



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Diplomarbeit
Phasenuntersuchung und
Mikrostrukturen in zwei
mikrolegierten Borstählen

zur Erlangung des akademischen Grades Diplomingenieur (Dipl.-Ing.)

Tobias Schürholz, BSc

unter Supervision von

Assistant Prof. Dr. sc. Erwin Povoden-Karadeniz

und

Dipl.-Ing. Daniela Wipp

E308

Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie

Wien, Jänner 2020

Unterschrift:

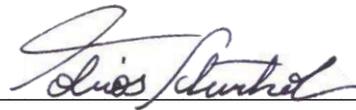
A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Tobias Schürholz', written over a light grey signature line.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Wien, Jänner, 2020



Unterschrift

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei Herrn Assistent Prof. Dr.sc. Erwin Povoden-Karadeniz und Frau Dipl.-Ing. Daniela Wipp für die ausgezeichnete und sehr engagierte Betreuung meiner Arbeit bedanken. Weiters möchte ich meinen Dank Herrn Dipl.-Ing. Tomasz Wojcik für die Hilfe bei den TEM Untersuchungen, sowie Frau Edith Asiemo und Herrn Ing. Chrisitan Zaruba für die Unterstützung bei den metallographischen Untersuchungen aussprechen. Abschließend möchte ich der Christian Doppler Forschungsgesellschaft und der voestalpine Stahl Donawitz GmbH für die Ermöglichung dieser Arbeit danken.

Summary

The main object of this work is the microstructure and precipitate characterization and modeling of phase stabilities in two microalloyed steels. In the first step of the research, the material was investigated by light microscope in combination with etching methods Nital, Klemm I and Beraha I in order to obtain qualitatively and quantitatively information about phases and precipitates.

For characterization of primary precipitates and the determination of chemical heterogeneities of the microstructure, scanning electron microscopy (SEM) was employed. Intermediate and secondary MX carbonitride precipitates in the size range from ten to a few hundreds of nanometers were investigated by transmission electron microscopy (TEM). To compare solubilities of each microalloying element in different phases with theoretic thermodynamics, a computer assisted research was employed. For this part of the work, the software MatCalc was used.

Objectives

The aim of this work is the characterization of phases and precipitates of two steel melts. Furthermore an equilibrium calculation (MatCalc) is done, to check if the observed phases are predicted by computation. To evaluate the accuracy of the MatCalc results, a calculated trend for Nb rich (Nb, Ti) (C, N) is validated. In this context, the development (size, composition and distribution) of the MX phases is also investigated. Another goal is to find suitable etching methods for microalloyed steels. The segregations made visible by the Klemm I etching are examined. Furthermore, a heat treatment is used to investigate the bainite stabilizing effect of boron.

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung der Mikrostruktur und der Ausscheidungen sowie der Modellierung der Phasenstabilität von zwei mikrolegierten Stählen. Im ersten Schritt wurde das Material mit einem Lichtmikroskop in Kombination mit den Ätzmethoden Nital, Klemm I und Beraha I untersucht, um qualitative und quantitative Informationen über Phasen und Ausscheidungen zu erhalten. Zur Charakterisierung von Primärausscheidungen und zur Bestimmung chemischer Heterogenität der Mikrostruktur wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt. Intermediäre und sekundäre MX-Karbonitrid-Ausscheidungen im Größenbereich von zehn bis einigen hundert Nanometern wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Um die Löslichkeiten der einzelnen Mikrolegierungselemente in unterschiedlichen Phasen mit der theoretischen Thermodynamik zu vergleichen, wurden computergestützte Untersuchungen durchgeführt. Für diesen Teil der Arbeit wurde die Software MatCalc verwendet.

Ziele

Ziel dieser Arbeit ist die Charakterisierung von Phasen und Ausscheidungen zweier Stahlschmelzen. Weiterhin wird eine Gleichgewichtsberechnung (MatCalc) durchgeführt und es wird überprüft, ob die berechneten Phasen auftreten. Um die Genauigkeit der MatCalc Berechnung zu bewerten, wird ein Trend für Nb-reiche (Nb, Ti) (C, N) untersucht. In diesem Zusammenhang wird auch die Entwicklung (Größe, Zusammensetzung und Verteilung) der MX-Phasen untersucht. Ein weiteres Ziel ist es, geeignete Ätzverfahren für mikrolegierte Stähle zu finden. Es werden die von der Klemm I Ätzung sichtbar gemachten Seigerungen untersucht. Weiters wird mit einer Wärmebehandlung der Bainit stabilisierende Effekt von Bor auf die Mikrostruktur untersucht.

Inhalt

1	Einführung	1
1.1	Mikrolegierter Stahl	1
1.2	Legierungselemente im mikrolegierten Stahl.....	1
1.3	Karbide und Nitride.....	3
1.4	Effekte und Modi im TEM.....	7
1.4.1	Biegelinien	7
1.4.2	Versetzungsnetzwerke	8
1.4.3	Dickenkonturen.....	8
1.4.4	Bright – field (BF)	9
1.4.5	Annular dark – field (ADF).....	9
1.4.6	High angle annular darkfield (HAADF)	9
1.5	Kontrastierungsmethoden	9
2	Methoden.....	14
2.1	Metallographie.....	14
2.1.1	Härtemessung.....	14
2.2	Präparation der Proben	14
2.3	Dilatometerbehandlungen	17
2.4	Dünnschliffproben Präparation für die Transmissionselektronenmikroskopie	21
2.4.1	Elektropolieren.....	22
2.5	Lichtmikroskopie.....	23
2.6	Auswertung der Primärausscheidungen und Phasenanteile.....	24
2.7	Rasterelektronenmikroskop (REM).....	24
2.8	Transmissionselektronenmikroskop (TEM).....	25
2.9	Beurteilung der EDX Spektren	25
3	Simulation.....	27
3.1	Simulation mit Matcalc	27
3.1.1	Vorgehensweise.....	27

3.1.2	Schmelze 2	27
3.1.3	Schmelze 4	28
3.2	Simulation der Ausscheidungsverteilung nach den Wärmebehandlungen.....	30
4	Charakterisierung	32
4.1	Ausgangszustand von Schmelze 2, Probe 2Q1	33
4.1.1	Lichtmikroskopische Untersuchung.....	33
4.1.2	Untersuchung mit dem REM.....	36
4.1.3	Untersuchung mit dem TEM.....	41
4.1.4	Randbereich	44
4.1.5	Härteverlauf	44
4.2	Schmelze 2 Wärmebehandlung 1, Probe 2W1	45
4.2.1	Lichtmikroskopische Untersuchung.....	45
4.2.2	Untersuchung mit dem TEM.....	47
4.2.3	Randbereich	49
4.2.4	Härteverlauf	50
4.3	Schmelze 2 Wärmebehandlung 2.....	51
4.3.1	Lichtmikroskopische Untersuchung.....	51
4.3.2	Untersuchung mit dem REM.....	53
4.3.3	Untersuchung der Probe 2W2 mit dem TEM	55
4.3.4	Randbereich	56
4.3.5	Härteverlauf	56
4.4	Schmelze 2 Wärmebehandlung 3.....	57
4.4.1	Lichtmikroskopische Untersuchung.....	57
4.4.2	Untersuchung mit dem REM.....	59
4.4.3	Untersuchung mit dem TEM.....	59
4.4.4	Randbereich	61
4.4.5	Härteverlauf	62
4.5	Ausgangszustand von Schmelze 4, Probe 4Q2	63

