngrenze wird am Beispiel des Stahls LHD-11 von 909 N/mm² im Ausgangszustand auf 1167 N/mm² nach Anlassen bei 400 °C für 1 Stunde erhöht. Dieser Effekt der Dehngrenzenerhöhung wird bei allen an Luft gehärteten Stählen beobachtet. Eine Hypothese zur Erklärung dieses Verhaltens ist der langsamen Umwandlung der Martensitbildung und der damit verbundenen mikrostrukturellen Umwandlungsvorgänge geschuldet. So dauert beispielsweise das Durchschreiten des Martensitgebietes von $M_s=322$ °C bis $M_f=150$ °C in der kritischen Abkühlkurve des LHD-11 3774 s, was 62 Minuten entspricht. In dieser Zeit können Prozesse ablaufen, die in Bild 5.6 schematisch dargestellt sind. Zum einen haben während des Umklappvorgangs entstehenden Versetzungen noch genügend Zeit und Diffusionsfähigkeit, um sich zu bewegen und sich dadurch abzubauen. Zum anderen hat der Martensit, der sich beim Unterschreiten von M_s bildet noch genügend Temperatur und Zeit, um Karbide zu bilden. Gemäß der athermischen Umwandlung des Martensits läuft dieser Vorgang bis zu M_f ab. Dabei nimmt mit abnehmender Temperatur die Diffusionsfähigkeit des Kohlenstoffs ab. Die sich bildenden Karbide sollten sich demnach feiner ausprägen, da mit zunehmender Unterkühlung auch die Triebkraft zur Ausscheidung steigt. Weiterhin besteht für den Kohlenstoff neben der Ausscheidung innerhalb der Martensitlatten die Möglichkeit zur Diffusion in den umliegenden Austenit. Kurz vor M_f liegen nur noch geringe Anteile an Austenit vor, die umklappen müssen. Sobald die letzten austenitischen Bereiche umklappen, induzieren sie Versetzungen aufgrund des dadurch einhergehenden Volumensprungs in die umliegenden martensitischen Bereiche. Diese Versetzungen liegen frei vor und können bei Anlegung einer Spannung an den Werkstoff früher anfangen zu fließen, was die Dehngrenze auf einem vergleichsweise niedrigen Niveau hält. Wird in einer Anlassbehandlung der Werkstoff erwärmt, kann sich der Kohlenstoff an

die freien Versetzungen anlagern und deren Bewegung blockieren. Mit steigender Temperatur und gleichbleibender Anlassdauer wird bis 350 °C eine Erhöhung der Dehngrenze beobachtet. Dieses Verhalten kann mit der steigenden Mobilität des Kohlenstoffs bei zunehmender Temperatur begründet werden. Zum einen können dadurch mehr Versetzungen blockiert werden und zum anderen kann sich mehr Kohlenstoff an den Versetzungen anlagern, was eine höhere Kraft für die Bewegung der Versetzungen und damit für das plastische Fließen erfordert. Der Effekt der erhöhten Dehngrenze nach der Anlassbehandlung wird auch beim abgeschreckten Martensit beobachtet. Jedoch sind die Auswirkungen auf die Dehngrenze nicht so stark wie beim Martensit, der sich mit langsamer Abkühlrate bildet. Eine Anlassbehandlung bei geringen Temperaturen zwischen 200 °C und 300 °C führt zu einer geringfügigen Erhöhung der Dehngrenze um etwa 100 N/mm² [51, 84]. Kuhlmann hat bei seinen Untersuchungen festgestellt, dass ein reduzierter Anteil kohlenstofffreier Versetzungssegmente zwischen den Übergangskarbiden höhere Spannungen erfordert, um ein plastisches Fließen zu bewirken [140].



α'_1 : Erste sich bildende Martensitlatten in der Nähe von M_s
 α'_2 : Martensitlatten gebildet bei tieferen Temperaturen
 α'_F : Letzte sich bildende Martensitlatten in der Nähe von M_f

Bild 5.6: Schematische Darstellung der Martensitbildung mit langsamer Abkühlgeschwindigkeit.

Der Einfluss des Mangangehaltes sowie der Legierungselemente Titan, Bor und Molybdän, aber auch der Einfluss einer Kornfeinung durch eine Vergütungsbehandlung auf die Kerbschlagbiegearbeit wird in Bild 5.7 zusammenfassend gezeigt. Berücksichtigt werden dabei die Laborschmelze LHD-1 – 12. Es ist zu sehen, dass die Stähle ohne zusätzliches Legieren mit Titan, Bor oder Molybdän im Ausgangszustand eine geringe Kerbschlagbiegearbeit aufweisen. Diese geringe Zähigkeit wird auf die Schwächung der Korngrenzen durch das Mangan zurückgeführt, was in den Kapiteln 4.6 und 5.3 aufgezeigt und diskutiert wird. Um diesen Effekt zu mindern, können korngrenzenaktive Elemente wie Bor und Molybdän genutzt werden. Deren positiver Einfluss auf die Kerbschlagbiegearbeit kann in Bild 5.7 nachvollzogen werden. So steigt bei einem Mangangehalt von 4 Gew.-% die Kerbschlagbiegearbeit von 9 J auf 29 J nach einer Zugabe von 29 ppm Bor und 330 ppm Titan. Das Bor reichert sich entlang der Korngrenzen im Austenit an [105, 108, 111, 112]. Dadurch senkt es die Korngrenzenenergie [114], wodurch Korngrenzengleiten und Diffusionsvorgänge entlang der Korngrenzen behindert und somit Ausscheidungsvorgänge von beispielsweise $M_{23}C_6$ oder der Sigma-Phase gehemmt werden [99]. Bor könnte die Anreicherung des Mangans entlang der Korngrenzen beeinflussen, sodass die verspröde Wirkung reduziert wird. Das Titan ist notwendig, damit das Bor gelöst vorliegen kann und nicht durch Stickstoff abgebunden wird. In den Auger-Untersuchungen von Mega et al. [141] wird bei Stählen bis 3 Gew.-% Mn kein Zusammenhang zwischen der Mangananreicherung und der Anwesenheit des Bors entlang der Grenzflächen festgestellt. In diesem Fall könnte die positive Wirkung des Bors auf die Kohäsion der Grenzflächen [114] der grenzflächenschwächenden Wirkung durch das Mangan entgegenwirken, sodass eine Zunahme der Kerbschlagbiegearbeit bewirkt wird.

Molybdän hat ebenfalls die Eigenschaft, sich an Grenzflächen zu setzen, wo es Karbide bilden kann [124]. Dadurch könnten Bereiche entlang der Grenzflächen belegt werden, die vom Mangan nicht mehr eingenommen werden können, was zu einem Anstieg der Kerbschlagbiegearbeit führt. Außerdem hat Molybdän ähnlich wie Bor eine positive Wirkung auf die Kohäsion von Grenzflächen [114], was zur Überlagerung der Wirkweisen von Mo und Mn führt und in einer Erhöhung der Kerbschlagbiegearbeit resultiert.