4.5.1	Lichtmikroskopische Untersuchung.....	63
4.5.2	Untersuchung mit dem REM.....	65
4.5.3	Untersuchung mit dem TEM.....	67
4.5.4	Randbereich	69
4.5.5	Härteverlauf	69
4.6	Schmelze 4 Wärmebehandlung 1.....	71
4.6.1	Lichtmikroskopische Untersuchung von Probe 4W1	71
4.6.2	Untersuchung mit dem TEM.....	72
4.6.3	Randbereich	75
4.6.4	Härteverlauf	76
4.7	Schmelze 4 Wärmebehandlung 2.....	77
4.7.1	Lichtmikroskopische Untersuchung.....	77
4.7.2	Untersuchung mit dem REM.....	79
4.7.3	Untersuchung mit dem TEM.....	80
4.7.4	Randbereich	82
4.7.5	Härteverlauf	82
4.8	Schmelze 4 Wärmebehandlung 3.....	83
4.8.1	Lichtmikroskopische Untersuchung.....	83
4.8.2	Untersuchung mit dem REM.....	84
4.8.3	Untersuchung der Probe 4W3 mit dem TEM	85
4.8.4	Randbereich	87
4.8.5	Härteverlauf	88
5	Vergleichende Diskussion der auftretenden Phasen und Mikrostrukturen.....	89
5.1	Ausscheidungen.....	89
5.1.1	Primärausscheidungen	89
5.1.2	Sekundäre (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen	92
5.1.3	Intermediäre (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen.....	93
5.1.4	Heterogenität der Ausscheidungsverteilung	95

5.2	Gefüge.....	96
5.2.1	Vergleich der Ausgangsgefüge der Schmelzen 2 und 4.....	96
5.2.2	Vergleich der mit Wärmebehandlung 1 behandelten Proben	97
5.2.3	Vergleich der mit Wärmebehandlung 2 behandelten Proben	97
5.2.4	Vergleich der mit Wärmebehandlung 3 behandelten Proben	98
5.3	Unterschiede der Ausgangsschmelzen.....	98
5.4	Randbereiche	99
5.5	Härtemessungen	99
5.6	Ätzmethoden im Vergleich.....	99
5.7	Wärmebehandlungen im Vergleich.....	100
5.8	Experimentelle Ergebnisse im Vergleich zu MatCalc Berechnungen	101
6	Fazit	103
6.1	Kontrastierungsmethoden	103
6.2	MatCalc Simulation.....	104
6.3	Messung der Ausscheidungen mit dem TEM.....	104
7	Ausblick.....	105
8	Anhang.....	106
8.1	Abbildungen	106
8.1.1	Lichtmikroskop.....	106
8.1.2	Rasterelektronenmikroskop.....	110
8.1.3	Transmissionselektronenmikroskops	112
8.2	Tabellen.....	115
8.3	Diagramme	117
9	Literaturverzeichnis.....	119

1 Einführung

1.1 Mikrolegierter Stahl

Mikrolegierte Stähle (HSLA = High Strength Low Alloyed) gehören zu den konventionell höherfesten Stählen. Ihre Vorteile sind eine hohe Vielfalt an Festigkeitsvarianten, sowie überzeugende Eigenschaften beim Kaltumformen und Schweißen. Aufgrund der Möglichkeit aus vielen Streckgrenzenvarianten auszuwählen, eignen sich mikrolegierte Stähle besonders für die Fertigung von Struktur- und Verstärkungsteilen. [1] Mikrolegierter Stahl zeichnet sich durch den äußerst geringen Zusatz von Legierungselementen aus. Dies ist ein wichtiger wirtschaftlicher Aspekt, da die meisten Legierungselemente teuer sind [2] [3]. Durch die Zugabe von Legierungselementen wird die Festigkeit durch Kornfeinung und Ausscheidungshärtung erhöht [1]. Beim Abkühlvorgang entstehen fein verteilte Ausscheidungen, welche das Kornwachstum behindern und zu einem feinkörnigen Gefüge führen [4]. Beim Erwärmen von mikrolegierten Stählen in das Austenitgebiet werden die Karbid- und Nitridausscheidungen aufgrund ihres hohen Schmelzpunktes nicht gelöst, sondern behindern so das Kornwachstum und die Rekristallisation [4].

1.2 Legierungselemente im mikrolegierten Stahl

Durch die Zugabe von Bor (B) kann sowohl die Zugfestigkeit als auch die Streckgrenze erhöht werden. Weiters wird bei Raumtemperatur eine höhere Bruchfestigkeit erreicht [5].

Gelöstes B kann im Eisengitter entweder das größte interstitielle oder das kleinste substitutionelle Atom sein, was stark von der chemischen Zusammensetzung des Stahls und der Verarbeitung abhängig ist. B kann im Stahl gelöst vorliegen (sowohl im Ferrit als auch im Austenit), in Korngrenzen (speziell den Austenitkorngrenzen) segregiert, gebunden in Boridausscheidungen oder in einem $\gamma\text{Fe-Fe}_2\text{B}$ Eutektikum. [3]

Durch messen der Gitterparameter von Ferrit und Austenit zum einen mit Bor und zum anderen ohne Bor kann darauf geschlossen werden, dass die Bor Atome sich in beiden Gittern substitutionell anordnen. Diffusions- und Anelastizitätsstudien deuten jedoch darauf hin, dass Bor auch interstitiell vorliegen kann. [6] Simulationen mit B im Ferrit zeigen, dass sich Bor im Bulk bevorzugt substitutionell in das Gitter einbaut, an freien Oberflächen jedoch lieber eine interstitielle Position einnimmt [7]. Die Härtebarkeit des Stahls nimmt mit steigendem B Gehalt bis zu einem optimalen B Gehalt (von der Stahlzusammensetzung abhängig) zu. Wird dieser Wert überschritten, sinkt die Härtebarkeit wieder ab. Bei höherer Austenitisierungstemperatur wird der optimale B Gehalt reduziert, weil sich durch Ungleichgewichtsausscheidung beim Abkühlen

mehr B an den Austenitkorn Grenzen ausscheidet. Das führt unter anderem zu einer begünstigten Bildung von $M_{23}(C,B)_6$. [8] Bor wird bei Austenitkorn Grenzen mit einem positiven Temperaturkoeffizienten abgeschieden, es segregiert daher bei höherer Temperatur mehr Bor an den Austenitkorn Grenzen [6].