Die Kornfeinung durch eine zusätzliche Vergütungsbehandlung bei 950 °C Austenitisiertemperatur, einem Abschrecken in Öl und einer Anlassbehandlung bei 200 °C für eine Stunde bringt eine zusätzliche Erhöhung der Kerbschlagbiegearbeit. Durch die geringere ehemalige Austenitkorngröße wird die Paketgröße des Martensits verringert. Damit trifft der

Riss während seiner Ausbreitung auf eine höhere Anzahl an Grenzflächen, was zu einem höheren Widerstand und damit einer höheren Kerbschlagbiegearbeit führt [53].

Der Stahl LHD-1 erreicht mit über 70 J die höchste Kerbschlagbiegearbeit der untersuchten Stähle. Dieser hohe Wert ist zum einen durch den relativ geringen Mangangehalt mit 3 Gew.-%, zum anderen durch den niedrigen Kohlenstoffgehalt von 0,1 Gew.-% bedingt. Der Stahl LHD-2, der bis auf einen höheren Kohlenstoffgehalt von 0,3 Gew.-% die gleiche Zusammensetzung wie der Stahl LHD-1 hat, kommt nach der gleichen Vergütungsbehandlung nicht über 10 J hinaus. Ein Faktor sind die höheren inneren Spannungen, die sich nach dem Härten einstellen. Aufgrund des höheren Kohlenstoffgehaltes ist außerdem der Ausscheidungsdruck größer, sodass sich mehr Karbide bilden können, die die Zähigkeit herabsetzen.

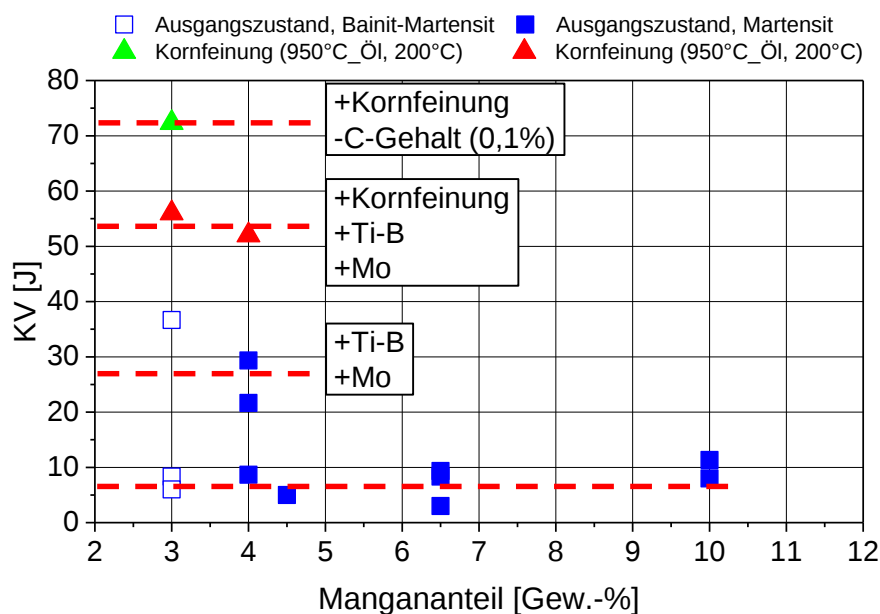


Bild 5.7: Einfluss des Mangangehaltes, der Legierungselemente Ti+B und Mo sowie einer Vergütungsbehandlung zur Kornfeinung auf die Kerbschlagbiegezugbarkeit.

Der Einfluss von Ti+B und Mo auf die mechanischen Eigenschaften kann beim Vergleich der Stähle LHD-9, LHD-10 (Mo-legiert) und LHD-11 (Ti+B-legiert) in Bild 4.24 beobachtet werden. Die zähigkeitssteigernde Wirkung beider Legierungskomponenten wurde zuvor bei der Diskussion von Bild 5.7 erläutert. Die Festigkeitseigenschaften zeigen eine geringe Abhängigkeit von den zusätzlichen Legierungselementen. Ein Unterschied findet sich in der höheren Dehngrenze des LHD-10 im Ausgangszustand, die mit 1000 N/mm² um 100 N/mm² höher ist als bei den Stählen LHD-9 und LHD-11. Die Ursache lässt sich durch die Ausbildung von Molybdänkarbiden erklären, die sich während der langsamen Abkühlung ausscheiden und die Versetzungsbewegung zusätzlich zu den Eisenkarbiden behindern. Mit

einer angeschlossenen Anlassbehandlung reduziert sich der Einfluss der Molybdänkarbide auf die Dehngrenze, da durch die zunehmende Ausscheidung des Kohlenstoffs zum Zementit die verbliebenen frei vorliegenden Versetzungen blockiert werden. So hat der Stahl LHD-11 nach einer Anlass temperatur von 400 °C die gleiche Dehngrenze wie der Stahl LHD-10.

Die Bruchdehnung ist bei dem Stahl LHD-9 um wenige Prozent geringer als bei den Varianten mit Mo und Ti+B. Die korngrenzenaktiven Legierungselemente wirken sich nicht nur positiv auf die Kerbschlagbiegearbeit sondern auch auf die Bruchdehnung aus.

Ein Vergleich der beiden Stähle LHD-11 und LHD-12 aus Bild 4.27 zeigt zum einen den Einfluss der positiven Wirkung der Kornfeinung auf die Kerbschlagbiegearbeit und zum anderen die Verlagerung der Versprödung zu höheren Temperaturen. Die Versprödung, die sich bei 400 °C einstellt, kann auf die Ausbildung von Fe_3C -Karbiden zurückgeführt werden, die sich entlang der Grenzflächen ausscheiden [3, 35, 84, 90]. Dabei werden von den Autoren verschiedene zugrundeliegende Mechanismen aufgeführt, die in Kapitel 2.3 nachgelesen werden können. Allen Mechanismen ist jedoch gemein, dass die Zementitausscheidung ursächlich ist. Der siliziumlegierte Stahl LHD-12 zeigt im Gegensatz zu den Stählen LHD-10 und LHD-11 keinen starken Abfall der Kerbschlagbiegearbeit bei 400 °C. Er sinkt beispielsweise von 56 J nach dem Härten und Anlassen bei 200 °C auf 42 J nach dem Anlassen bei 400 °C. Der Stahl LHD-11 fällt nach der gleichen Temperaturführung von 52 J auf 10 J. Der Stahl LHD-12 hat mit 3 Gew.-% einen geringeren Mangengehalt als der LHD-11, allerdings haben Untersuchungen an den Stählen LHD-1 und LHD-2 mit jeweils 3 Gew.-% Mn in Bild 4.21 gezeigt, dass dieser Unterschied die Anlassversprödung nicht beeinflusst. Weiterhin ist der Stahl LHD-12 zusätzlich mit 0,2 Gew.-% Molybdän legiert. Auch dieser Unterschied sollte keinen Einfluss auf die Anlassversprödung haben, was die Ergebnisse vom Stahl LHD-10 in Bild 4.24 beweisen. Somit bleibt das Silizium als einziges Legierungselement übrig, welches die Verlagerung des Versprödungsbereiches zu höheren Temperaturen begründen kann. Aufgrund der zementithemmenden Wirkung bilden sich weniger Fe_3C -Karbide, wodurch die Korngrenzen kaum geschwächt werden und der Zähigkeitsabfall nur gering ausfällt. Die positive Wirkung des Siliziums auf diese Form der Versprödung wurde unter anderem von Speich et al. [35] beobachtet.

Beim Werkstoff LHD-P2 ist in Bild 4.32 neben der Versprödung bei 400 °C auch eine Versprödung bei 550 °C zu sehen. Dieser Bereich wird in der Literatur mit der Anlassversprödung bezeichnet, die durch Segregation von Verunreinigungen wie Phosphor,

Antimon, Zinn oder Arsen entlang der ehemaligen Austenitkorgrenzen entsteht [3, 84–86]. Diese Elemente schwächen die Grenzflächenkohäsion, wie anhand von Bild 2.11 gezeigt ist.

In Bild 5.8 sind zusammenfassend die Auswirkungen der unterschiedlichen Einflussfaktoren auf die Kerbschlagbiegearbeit eines Stahls mit 4 Gew.-% Mangan über der Anlasstemperatur dargestellt. Festgehalten werden kann die zähigkeitssteigernde Wirkung von Molybdän und Titan in Kombination mit Bor. Des Weiteren kann Silizium die durch Karbidbildung hervorgerufene Versprödung bei 400 °C zu höheren Temperaturen verlagern. Im Temperaturbereich oberhalb 600 °C steigt die Kerbschlagbiegearbeit an, was wie zuvor beschrieben auf die Bildung von austenitischen Bereichen entlang der Grenzflächen zurückgeführt werden kann.

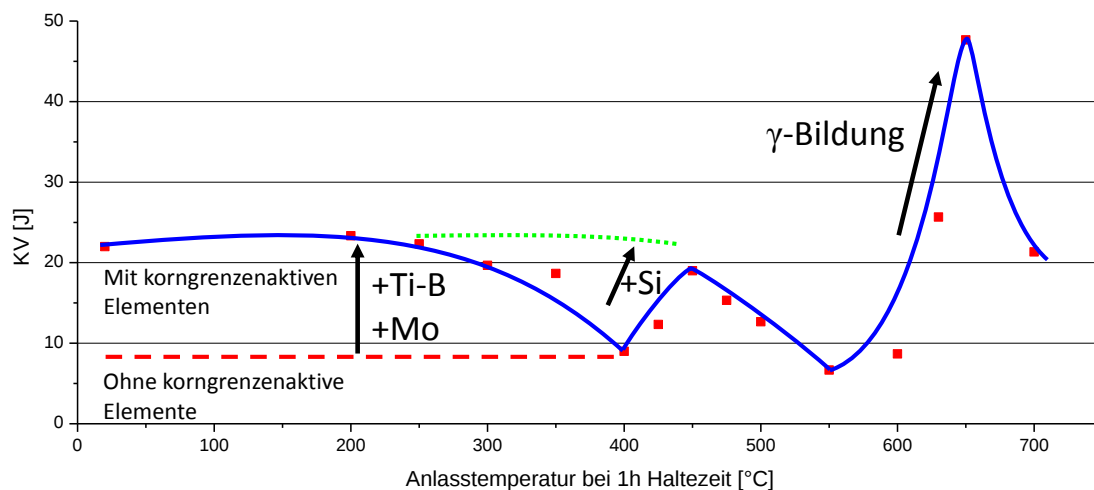


Bild 5.8: Einflussfaktoren auf die Kerbschlagbiegearbeit eines luftgehärteten Stahls mit 4 Gew.-% Mangan in Abhängigkeit der Anlasstemperatur.

6 Schlussfolgerung

Durch Manganzugabe kann die Bildung des Martensits zu sehr langen Abkühl dauern verschoben werden, was die Härbarkeit an Luft ermöglicht. Dabei zeigt Mangan insbesondere bei Gehalten zwischen 3 und 6,5 Gew.-% eine starke umwandlungsverzögernde Wirkung, sodass bis $t_{8/5}$ -Zeiten von 3 h keine weitere Phasenumwandlung neben der Martensitbildung erfolgt. Damit lässt sich bei einer Stange mit einem Querschnitt von 60 x 60 mm mittels Abkühlung an ruhender Luft ein martensitisches Gefüge einstellen, welches bis in den Kern reicht.

Hohe Mangangehalte führen jedoch zu einer Versprödung der martensitischen Struktur, die auf Mangansegregationen entlang ehemaliger Austenitkorngrenzen zurückzuführen ist. Aus diesem Grund ist bei der Verwendung dieser Stähle ein Mangangehalt zu wählen, der so gering wie möglich und so hoch wie nötig ist, um den jeweils vorliegenden Querschnitt zu härten.

Die Versprödung, die durch das Mangan hervorgerufen wird, kann durch das Legieren mit Titan (330 ppm) und Bor (30 ppm) reduziert werden. Dabei bindet Titan den Stickstoff ab, sodass Bor gelöst vorliegt und seine Wirkung der Versprödungsreduktion durch Segregation an den Austenitkorngrenzen ausüben kann. Darüber hinaus bildet Titan feine Titankarbonitride, die auch bei Temperaturen bis 1200 °C zu einer ehemaligen Austenitkorngröße von 30 µm führen.

Auch Molybdän (0,2 Gew.-%) hilft, die durch Mangan bedingte Versprödung zu mindern. Der Effekt ist jedoch schwächer ausgeprägt als bei Titan und Bor. Diese Legierungselemente helfen außerdem, die Umwandlung von Ferrit, Perlit und Bainit zu längeren Abkühl dauern zu verschieben, wodurch der Mangangehalt weiter reduziert werden kann.

Neben der Versprödung durch Mangan existiert eine Anlassversprödung, die bei 400 °C die stärkste Wirkung aufweist und durch die Ausbildung von Karbiden begründet werden kann. Durch Siliziumzugabe wird diese Versprödung aufgrund der karbidhemmenden Wirkung reduziert und zu höheren Temperaturen verlagert. Dadurch wird ein Temperaturfenster für das Anlassen eröffnet, welches mechanische Eigenschaften mit einer Zugfestigkeit über 1200 N/mm² und einer Dehngrenze über 1000 N/mm² hervorbringen kann.

Die neue Werkstoffgüte zeigt bei 550 °C einen weiteren Bereich geringer Kerbschlagbiegearbeit auf, was auf die Anreicherung von Verunreinigungen wie Phosphor entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen zurückgeführt werden kann.

Anlassbehandlungen bei 630 °C und höher führen zu einer Erhöhung der Kerbschlagbiegearbeit, die durch Ausbildung von Austenitinseln entlang der Grenzflächen resultieren. Aus der Literatur ist bekannt, dass diese austenitischen Bereiche das Mangan, welches entlang der Grenzflächen vorliegt, aufnehmen und somit die Versprödung aufheben [105].