Die Konzentration von B an den Korn Grenzen ist abhängig von der P Konzentration an den Korn Grenzen. Die P Konzentration in der Korn Grenze steigt, wenn der Phosphorgehalt im Bulk erhöht wird. Der Anteil von B in der Korn Grenze nimmt mit steigendem P Gehalt umgekehrt ab. [9], [10]. Synergische Interaktionen von B mit bestimmten Elementen im Zugesein von Phosphor bestehen mit Mo, Niob (Nb) und Kupfer (Cu) was die kompetitive Belegung von Nukleationsstellen durch Phosphor (P) beziehungsweise Bor beeinflusst. Ebenso wird eine Bildung von B – Leerstellen Komplexen berichtet. [3]

Um den positiven Effekt von Bor für die Stahleigenschaften zu nützen, muß einerseits durch Desoxidation des Stahls verhindert werden, dass beim Abkühlen der Schmelze Bor mit Sauerstoff Oxide bildet. Andererseits wird die ungünstige Bildung von Bornitriden durch die Zugabe von Titan (Ti) oder Aluminium (Al) verhindert, da diese Elemente eine höhere Affinität zu N haben und Nitride bilden. Auf diese Weise bleibt B frei im Stahl gelöst und kann zu den Austenitkorn Grenzen diffundieren. Eine weitere Möglichkeit, frei gelöstes B im Stahl vor der Nitridbildung zu schützen, ist ein B zu Stickstoff (N) Verhältnis größer eins (Ref [3] in [11]),

Beim Abkühlen bildet Ferrit an den Austenitkorn Grenzen Keime. Die Keimbildungsrate des Ferrits kann durch Borauscheidungen an den Austenitkorn Grenzen verringert werden, wogegen die Wachstumsrate von Ferrit dabei nicht beeinflusst wird. [12] [13]

In der Literatur [12] werden mehrere Mechanismen beschrieben, welche die Verringerung der Keimzahl erklären können.

- 1) Durch das Einlagern von Bor in die Austenitkorn Grenzen wird die Korn Grenzenenergie abgesenkt. Das führt dazu, dass sich Stellen an denen sich B eingelagert hat, weniger für die Bildung neuer Keime eignen. [13]
- 2) Die Diffusivität des Eisens und möglicherweise auch die Sprungfrequenz des Kohlenstoffs wird durch Bor an den Korn Grenzen herabgesetzt. Da sich die Keimbildung des Ferrits proportional zur Sprungfrequenz des Kohlenstoffs verhält, könnte eine Verringerung derselben an den Austenitkorn Grenzen zu einer niedrigeren Keimbildungsrate führen. [12]

- 3) Die Atomdichte im Bereich einer Korngrenze, ist auf Grund der Missorientierung des Kristallgitters niedriger. Ferrit nukleiert bevorzugt an diesen Stellen, was durch sich einlagernde Borausscheidungen gehemmt werden könnte. [14]

Kornverfeinerung ist der einzige Härtungsmechanismus, bei dem sowohl die Zähigkeit als auch die Festigkeit erhöht wird. Nb und Ti sind hier die effizientesten Legierungselemente. Weiters wird besonders Ti eingesetzt, um N im Stahl zu binden. So kann gewährleistet werden, dass B im Stahl gelöst bleibt und keine BN bildet. [15] Um die Festigkeit von Stählen zu erhöhen, ist es weiters nötig die Perlitbildung zu unterbinden. Eine Möglichkeit dafür ist die Umwandlungstemperatur von Austenit zu Ferrit unter 700°C zu senken. Dies führt zu Bainit oder degeneriertem Ferrit. Ein Zulegieren von Mo oder B erzielt genau diesen Effekt. Auch Nb und Cr wirken ähnlich, sind aber weniger effizient. Durch Seigerung von B und C zu den Austenitkorngrenzen kann gelöstes B in $M_{23}(C,B)_6$ Ausscheidungen gebunden werden. [15] Bei der Ausscheidungshärtung kann Mo eingesetzt werden um das Wachstum von Ausscheidungen beim Abkühlen zu verhindern. Mo segregiert in das Ausscheidungs- / Matrix Grenzfläche und behindert so die Diffusion von Karbidbildnern zwischen Matrix und Ausscheidungen. [15] Mo hat besonders zu Nb reichen Karbonitriden eine hohe Affinität. [16] Mo kann durch das Absenken der C Aktivität unter Bildung intergranularer Molybdänkarbide die Bildung von $M_{23}(C,B)_6$ Ausscheidungen verringern. Dieser Effekt konnte auch für Nb nachgewiesen werden. [8]

1.3 Karbide und Nitride

Schwache Karbidbildner wie Ni, Si oder Mn bilden in Konkurrenz zu Zementit keine Karbide. Starke Karbidbildner wie Mo, Cr oder W ersetzen Zementit durch das jeweilige Karbid. Im Stahl treten sechs unterschiedliche Karbidstrukturen auf. M_3C , $M_{23}C_6$, M_7C_3 und M_6C Karbide haben im Vergleich zu den einfach aufgebauten MC oder M_2C Karbiden komplexe Kristallstrukturen. Der Volumenanteil der Karbide hängt von der unterschiedlichen Löslichkeit der Karbide im Austenit und im Ferrit ab. Die Löslichkeit nimmt im Ferrit stark ab, was zum begünstigten Ausscheiden der Karbide führt. [17] Abbildung 1.1 zeigt die M_3C Struktur, in der Zementit kristallisiert.

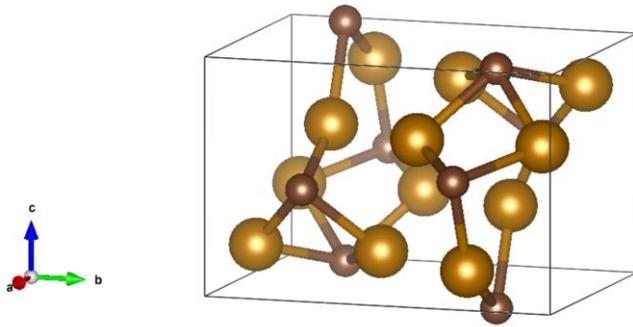


Abbildung 1.1: Einheitszelle von Fe_3C (Raumgruppe $Pnma$)

Die M_7C_3 Ausscheidungen bilden sich an der Grenzfläche zwischen Zementit und Ferrit und wachsen wie in Abbildung 1.4 gezeigt in den Zementit hinein [18]. Die Einheitszelle von M_7C_3 ist in Abbildung 1.2 gezeigt.

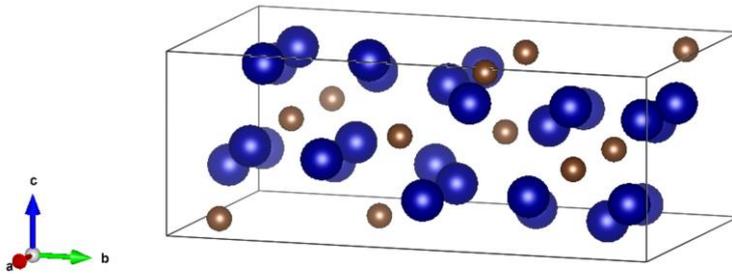


Abbildung 1.2: Einheitszelle von M_7C_3 (Raumgruppe $Pmnc$)

In einem vollständig ferritischem Gefüge keimen die $M_{23}C_6$ Ausscheidungen bevorzugt an α/α Korngrenzen oder Versetzungen. Bildet sich Austenit im Ferrit, entstehen die $M_{23}C_6$ Ausscheidungen an den α/γ Interfaces. [19] Eine weitere Möglichkeit für die Keimbildung bieten Ausscheidungen wie zum Beispiel NbC. Das Wachstum einer $M_{23}C_6$ (grau) Ausscheidung an einer NbC (rosa) Ausscheidung wird in Abbildung 1.3 schematisch dargestellt. [20]

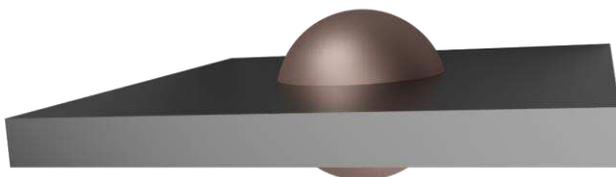


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Bildung einer $M_{23}C_6$ Ausscheidung um eine ungelöste NbC Ausscheidung. [20]

Die $M_{23}C_6$ Phase kann sich auch durch Nukleation entlang des Interfaces zwischen der M_7C_3 Phase und Ferrit bilden. Das Wachstum erfolgt dann wie in Abbildung 1.4 gezeigt vom Interface aus in Richtung der M_7C_3 Phase. [18] B oder N können an Stelle von C in die Struktur eingebaut werden.

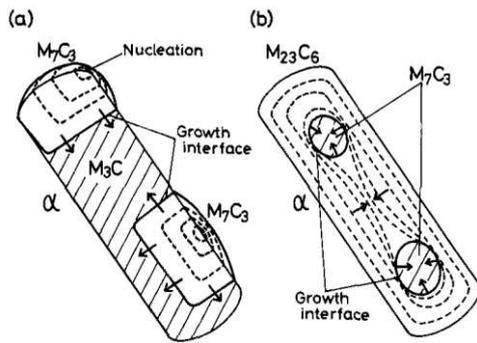


Abbildung 1.4: a) Wachstum der M_7C_3 Phase im Zementit. b) Wachstum der $M_{23}C_6$ Phase in der M_7C_3 Phase. [18]

Die Nukleation von Karbiden findet weiters bevorzugt an Stellen statt, an denen eine lokale Störung (z.B. Versetzungen oder Korngrenzen) im kubisch-flächenzentrierten Gitter vorliegt. In der Literatur wird als Grund für die Nukleation an diesen Störstellen die Ausscheidung der Bestandteile der $M_{23}C_6$ Phase in Bereichen mit lokaler Dilatation angeführt. Durch das Keimwachstum in diesen Bereichen wird die Spannungsenergie herabgesetzt. [21] [22]

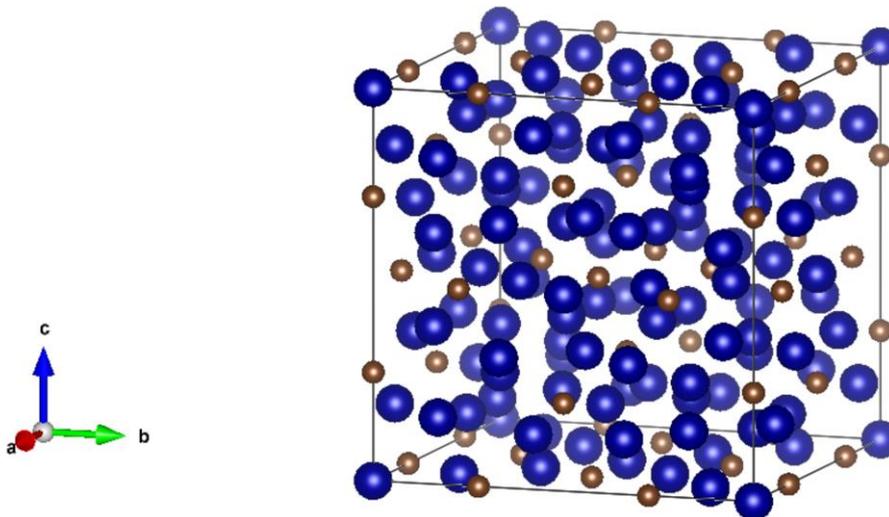


Abbildung 1.5: Einheitszelle von $M_{23}C_6$ (Raumgruppe $Fm-3m$)

Die M_6C Phase keimt, wie in Abbildung 1.6 dargestellt, in der $M_{23}C_6$ Phase und vergrößert sich bei weiterer Auslagerung radial. Allerdings benötigt die Bildung der M_6C Ausscheidungen eine lange Auslagerung bei entsprechender Temperatur. In der Quelle wird die Stahlprobe 120h bei 700°C Wärmebehandelt. [18]

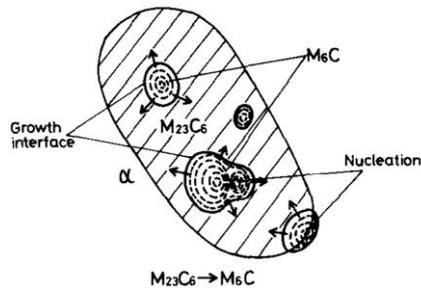


Abbildung 1.6: Wachstum von M_6C Ausscheidungen in der $M_{23}C_6$ Phase [18].

Die Elemente Nb, Ti und V bilden im Stahl gerne Karbonitride mit C und N. Diese Ausscheidungen sind insbesondere in mikrolegierten Stählen für die Einstellung hervorragender Eigenschaften wichtig. Abbildung 1.7 zeigt ihre Kristallstruktur.