Die Laborschmelze des neuen Werkstoffkonzeptes mit 4 Gew.-% Mangan und einer Mikrolegierung mit Titan und Bor erreicht nach Luftabkühlung aus der Schmiedewärme über 900 N/mm² Dehngrenze, über 1400 N/mm² Zugfestigkeit, eine Bruchdehnung über 12 % und 29 J Kerbschlagbiegearbeit. Diese Kennwerte übertreffen die mechanischen Eigenschaften von AFP-Stählen und kommen an die der klassischen Vergütungsstähle wie dem 42CrMo4 heran [2]. Somit zeigt diese Werkstoffgüte ein großes Potenzial, aktuell bestehende Werkstoffe zu ersetzen und damit gewichtsreduzierte Bauteile zu realisieren sowie Energie und Kosten zu sparen.

Zu beachten ist, dass bereits nach der Luftabkühlung aus der Schmiedewärme eine hohe Festigkeit erreicht wird, die im Wesentlichen durch den Kohlenstoffgehalt bestimmt wird. Aus diesem Grund ist bei der Erschmelzung auf die genaue Einstellung des Kohlenstoffgehaltes zu achten.

7 Literaturverzeichnis

- [1] BORTON, T.: *Forging industry technology roadmap update*. HANDBOOK OF FORGING INDUSTRY ASSOCIATION. Cleveland, 2003
- [2] WEGENER, K. W.: *Werkstoffentwicklung für Schmiedeteile im Automobilbau*. In: *ATZ Automobiltechnische Zeitschrift* 100 (1998), Nr. 12, S. 918–927
- [3] DAHL, W.: *Eigenschaften und Anwendungen von Stählen*. 1. Aufl. Aachen : Verl. der Augustinus-Buchh, 1993
- [4] ECKSTEIN, H. J.: *Wärmebehandlung von Stahl*. 1. Aufl. Leipzig : VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1969
- [5] CASPARI, R. ; GULDEN, H. ; KONTIOKARI, B. ; KRIEGER, K. ; LÜBBEN, A. ; ROHLOFF, H. ; SCHÜLER, P. ; WIELAND, H.-J.: *Berechnung der Härtebarkeit aus der chemischen Zusammensetzung bei Einsatz- und Vergütungsstählen*. In: *Stahl und Eisen* 115 (1995), Nr. 9, S. 101–108
- [6] HOUDREMONT, E.; WIESTER, H. J. (Mitarb.): *Handbuch der Sonderstahlkunde*. 3. Aufl. Berlin/Göttingen/Heidelberg : Springer, 1956
- [7] RAEDT, H. W.: *Hochleistungsbauteile aus massivumgeformten Werkstoffen*. In: *ATZ Automobiltechnische Zeitschrift* 108 (2006), S. 732–737
- [8] RAEDT, H.-W. (Hrsg.); SPECKENHEUER, U. (Hrsg.); VOLLRATH, K. (Hrsg.): *Neue Stähle für die Massivumformung*. Hagen, Hannover : Industrieverband Massivumformung; Technische Informationsbibliothek u. Universitätsbibliothek, 2012 (Info-Reihe Massivumformung Extraausgabe)
- [9] KEUL, C. A.: *Einstellung, Charakterisierung und Eigenschaften von bainitischen Mikrostrukturen in Schmiedestählen mit mittlerem Kohlenstoffgehalt*. Aachen, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Institut für Eisenhüttenkunde. Dissertation. 2012
- [10] WIRTHS, V.: *Prozessführung und zyklisches Werkstoffverhalten von karbidfreien bainitischen Stählen*. Aachen, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Institut für Eisenhüttenkunde. Dissertation. 2016
- [11] HUTCHINSON, B. ; HAGSTRÖM, J. ; KARLSSON, O. ; LINDELL, D. ; TORNBERG, M. ; LINDBERG, F. ; THUVANDER, M.: *Microstructures and hardness of as-quenched martensites (0.1–0.5%C)*. In: *Acta Materialia* 59 (2011), Nr. 14, S. 5845–5858

- [12] BERNS, H.: *Zur Zähigkeit von Vergütungsstählen*. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 9 (1978), Nr. 6, S. 189–204
- [13] BLECK, W.: *Werkstoffkunde Stahl für Studium und Praxis*. 5. Aufl. RWTH Aachen, 2014
- [14] KURDJUMOV, G. ; SACHS, G.: *Über den Mechanismus der Stahlhärtung*. In: *Zeitschrift für Physik* 64 (1930), Nr. 5, S. 325–343
- [15] HONEYCOMBE, R. W. K. ; BHADESHIA, H. K. D. H.: *Steels : Microstructure and properties*. 2nd ed. London, New York : E. Arnold, 1995 (Metallurgy and materials science series)
- [16] KELLY, P. M. ; JOSTSONS, A. ; BLAKE, R. G.: *The orientation relationship between lath martensite and austenite in low carbon, low alloy steels*. In: *Acta Metallurgica et Materialia* 38 (1990), Nr. 6, S. 1075–1081
- [17] JÄNISCHE, W. ; DAHL, W. ; KLÄRNER, H.-F. ; PITSCH, W. ; SCHAUWINHOLD, D. ; SCHLÜTER, W. ; SCHMITZ, H.: *Werkstoffkunde Stahl : Band 1: Grundlagen*. Berlin : Springer, 1984
- [18] HANEMANN, H. ; WIESTER, H. J.: *Die Martensitkristallisation in hochkohlenstoffhaltigen Stählen*. In: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 5 (1932), Nr. 7, S. 377–382
- [19] MARDER, J. M. ; MARDER, A. R.: *The morphology of iron-nickel massive martensite*. In: *ASM Transactions* 62 (1969)
- [20] VÖHRINGER, O. ; MACHERAUCH, E.: *Struktur und mechanische Eigenschaften von Martensit*. In: *Härterei Technische Mitteilungen* 32 (1977), Nr. 4, S. 153–166
- [21] KRAUSS, G.: *Martensite in steel: strength and structure*. In: *Materials Science and Engineering* A273-275 (1999), S. 40–57
- [22] SCHASTLIVTSEV, V. M. ; AMIRZAYEV, D. A. ; KARZUNOV, S. E. ; YAKOVLEVA, I. L.: *New concepts of bainitic and martensitic transformations in steels based on multistep $\gamma - \alpha$ transformation*. In: *ISIJ international* 35 (1995), Nr. 8, S. 955–961
- [23] BIBBY, M. J. ; GORDON PARR, J.: *The martensitic transformation in pure iron*. In: *Journal of The Iron and Steel Institute* (1964), S. 100–104
- [24] OWEN, W. S. ; WILSON, E. A.: *Physical Properties of Martensite and Bainite*. In: *Iron and Steel Institute* (1965), S. 53–57
- [25] MIRZAYEV, D. A. ; SCHASTLIVTSEV, V. M. ; KARZUNOV, S. Y.: *Martensitic points of Fe-C alloys*. In: *The physics of metals and metallography* 63 (1987), 129–132

- [26] COTTRELL, C.: *Is the M_s temperature influenced by cooling rate?* In: *Journal of The Iron and Steel Institute* 176 (1954), S. 269
- [27] MORGAN, E. R. ; KO, T.: *Thermal stabilization of austenite in iron-carbon-nickel alloys.* In: *Acta Metallurgica* 1 (1953), S. 36–48
- [28] BROFMANN, P. J. ; ANSELL, G. S.: *On the effect of fine grain size on the M_s temperature in Fe-27Ni-0.025C alloys.* In: *Metallurgical Transactions A* 14A (1983), S. 1929–1931
- [29] LEE, S. J. ; LEE, Y. K.: *Effect of Austenite Grain Size on Martensitic Transformation of a Low Alloy Steel.* In: *Materials Science Forum* 475-479 (2005), S. 3169–3172
- [30] GARCÍA-JUNCEDA, A. ; CAPDEVILA, C. ; CABALLERO, F. G. ; ANDRÉS, C. G. de: *Dependence of martensite start temperature on fine austenite grain size.* In: *Scripta Materialia* 58 (2008), Nr. 2, S. 134–137
- [31] MATSUOKA, Y. ; IWASAKI, T. ; NAKADA, N. ; TSUCHIYAMA, T. ; TAKAKI, S.: *Effect of Grain Size on Thermal and Mechanical Stability of Austenite in Metastable Austenitic Stainless Steel.* In: *ISIJ International* 53 (2013), Nr. 7, S. 1224–1230
- [32] JIMENEZ-MELERO, E. ; VAN DIJK, N. H. ; ZHAO, L. ; SIETSMA, J. ; OFFERMAN, S. E. ; WRIGHT, J. P. ; VAN DER ZWAAG, S.: *Martensitic transformation of individual grains in low-alloyed TRIP steels.* In: *Scripta Materialia* 56 (2007), Nr. 5, S. 421–424
- [33] LESLIE, W. C.: *The physical metallurgy of steels.* Washington, New York : Hemisphere Pub. Corp.; McGraw-Hill, 1981 (McGraw-Hill series in materials science and engineering)
- [34] ROBERTS, C. S.: *Effect of carbon on the volume fractions and lattice parameters of retained austenite and martensite.* In: *Journal of Metals* (1953), S. 203–204
- [35] SPEICH, G. R. ; LESLIE, W. C.: *Tempering of steel.* In: *Metallurgical Transactions* 3 (1972), Nr. 5, S. 1043–1054
- [36] SCHUMANN, H.: *Zur Kristallographie der martensitischen $\varepsilon \rightarrow \alpha$ -Gitterumwandlung.* In: *Kristall und Technik* 11 (1976), Nr. 6, S. 663–671
- [37] MORITO, S. ; TANAKA, H. ; KONISHI, R. ; FURUHARA, T. ; MAKI, T.: *The morphology and crystallography of lath martensite in Fe-C alloys.* In: *Acta Materialia* 51 (2003), Nr. 6, S. 1789–1799

- [38] MORSDORF, L. ; TASAN, C. C. ; PONGE, D. ; RAABE, D.: *3D structural and atomic-scale analysis of lath martensite : Effect of the transformation sequence*. In: *Acta Materialia* 95 (2015), S. 366–377
- [39] KITAHARA, H. ; UEJI, R. ; TSUJI, N. ; MINAMINO, Y.: *Crystallographic features of lath martensite in low-carbon steel*. In: *Acta Materialia* 54 (2006), Nr. 5, S. 1279–1288
- [40] FURUHARA, T. ; KOBAYASHI, K. ; MAKI, T.: *Control of Cementite Precipitation in Lath Martensite by Rapid Heating and Tempering*. In: *ISIJ international* 44 (2004), Nr. 11, S. 1937–1944
- [41] MIYAMOTO, G. ; SHIBATA, A. ; MAKI, T. ; FURUHARA, T.: *Precise measurement of strain accommodation in austenite matrix surrounding martensite in ferrous alloys by electron backscatter diffraction analysis*. In: *Acta Materialia* 57 (2009), Nr. 4, S. 1120–1131
- [42] WILSON, E. A.: *The $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation in low carbon irons*. In: *ISIJ international* 34 (1994), Nr. 8, S. 615–630
- [43] SCHUMANN, H.: *Einfluss von ε -Martensit auf die Eigenschaften eines austenitischen Manganstahles*. In: *Stahl und Eisen* 83 (1963), Nr. 16, S. 993–995
- [44] SCHUMANN, H.: *Die martensitische Umwandlungen in kohlenstoffarmen Manganstählen*. In: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 38 (1967), Nr. 8, S. 647–656
- [45] SCHUMANN, H.: *Martensitische Umwandlung in austenitischen Mangan-Kohlenstoff-Stählen*. In: *Neue Hütte* 17 (1972), Nr. 10, S. 605–609
- [46] DUCHATEAU, D. ; GUTTMANN, M.: *Relationships between microstructure and mechanical properties of microduplex $\alpha + (\gamma + \varepsilon)$ 6 and 9%Mn steels for cryogenic applications*. In: *Metal Science* 17 (2013), Nr. 5, S. 229–240
- [47] SCHUMANN, H.: *Verformungsinduzierte Martensitbildung in metastabilen austenitischen Stählen*. In: *Kristall und Technik* 10 (1975), Nr. 4, S. 401–411
- [48] SCHUMANN, H.: *Einfluß der Stapelfehlerenergie auf den kristallographischen Umgitterungsmechanismus der $[\gamma]/[\alpha]$ -Umwandlung in hochlegierten Stählen*. In: *Kristall und Technik* 9 (1974), Nr. 10, S. 1141–1152
- [49] NORSTRÖM, L.-Å.: *On the yield strength of quenched low-carbon lath martensite*. In: *Scandinavian Journal of Metallurgy* 5 (1976), S. 159–165