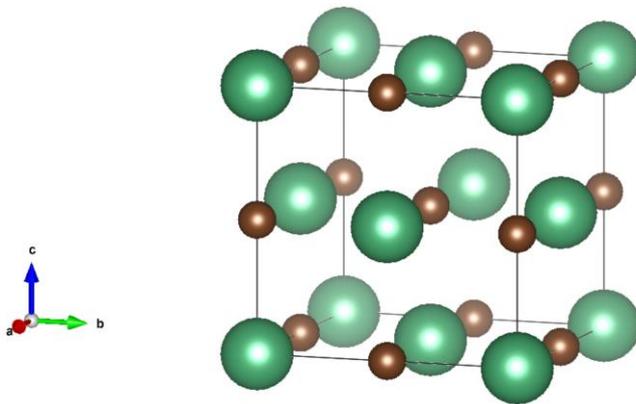


Abbildung 1.7: Kristallstruktur der MX

In der Literatur wird berichtet, dass Nb-reiche Niob-Titankarbide ((Nb,Ti)C) bevorzugt an vorhandenen Niob-Titankarbonitriden ((Nb,Ti)(C,N)) wachsen. Da (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen erst bei sehr hohen Temperaturen aufgelöst werden, stellen diese heterogene Keimstellen dar welche das Wachstum von Niobkarbid (NbC) begünstigen. Durch vorhandenes Ti in Nb-mikrolegierten Stählen und der einhergehenden Bildung von (Nb,Ti)(C,N), liegt Nb nicht mehr so stark übersättigt in Lösung vor, was zu einer Verzögerung des Startzeitpunktes der spannungsinduzierten Ausscheidung von NbC im Stahl führen kann. [23] NbC Ausscheidungen behindern effektiv die Bildung von Austenit. Das Wachstum der Austenitkörner ist daher von Größe und Verteilung der (Nb,Ti)(C,N) abhängig. Das bedeutet außerdem, dass sich die Rekristallisation von Austenit im Nb mikrolegierten Stahl durch die Zugabe von Ti beeinflussen lässt. Wenn Ti zu Nb oder Nb und V legierten Stählen zugegeben wird, wird das Wachstum von Austenitkörnern beim Aufheizen durch das Formen von Nitriden oder Karbonitriden verlangsamt, dies führt zu kleineren Körnern. [24]

Bei der Abkühlung von Nb, Ti mikrolegierten Stählen bilden sich zuerst Ti reiche (Nb,Ti)(C,N), da eine höhere Affinität zwischen Ti und N herrscht. Im weiteren Wachstum bilden sich um die Ti reicheren Karbonitridschichten Nb reichere. Sollen die (Nb,Ti)(C,N) durch Erhitzen wieder gelöst werden, lösen sich die Nb haltigeren Bereiche früher. Allerdings kann auch trotz langer Haltezeit immer ein geringer Nb Gehalt in den Ti reicheren Bereichen festgestellt werden. Dies führt zu der Annahme, dass zuerst Ti reiche (Nb,Ti)(C,N) gebildet werden jedoch keine reinen TiN Ausscheidungen. [25]

Molybdänkarbide können bei niedrigen Temperaturen ausscheiden. Sie sind besonders bei sekundär härtenden Stählen sowie bei mikrolegierten Stählen wichtig. [26] Bei der Zugabe von Mo zu Nb und Ti haltigen HSLA Stählen wurde gezeigt, dass die Annihilation von Versetzungen bei hohen Temperaturen verhindert wird. Durch die daraus resultierende höhere Anzahl an Keimbildungsstellen entstehen mehr und kleinere MX Ausscheidungen. [27] [28] Weiters konnte gezeigt werden, dass Mo die Gitterfehlanpassung zwischen TiC und der Ferrit Matrix abmildert, in dem an der Grenzfläche statt Ti, Mo eingebaut wird [29].

1.4 Effekte und Modi im TEM

Durch präparationsbedingte Dickenunterschiede welche beim Elektropolieren entstehen, sowie Spannungen die sowohl bei der Probenpräparation als auch bei der Wärmebehandlung in das Material eingebracht werden, entstehen unterschiedliche Effekte, die man im TEM beobachten kann.

1.4.1 Biegelinien

Stellen an denen die Gitterebenen derart gebogen sind, sodass die Bragg-Gleichung erfüllt wird, streuen das Licht besonders stark. Dies führt zu einer geringeren transmittierten Intensität. In Abbildung 1.8 ist das Prinzip der Entstehung dargestellt. Es werden wie im unteren Bild gezeigt, durch die Symmetrie der Biegung zwei Linien sichtbar. [30]

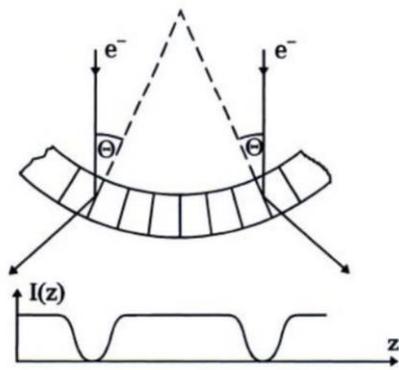


Abbildung 1.8: Prinzip Skizze von der Entstehung der Biegelinien. [30]

1.4.2 Versetzungsnetzwerke

Durch Stufenversetzungen verzerrte Netzebenen kann man im TEM gut erkennen. Sichtbar ist die Umgebung der Stufenversetzung genau dann, wenn der Burgersvektor der Versetzung senkrecht zum Elektronenstrahl steht. Die Netzebenen in der Umgebung erfüllen die Bragg-Gleichung und werden im TEM Hellfeldmodus dunkel angezeigt. Bei starken Gitterverzerrungen können alle anderen Kontrasterscheinungen von den Spannungskontrasterscheinungen überlagert werden [30].

1.4.3 Dickenkonturen

TEM Proben, welche durch Elektropolieren erzeugt werden, sind bedingt durch deren Herstellungsweise (Abbildung 2.8) nicht an jeder Stelle gleich dick. Weil unterschiedliche Phasen unterschiedlich stark angegriffen werden ist auch ein Dickenunterschied an bestimmten Stellen zu erwarten. Diese Dickenunterschiede kann man im TEM sehen, da die am Hellfelddetektor gemessene Intensität mit der Dicke der Probe abnimmt. Dickenkonturen sind meist tangential um das elektropolierte Loch angeordnet, wodurch man sie von Biegelinien unterscheiden kann.

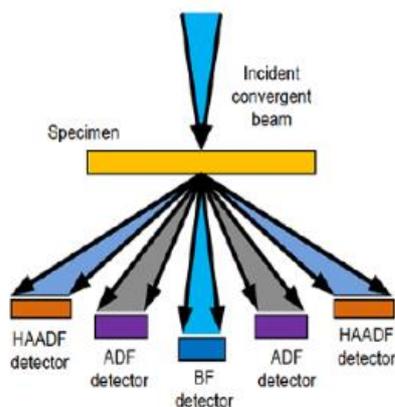


Abbildung 1.9: Schematische Darstellung des HAADF, Dunkelfeld (ADF) und Hellfelddetektors (BF). [31]

1.4.4 Bright – field (BF)

Im Hellfeldmodus wird, wie in Abbildung 1.9 gezeigt, der ungestreute Elektronenstrahl verwendet. Bereiche mit höherer Kristallinität oder Masse erscheinen dunkler.

1.4.5 Annular dark – field (ADF)

Bei diesem Modus werden nur die gestreuten Elektronen gemessen. Orte an denen keine Elektronen gestreut werden erscheinen dunkel.

1.4.6 High angle annular darkfield (HAADF)

Der HAADF Detektor zeigt bei gleicher Dicke Bereiche mit schwereren Atomen heller. Diese haben mehr Streuzentren und erzeugen so auf dem Detektor ein stärkeres Signal. Auch kleine Ausscheidungen können durch ihren Massenunterschied auf diese Weise sichtbar gemacht werden.