- [50] GRANGE, R. A. ; HRIBAL, C. R. ; PORTER, L. F.: *Hardness of tempered martensite in carbon and low-alloy steels*. In: *Metallurgical Transactions A* 8 (1977), Nr. 11, S. 1775–1785
- [51] SWARR, T. ; KRAUSS, G.: *The effect of structure on the deformation of as-quenched and tempered martensite in an Fe-0.2 pct C alloy*. In: *Metallurgical Transactions A* 7 (1976), Nr. 1, S. 41–48
- [52] GUO, Z. ; LEE, C. S. ; MORRIS, J. W.: *On coherent transformations in steel*. In: *Acta Materialia* 52 (2004), Nr. 19, S. 5511–5518
- [53] INOUE, T. ; MATSUDA, S. ; OKAMURA, YOISHIHIRO, AOKI, KÔICHI: *The Fracture of a Low Carbon Tempered Martensite*. In: *Transactions of the JIM* 11 (1970), Nr. 1, S. 36–43
- [54] NORSTRÖM, L.-Å. ; VINGSBO, O.: *Influence of nickel on toughness and ductile-brittle transition in low-carbon martensite steels*. In: *Metal Science* 13 (1979), Nr. 12, S. 677–684
- [55] ABORN, R. H.: *Low carbon martensites*. In: *Transactions of the AMS* 48 (1956), S. 51–85
- [56] KURDYUMOV, G. V.: *Behavior of carbon in quenched steel*. In: *Metal Science and Heat Treatment* 7 (1965), Nr. 8, S. 486–489
- [57] TAYLOR, K. A. ; OLSON, G. B. ; COHEN, M. ; SANDE, J. B. V.: *Carbide precipitation during stage I tempering of Fe-Ni-C martensites*. In: *Metallurgical Transactions A* 20 (1989), Nr. 12, S. 2749–2765
- [58] ZHU, C. ; CEREZO, A. ; SMITH, G. D. W.: *Carbide characterization in low-temperature tempered steels*. In: *Ultramicroscopy* 109 (2009), Nr. 5, S. 545–552
- [59] MILLER, M. K. ; BEAVEN, P. A. ; SMITH, G. D. W.: *A study of the early stages of tempering of iron-carbon martensites by atom probe field ion microscopy*. In: *Metallurgical Transactions A* 12 (1981), Nr. 7, S. 1197–1204
- [60] EMELINA, E.: *Tracking Carbon in Motion - Low Temperature Tempering of Martensitic Steels*. Aachen, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen. Master Thesis. 2016
- [61] BADINIER, G. ; SINCLAIR, C. W. ; SAUVAGE, X. ; WANG, X. ; BYLIK, V. ; GOUNÉ, M. ; DANOIX, F.: *Microstructural heterogeneity and its relationship to the strength of martensite*. In: *Materials Science and Engineering: A* 638 (2015), S. 329–339

- [62] WINCHELL, P. G. ; COHEN, M.: *The strength of martensite*. In: *Transactions of the AMS* 55 (1962), S. 347–361
- [63] LESLIE, W. C. ; SOBER, R. J.: *The strength of ferrite and of martensite as functions of composition, temperature and strain rate*. In: *Transactions of the AMS* 60 (1967), S. 459–484
- [64] Norm DIN 17021-1. 02.1976. *Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen - Werkstoffauswahl - Stahlauswahl aufgrund der Härbarkeit*
- [65] ECKSTEIN, H. J.: *Technologie der Wärmebehandlung von Stahl*. 1. Aufl. Leipzig : VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1977
- [66] BARGEL, H.-J. ; HILBRANS, H. ; SCHULZE, G.: *Werkstoffkunde*. 10., bearb. Aufl. Berlin [u.a.] : Springer, 2008 (VDI-Buch)
- [67] VIRTANEN, E. ; VAN TYNE, C. J. ; LEVY, B. S. ; BRADA, G.: *The tempering parameter for evaluating softening of hot and warm forging die steels*. In: *Journal of Materials Processing Technology* 213 (2013), Nr. 8, S. 1364–1369
- [68] GOMES, C. ; KAISER, A.-L. ; BAS, J.-P. ; AISSAOUI, A. ; PIETTE, M.: *Predicting the mechanical properties of a quenched and tempered steel thanks to a “tempering parameter”*. In: *Revue de Métallurgie* 107 (2010), 7-8, S. 293–302
- [69] BELOUS, M. ; CEREPIN, V. ; VASILEV, M.: *Umwandlungen beim Anlassen von Stahl*. 1. Aufl. Berlin : VEB Verlag Technik, 1978
- [70] WATERSCHOOT, T. ; VERBEKEN, K. ; COOMAN, B. C. de: *Tempering Kinetics of the Martensitic Phase in DP Steel*. In: *ISIJ International* 46 (2006), Nr. 1, S. 138–146
- [71] ANDE, C. K. ; SLUITER, M. H. F.: *First-Principles Calculations on Stabilization of Iron Carbides (Fe_3C , Fe_5C_2 , and η - Fe_2C) in Steels by Common Alloying Elements*. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 43 (2012), Nr. 11, S. 4436–4444
- [72] KRAUSS, G.: *Heat treated martensitic steels: microstructural systems for advanced manufacture*. In: *ISIJ International* 35 (1995), Nr. 4, S. 349–359
- [73] NAGAKURA, S. ; HIROTSU, Y. ; KUSUNOKI, M. ; SUZUKI, T. ; NAKAMURA, Y.: *Crystallographic study of the tempering of martensitic carbon steel by electron microscopy and diffraction*. In: *Metallurgical Transactions A* 14 (1983), Nr. 6, S. 1025–1031

- [74] KRAUSS, G.: *Verformung und Bruch martensitischer Stähle*. In: *Härterei Technische Mitteilungen* 46 (1991), 7-15
- [75] KALISH, D. ; ROBERTS, E. M.: *On the distribution of carbon in martensite*. In: *Metallurgical Transactions* 2 (1971), Nr. 10, S. 2783–2790
- [76] CHENG, L. ; BRAKMAN, C. M. ; KOREVAAR, B. M. ; MITTEMEIJER, E. J.: *The tempering of iron- carbon martensite; dilatometric and calorimetric analysis*. In: *Metallurgical Transactions A* 19 (1988), Nr. 10, S. 2415–2426
- [77] HIROTSU, Y. ; ITAKURA, Y. ; SU, K.-C. ; NAGAKURA, S.: *Electron Microscopy and Diffraction Study of the Carbide Precipitated from Martensitic Low and High Nickel Steels at the First Stage of Tempering*. In: *Transactions of the Japan Institute of Metals* 17 (1976), Nr. 8, S. 503–513
- [78] TANAKA, Y. ; SHIMIZU, K.: *Carbide formation upon tempering at low temperature in Fe-Mn-C alloys*. In: *Transactions of the JIM* 22 (1981), Nr. 11, S. 779–788
- [79] MA, C. B. ; ANDO, T. ; WILLIAMSON, D. L. ; KRAUSS, G.: *Chi-Carbide in Tempered High Carbon Martensite*. In: *Metallurgical Transactions A* 14 (1983), Nr. 5, S. 1033–1045
- [80] THOMAS, G.: *Retained austenite and tempered martensite embrittlement*. In: *Metallurgical Transactions A* 9A (1978), Nr. 3, S. 439–450
- [81] SHTANSKY, D. ; NAKAI, K. ; OHMORI, Y.: *Decomposition of martensite by discontinuous-like precipitation reaction in an Fe–17Cr–0.5C alloy*. In: *Acta Materialia* 48 (2000), Nr. 4, S. 969–983
- [82] ZHONG, N. ; WANG, X. ; GUO, Z. ; RONG, Y.: *Orientation Relationships between Ferrite and Cementite by Edge-to-edge Matching Principle*. In: *Journal of Materials Science & Technology* 27 (2011), Nr. 5, S. 475–480
- [83] CARON, R. N. ; KRAUSS, G.: *The tempering of Fe-C lath martensite*. In: *Metallurgical Transactions* 3 (1972), Nr. 9, S. 2381–2389
- [84] HORN, R. M. ; RITCHIE, R. O.: *Mechanisms of tempered martensite embrittlement in low alloy steels*. In: *Metallurgical Transactions A* 9 (1978), Nr. 8, S. 1039–1053
- [85] RESTAINO, P. A. ; MCMAHON, C. J.: *The role of antimony in temper brittleness*. In: *Transactions of the AMS* 60 (1967), S. 699–706

- [86] WOODFINE, B. C.: *Temper-brittleness: A critical review of the literature*. In: *Journal of The Iron and Steel Institute* 173 (1953), S. 229–240
- [87] SEAH, M. P.: *Adsorption-induced interface decohesion*. In: *Acta Metallurgica* 28 (1980), Nr. 7, S. 955–962
- [88] JÄNISCHE, W.: *Werkstoffkunde Stahl : Band 1: Grundlagen*. 4. Aufl. Berlin, Heidelberg : Springer, 1984
- [89] BANDYOPADHYAY, N. ; MCMAHON, C. J.: *The micro-mechanisms of tempered martensite embrittlement in 4340-type steels*. In: *Metallurgical Transactions A* 14 (1983), Nr. 7, S. 1313–1325
- [90] KIM, B. C. ; LEE, S. ; LEE, D. Y. ; KIM, N. J.: *In situ fracture observations on tempered martensite embrittlement in an AISI 4340 steel*. In: *Metallurgical Transactions A* 22 (1991), Nr. 8, S. 1889–1892
- [91] KWON, H. ; KIM, C. H.: *Tempered martensite embrittlement in Fe-Mo-C and Fe-W-C steel*. In: *Metallurgical Transactions A* 14 (1983), Nr. 7, S. 1389–1394
- [92] HOUGARDY, H. P.: *Anlassen von Martensit und Bainit. Vergüten oder Verspröden?* In: *Härtereitechnische Mitteilungen* 33 (1978), Nr. 5, S. 252–259
- [93] OWEN, W. S.: *The effect of silicon on the kinetics of tempering*. In: *Transactions of the AMS* 46 (1954), S. 812–829
- [94] ANDREWS, K. W.: *The calculation of transformation temperatures and austenite-ferrite equilibria in steels*. In: *J. Iron Steel Inst.* 184 (1956), S. 414–417
- [95] WANG, J. ; VAN DER WOLK, P. J. ; VAN DER ZWAAG, S.: *On the influence of alloying elements on the bainite reaction in low alloy steels during continuous cooling*. In: *Journal of Materials Science* 35 (2000), S. 4393–4404
- [96] PREDEL, B.: Fe-Mn (Iron-Manganese), e. In: PREDEL, B.; LANDOLT, Hans; BÖRNSTEIN, Richard; MARTIENSSEN, W.; MADELUNG, Otfried (Hrsg.): *Numerical data and functional relationships in science and technology : New series*. Berlin : Springer, 1995 (Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry), S. 1–8
- [97] TOFAUTE, W.: *Die Umwandlung im festen Zustande bei Manganstählen mit Gehalten bis 1,2 % C und 17 % Mn*. In: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 10 (1937), Nr. 11, S. 515–524

- [98] FINKLER, H. ; RENNOLLET, G.: *Entwicklung neuer, umwandlungsfähiger Manganstähle*. In: *Stahl und Eisen* 105 (1985), Nr. 10, S. 571–580
- [99] ROBERTS, M. J.: *Effect of transformation substructure on the strength and toughness of Fe-Mn alloys*. In: *Metallurgical Transaction* 1 (1970), S. 3287–3294
- [100] HWANG, S. K. ; MORRIS, J. W.: *The improvement of cryogenic mechanical properties of Fe-12 Mn and Fe-8 Mn alloy steels through thermal/mechanical treatments*. In: *Metallurgical Transactions A* 10 (1979), Nr. 5, S. 545–555
- [101] HEO, N. H. ; NAM, J. W. ; HEO, Y.-U. ; KIM, S.-J.: *Grain boundary embrittlement by Mn and eutectoid reaction in binary Fe–12Mn steel*. In: *Acta Materialia* 61 (2013), Nr. 11, S. 4022–4034
- [102] CHARUSHNIKOVA, G. A. ; GOL'DSHTEIN, Y. E. ; RAZUMOV, Y. G.: *Effect of deoxidation on the fracture of high-manganese steel*. In: *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov* (1969), Nr. 7, S. 33–36
- [103] NASIM, M. ; EDWARDS, B. C. ; WILSON, E. A.: *A study of grain boundary embrittlement in an Fe–8%Mn alloy*. In: *Materials Science and Engineering: A* 281 (2000), 1-2, S. 56–67
- [104] MESSMER, R. P. ; BRIANT, C. L.: *The role of chemical bonding in grain boundary embrittlement*. In: *Acta Metallurgica* 30 (1982), Nr. 2, S. 457–467
- [105] KUZMINA, M.: *Segregation driven phase transformation in medium Mn steel*. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen. Dissertation. 2015
- [106] WERNER, D. H. ; MCCARTHY, M.: *Bor- und borlegierte Stähle : Boron and boron containing steels*. Düsseldorf : Stahleisen, 1990
- [107] TREPPSCHUH, H. ; RANDAK, A. ; DOMALSKI, H. H. ; KUZJEJA, J.: *Einfluss von Bor auf die Eigenschaften von Bau- und Werkzeugstählen*. In: *Stahl und Eisen* 87 (1967), Nr. 22, S. 1355–1368
- [108] GOLDHOFF, R. M. ; SPRETNAK, J. W.: *Distribution of boron in gamma iron grains*. In: *Journal of Metals* (1957), S. 1278–1283
- [109] WANG, W. ; ZHANG, S. ; HE, X.: *Diffusion of boron in alloys*. In: *Acta Metallurgica et Materialia* 43 (1995), Nr. 4, S. 1693–1699
- [110] MCBRIDE, C. C. ; SPRETNAK, J. W. ; SPEISER, R.: *A study of the Fe-Fe₂B system*. In: *Transactions of the AMS* 46 (1954), S. 499–524