1.5 Kontrastierungsmethoden

Durch das gezielte Ausnutzen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der unterschiedlichen Gefügebestandteile, wie etwa einer variierenden Zusammensetzung, Kristallstruktur, Morphologie, Korrosivität oder einem optischen Reflexionsvermögen, ist eine Kontrastierung möglich [32]. Korngrenzen, Oberflächen oder bestimmte Phasen können durch Ätzmittel mehr oder weniger gut angegriffen werden und heben sich dadurch ab. Bei Farbätzungen wird auf der Probe eine dünne Schicht abgeschieden, welche ihre Schichtdicke an die chemische Zusammensetzung oder die Kornorientierung im Material anpasst. [33] Die abgeschiedene Schicht ist meist ein oxidischer, sulfidischer, Mo-, Cr- oder Se- haltiger Niederschlag mit einer Schichtdicke von 40 bis 500 nm. Die Färbung entsteht durch das Interferieren der Lichtstrahlen, welche an den beiden Grenzflächen der abgeschiedenen Schicht reflektiert werden. Die Farbe ist von der kristallographischen Orientierung, der Schichtdicke und dem Brechungsindex der Schicht abhängig. (Ref. [32] in [34])

Bei einer Ätzung nach dem Tauchverfahren wird die Probe zuerst geschliffen und anschließend vollständig in eine Ätzlösung eingetaucht. Anschließend kann die Probe sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch untersucht werden. [33]

Die im Folgenden beschriebenen Ätzverfahren eignen sich zwar gut zur lichtmikroskopischen Untersuchung der mikrolegierten Stähle, oft ist es jedoch schwierig Ätzungen (besonders Farbätzungen) richtig zu beurteilen, da jeder Mensch eine etwas andere Wahrnehmung hat. Zudem ist die Farbe auch beispielsweise von der Orientierung der Kristalle oder der

Konzentration von Legierungselementen abhängig [35] [32]. Dazu kommt, dass sehr feine Strukturen mittels des Lichtmikroskops nicht mehr hinreichend aufgelöst werden können. Aus diesem Grund sollte bei der Gefügecharakterisierung nicht pauschal auf höher auflösende Verfahren (REM, TEM) verzichtet werden. Ein Beispiel zeigt Abbildung 1.10, hier wird perlitische Struktur erst durch stärkere Vergrößerung mit Hilfe eines REM sichtbar gemacht.

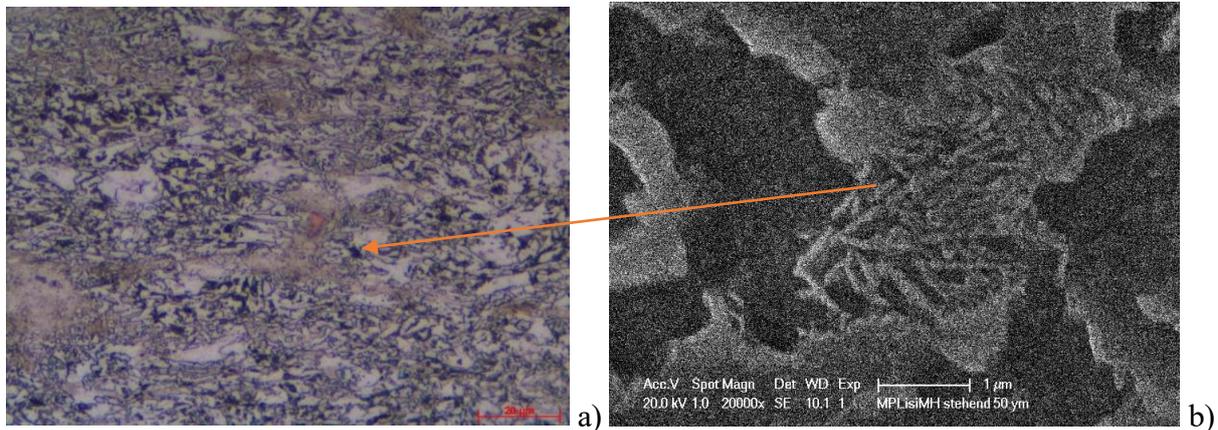


Abbildung 1.10: a) Die Abbildung zeigt eine 1000x Vergrößerung von Probe 2Q1. b) 20000x Vergrößerung eines perlitischen Bereichs auf Probe 2Q1. 5% Nitallösung, Ätzdauer: sieben Sekunden

1.5.1.1 Nitalätzung

Das Ätzmittel Nital setzt sich aus Alkohol (C_2H_5OH) und Salpetersäure (HNO_3) zusammen, weswegen es auch „alkoholische Salpetersäure“ genannt wird [35]. Oft werden Lösungen mit ein, zwei, drei, vier, fünf oder zehn Prozent Salpetersäure verwendet. Die stärkeren Lösungen eignen sich besser für Korngrenzenätzungen, die schwächeren um Perlitgefüge sichtbar zu machen. Die Korngrenzen werden bei einer Korngrenzenätzung nicht bevorzugt angegriffen, sondern werden durch den Höhenunterschied der einzelnen Kristallite zueinander sichtbar. Dieser Höhenunterschied kann durch ein stärkeres Ätzmittel besser erreicht werden. [36] Die Ätzzeit liegt bei wenigen Sekunden und ist sowohl von der Temperatur als auch von der Konzentration des Ätzmittels stark abhängig. Bei der Nitalätzung handelt es sich um ein Tauchverfahren. Hier wird die ganze Probe in die Ätzlösung eingetaucht.

Bei Raumtemperatur ätzt Nital selektiv Ferritkorngrenzen, bei höheren Temperaturen werden Kornflächen angeätzt. Kornflächenätzungen sind tiefer als Korngrenzenätzungen. [37] Durch die Nitalätzung werden die chemisch weniger resistenten Ferritgebiete angegriffen, die Karbide bleiben erhalten [32]. Dadurch kann man bestimmte Gefügebestandteile (z.B. Perlit) erkennen. Martensitische Bereiche erscheinen im Lichtmikroskop bräunlich, perlitische Stellen werden bei feinem Perlit schwarz. Weniger fein streifiger Perlit erscheint grau. Restaustenit, Zementit und Ferrit werden von Nital nicht kontrastiert und können somit nicht unterschieden werden, sie

erscheinen weiß. Aus diesem Grund werden weitere Ätzmethoden benötigt. Weiters werden selbst feinste Karbide sowie Ferritkorn Grenzen sichtbar. [38]

Die bei dem Ätzvorgang ablaufende Reaktionsgleichung ist:



Es entsteht Eisen(III)-nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)$), Stickstoffmonoxid (NO) und Wasser (H_2O).