- [111] HAGA, J. ; MIZUI, N. ; NAGAMICHI, T. ; OKAMOTO, A.: *Effect of boron on mechanical properties and Recrystallization behavior of Ti-added ultra-low carbon cold-rolled steel sheets*. In: *ISIJ International* 38 (1998), Nr. 6, S. 580–586
- [112] HABERLING, E. (Hrsg.); ERNST, C. (Hrsg.): *Einfluss der Stahlbegleitelemente Phosphor, Aluminium und Bor auf das Eigenschaftsprofil des Warmarbeitsstahls X38CrMoV5-1(1.2343) : Abschlussbericht*. Luxembourg : Office for Official Publications of the European Communities, 1999 (Technische forschung stahl 18629 DE)
- [113] JANDESKA, W. F. ; MORRAL, J. E.: *The distribution of boron in austenite*. In: *Metallurgical Transaction* 3 (1972), S. 2933–2937
- [114] SEAH, M. P.: *Grain boundary segregation*. In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 10 (1980), Nr. 6, S. 1043–1064
- [115] SCHRIEVER, U. (Hrsg.): *Untersuchungen zur Wirkungsweise der Elemente Bor, Titan, Zirkon, Aluminium und Stickstoff in wasservergüteten, schweisbaren Baustählen*. Luxemburg : Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Generaldirektion Wissenschaft, Forschung und Entwicklung, 1991
- [116] MARIN, B. (Hrsg.): *Optimisation of the influence of boron on the properties of steel : Final report*. Luxembourg : EUR-OP, 2007 (Technical steel research. Physical metallurgy and design of new generic steel grades 22446)
- [117] TSUJI, N. ; MATSUBARA, Y. ; SAKAI, T. ; SAITO, Y.: *Effect of boron addition on the microstructure of hot-deformed Ti-added interstitial free steel*. In: *ISIJ international* 37 (1997), Nr. 8, S. 797–806
- [118] LÓPEZ-CHIPRES, E. ; MEJÍA, I. ; MALDONADO, C. ; BEDOLLA-JACUINDE, A. ; EL-WAHABI, M. ; CABRERA, J. M.: *Hot flow behavior of boron microalloyed steels*. In: *Materials Science and Engineering: A* 480 (2008), 1-2, S. 49–55
- [119] HUCHTEMANN, B. ; SCHÜLER, V.: *Beitrag zur Beeinflussung der Austenitkorngröße von Edelbaustählen*. In: *Härtereitechnische Mitteilungen* 48 (1993), Nr. 2, S. 124–132
- [120] MEDINA, S. F. ; CHAPA, M. ; VALLES, P. ; QUISPE, A. ; VEGA, M. I.: *Influence of Ti and N contents on austenite grain control and precipitate size in structural steels*. In: *ISIJ international* 39 (1999), Nr. 9

- [121] BLECK, W. ; HIPPENSTIEL, F.: *Development of carburizing steels for ultra high process temperatures*. FINAL REPORT, EUR20630. 2003
- [122] WADA, T. ; WADA, H. ; ELLIOTT, J. F. ; CHIPMAN, J.: *Activity of carbon and solubility of carbides in the FCC Fe-Mo-C, Fe-Cr-C, and Fe-V-C alloys*. In: *Metallurgical Transactions* 3 (1972), Nr. 11, S. 2865–2872
- [123] GERDEMANN, F. L.: *Bainite in medium carbon steel*. Aachen, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen. Dissertation. 2010
- [124] REYNOLDS, W. T., Jr. ; LI, F. Z. ; SHUI, C. K. ; AARONSON, H. I.: *The incomplete transformation phenomenon in Fe-C-Mo alloys*. In: *Metallurgical Transactions A* 21A (1990), Nr. 6, S. 1433–1462
- [125] SATO, T. ; NISHIZAWA, T. ; TAMAKI, K.: *Carbides in molybdenum steels*. In: *Transactions of the Japan Institute of Metals* 3 (1962), 196-202
- [126] FLEGLER, S. L. ; HECKMAN, J. W. ; KLOMPARENS, K. L.: *Elektronenmikroskopie : Grundlagen, Methoden, Anwendungen*. Heidelberg [u.a.] : Spektrum, Akad. Verl., 1995
- [127] ALEXANDER, H.: *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*. Wiesbaden : Vieweg+Teubner Verlag; Teubner, 1997 (Teubner Studienbücher Angewandte Physik)
- [128] SPIß, L. ; TEICHERT, G. ; SCHWARZER, R. ; BEHNKEN, H. ; GENZEL, C.: *Moderne Röntgenbeugung : Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. 2., überarb. u. erw. Aufl. Wiesbaden : Teubner, 2009 // 2008 (Studium)
- [129] SCHUMANN, H.: *Metallographie, 14. bearb. u. erw. Aufl* : John Wiley & Sons, 2004
- [130] SPITTEL, M. (Hrsg.); SPITTEL, T. (Hrsg.); WARLIMONT, H. (Hrsg.); LANDOLT, H. (Hrsg.); BÖRNSTEIN, R. (Hrsg.); MARTIENSSEN, W. (Hrsg.): *Numerical data and functional relationships in science and technology : New series*. Berlin : Springer, 2009
- [131] BHADESHIA, H. K. D. H. ; EDMONDS, D. V.: *The bainite transformation in a silicon steel*. In: *Metallurgical Transactions A* 10 (1979), Nr. 7, S. 895–907
- [132] MATSUZAKI, A. ; BHADESHIA, H.: *Effect of austenite grain size and bainite morphology on overall kinetics of bainite transformation in steels*. In: *Materials Science and Technology* 15 (1999), Nr. 5, S. 518–522
- [133] MEDINA, S. F. ; HERNANDEZ, C. A.: *Modelling of the dynamic recrystallization of austenite in low alloy and microalloyed steels*. In: *Acta Materialia* 44 (1996), Nr. 1, S. 165–171

- [134] MEDINA, S. F. ; HERNANDEZ, C. A.: *General expression of the zener-hollomon parameter as a function of the chemical composition of low alloy and microalloyed steels*. In: *Acta Materialia* 44 (1996), Nr. 1, S. 137–148
- [135] MEDINA, S. F. ; MANCILLA, J. E.: *Influence of alloying elements in solution on static recrystallization kinetics of hot deformed steels*. In: *ISIJ International* 36 (1996), Nr. 8, S. 1063–1069
- [136] HAFENSTEIN, S. ; WERNER, E. ; WILZER, J. ; THEISEN, W. ; WEBER, S. ; SUNDERKÖTTER, C. ; BACHMANN, M.: *Einfluss der Temperatur und des Vergütungs Zustands auf die Wärmeleitfähigkeit von Warmarbeitsstählen für das Presshärten*. In: *HTM Journal of Heat Treatment and Materials* 72 (2017), Nr. 2, S. 81–86
- [137] ECKSTEIN, H. J.: *Technologie der Wärmebehandlung von Stahl*. 2. Auflage. Leipzig : VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1987
- [138] MEURISSE, E.: *Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit von Warmarbeitsstählen*. Zugl.: Aachen, Techn. Hochsch., Diss., 2015. Aachen : Shaker, 2015 (Berichte aus dem Institut für Eisenhüttenkunde 2015,4)
- [139] GOTTSTEIN, G.: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. 3. Auflage. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007
- [140] KUHLMANN-WILSDORF, D.: *Theory of workhardening 1934-1984*. In: *Metallurgical Transactions A* 16A (1985), S. 2091–2108
- [141] MEGA, T. ; SHIMOMURA, J. ; SETO, K.: *Grain boundary segregation of phosphorus, boron and manganese in high tensile strength steel sheet*. In: *Materials Transactions JIM* 37 (1996), Nr. 3, S. 323–329