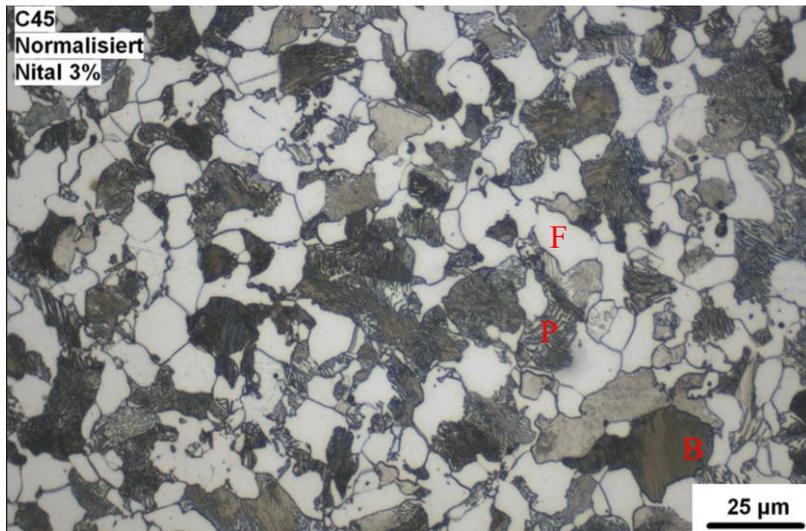


Abbildung 1.11: Aufnahme eines ferritisch, perlitisches Gefüges, welches mit einer 3% Nital Lösung kontrastiert wurde [33].

Abbildung 1.11 zeigt eine mit Nital 3% geätzte Probe. Man sieht die schwarzen bis grauen perlitischen Stellen (P). Ebenfalls sichtbar sind braune Bereiche, welche Bainit (B) oder Martensit kennzeichnen. Weiters können weiße ferritische Bereiche (F) ausgemacht werden.

1.5.1.2 Beraha I Ätzung

Das Ätzmittel Beraha I wird in einem zweistufigem Verfahren hergestellt. Zuerst wird die lang haltbare Stammlösung durch Mischen von einem Liter destilliertem Wasser mit 24 g Ammoniumbifluorid (NH_4HF_2) und 200 ml konzentrierter Salzsäure (HCl) hergestellt. Im nächsten Schritt wird die (nur für ungefähr 2 Stunden haltbare) Ätzlösung hergestellt, indem zu je 100 ml der Stammlösung 1 g Kaliumdisulfit ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$) zugegeben wird. [40] Die Ätzzeit beträgt wenige Sekunden (ähnlich wie bei der Nitalätzung). Bei der Ätzung nach Beraha I handelt es sich um ein Tauchverfahren.

Mit der Farbätzung Beraha I färbt sich der Martensit blau-braun. Restaustenit kann von Martensit gut abgegrenzt werden, da der Austenit weiß bleibt. Die anderen Gefügebestandteile (Bainit, Ferrit und Perlit) zeigen dasselbe Erscheinungsbild wie bei der oben beschriebenen Nitalätzung.

Es kann jedoch ein besserer Kontrast erzielt werden. [40] Zwischen Ferrit, Zementit und Restaustenit kann demnach wie bei der Nitalätzung, nicht unterschieden werden.

Bei der Literaturrecherche konnte leider keine Reaktionsgleichung für die Ätzung nach Beraha gefunden werden.

Abbildung 1.12 zeigt eine Ätzung nach Beraha I. Hier werden durch Kornseigerung gebildete Martensitinseln hellbraun-blau (M) eingefärbt. Ferrit (F) bleibt weiß, Bainit (B) grau. [40]

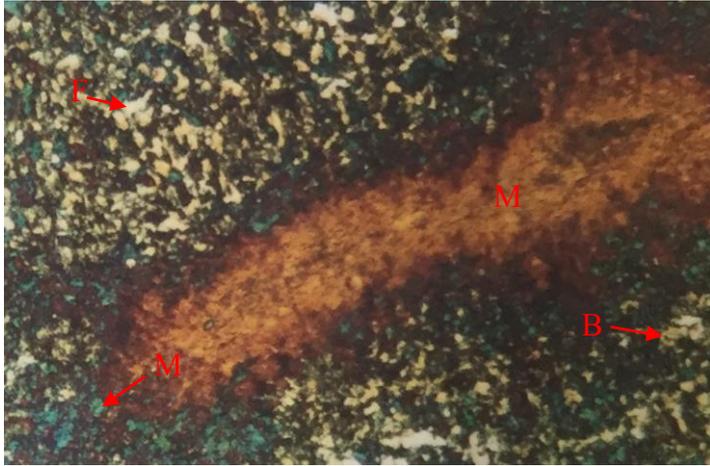


Abbildung 1.12: Farbätzung nach Beraha I auf einer niedrig legierten Stahlguß Probe mit einer Ätzzeit von 7s [40]. 500x Vergrößerung

1.5.1.3 Klemm I Ätzung

Das für die Ätzung nach Klemm I benötigte Ätzmittel, wird in einem zweistufigen Verfahren hergestellt. Zuerst wird eine kaltgesättigte Stammlösung erzeugt, da diese im Gegensatz zur fertigen Lösung einige Monate aufbewahrt werden kann. Ein Erlenmeyerkolben mit 300 ml destilliertem Wasser wird auf 30 - 40°C erhitzt. Im Anschluss wird 1 kg Natriumthiosulfat im Wasser gelöst. Die Stammlösung muss einen Tag ruhen um verwendet werden zu können. Das Ätzmittel wird fertig gestellt, indem auf je 100 ml Stammlösung 2 g Kaliumdisulfid zugegeben wird. Das Ätzmittel ist bis zu zwei Tage haltbar. Um ein gutes Ätzergebnis zu erzielen, müssen die Schliche vor und nach dem Ätzen mit Wasser benetzt werden. Das Wasser oxidiert den Niederschlag und sorgt so für einen besseren Kontrast. In der Literatur wird für unlegierte und niedriglegierte Stähle eine Ätzzeit von ein bis zwei Minuten angegeben. Die Ätzmethode nach Klemm I wird von der Literatur für Gusseisen, unlegierte, niedriglegierte und Manganhartstähle empfohlen. [41]

Die Farbätzung nach Klemm I ermöglicht es Ferrit und Restaustenit zu unterscheiden. Der Ferrit wird hier durch Ablagerung eines sulfidischen Niederschlages blau bis bräunlich eingefärbt.

Restaustenit wird von dieser Lösung nicht angegriffen und kann daher durch seine weiße Farbe gut vom Ferrit unterschieden werden. [38]

Die bei dem Ätzzvorgang ablaufende Reaktionsgleichung ist:



Neben dem Metallsulfid (MeS) entsteht Natriumsulfid (Na_2SO_3).

Die Dicke des sulfidischen Niederschlages, der den Ferrit während des Ätzzvorganges überzieht, ist vom Phosphorgehalt an der jeweiligen Stelle abhängig. Somit können mit der Ätzmethode nach Klemm I auch Phosphorseigerungen nachgewiesen werden. Die Dicke der Schicht nimmt hier mit steigendem Phosphorgehalt ab. [42] Phosphorseigerungen erscheinen je nach Phosphorkonzentration gelb bis weiß. Die Mangansulfide, welche sich oft in den Phosphorseigerungen aufhalten, werden nicht angegriffen und erscheinen grau. Auch zum Nachweis von Zementit kann dieses Ätzzverfahren verwendet werden, da dieser von dem Mittel nicht angegriffen wird und weiß bleibt. [41] In Stählen können die Legierungselemente geseigert vorliegen. Diese Bereiche werden von der Ätzzung nach Klemm I in gelb oder weis eingefärbt. Um zu bestimmen um welche Legierungselemente es sich handelt, ist eine EDX Messung hilfreich.

Abbildung 1.13 zeigt eine nach Klemm I geätzte Probe. Zonen mit höheren Anteilen an Legierungselementen (L) werden gelb gefärbt [41]. Das Gefüge in den geseigerten Bereichen kann mit der Nitalätzung oder der Ätzzung nach Beraha I beurteilt werden. Die blauen Bereiche (F/M) bestehen aus Ferrit, Bainit oder Martensit.

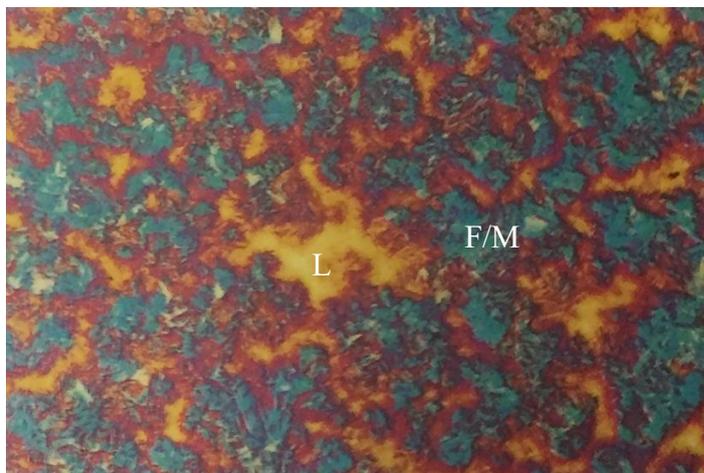


Abbildung 1.13: Farbätzung nach Klemm I auf einer niedrig legierten Stahlguss Probe, vergütet [41]. 150x Vergrößerung

2 Methoden

2.1 Metallographie

Die Metallographie beschreibt Gefüge qualitativ und quantitativ durch Zuhilfenahme mikroskopischer Verfahren und geeigneter Kontrastierungsmethoden. Hierfür werden je nach verwendetem Verfahren unterschiedliche Probenarten präpariert.

2.1.1 Härtemessung

Die Messung der Härte wird mit einem von der Firma Emco entwickelten Prüfgerät EMCO Test M1C0101 durchgeführt. Die Härte wird mit dem Verfahren nach Vickers bestimmt. Dieses Verfahren wird in der Norm DIN EN ISO 6507-1 beschrieben. Bei der Härteprüfung nach Vickers wird eine Diamantpyramide als Prüfspitze verwendet. Der durch das Eindringen der Spitze entstehende Eindruck wird anschließend vermessen. Dabei werden bei dem entstandenen Quadrat die beiden Diagonalen d_1 und d_2 gemessen. Die Härte kann mit Hilfe von folgender Formel berechnet werden.

$$HV = \frac{0,1891 * F}{d^2}$$

Wobei d der gemittelte Wert aus beiden gemessenen Diagonalen und F die Prüfkraft ist. Bei der Messung wird die Prüfkraft in 5-6 Sekunden aufgebracht, 10 Sekunden gehalten und dann schnell entlastet. Die Prüflast beträgt bei allen Messungen 5 kg.

Vom Ausgangszustand der Proben werden jeweils eine Messreihe horizontal und vertikal vom Mittelpunkt hin zu den Rändern aufgenommen (Abbildung 2.2). Bei den wärmebehandelten Proben, werden Messungen entlang der Breite (5 mm) der Probe durchgeführt (Abbildung 2.3).

2.2 Präparation der Proben

Die zu untersuchenden Schmelzen befinden sich in einem gewalzten Zustand. Im ersten Schritt wurden sie mit der Trennmaschine Discotom 2 (Firma Struers) in grobe Stücke zerteilt, was in Abbildung 2.1 gezeigt ist. Getrennt wurden die Stücke mit der Trennscheibe 50A25 von der Firma Struers. Hier steht X als Platzhalter für Schmelze 2 oder 4.

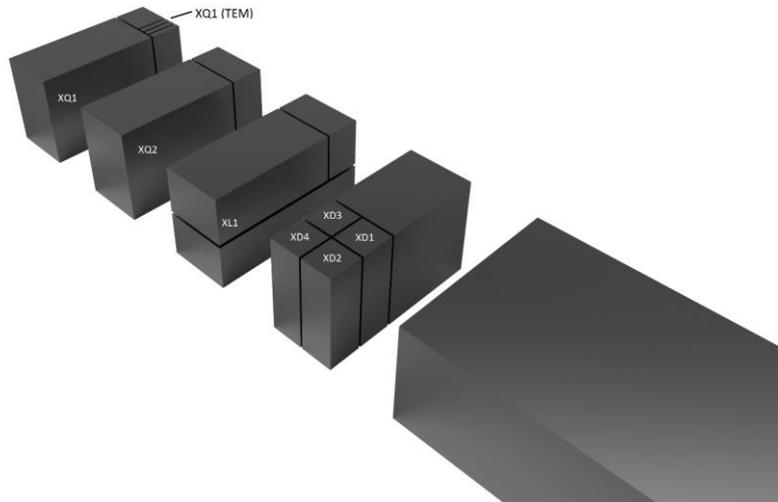


Abbildung 2.1: Zerteilung der Proben

Es wurden insgesamt je zwei Querschliffe und ein Längsschliff der beiden Ausgangszustände von Schmelze 2 und 4 angefertigt. Die Längsschliffe wurden nur zum Testen verschiedener Ätzverfahren benötigt, deshalb werden keine Bilder der Längsschliffe gezeigt. Außerdem wurden jeweils vier Proben (XD1 bis XD4) aus dem Ausgangsmaterial geschnitten, um diese in weiteren Schritten mit einem Dilatometer zu behandeln. Danach wurden daraus TEM Proben und metallographische Schliffproben erzeugt. Die Dilatometerproben wurden mit der Trennmaschine Accutom-100 (Firma Struers) mit den Maßen 5x5x15mm hergestellt. Zum Trennen der Stücke wurde die Trennscheibe 50A15 der Firma Struers in die Trennmaschine verwendet.

Danach wurden die Proben mit der Citopress (Firma Struers) heiß eingebettet. Um die Schliffe auch im REM untersuchen zu können, wurde das leitende Einbettmittel Polyfast verwendet. Die Citopress hat zwei Durchmesservarianten, für diese Proben wurde die 30 mm Öffnung gewählt. Die Proben wurden nach dem Pressen entgratet und mit Hilfe einer Graviermaschine beschriftet. Die jeweilige Bezeichnung kann Abbildung 2.1 entnommen werden.

Auf diese Weise wurden die Proben 2Q1, 2Q2, 2L1, 2W1, 2W2, 2W3, 4Q1, 4Q2, 4L1, 4W1 4W2 und 4W3 hergestellt. Diese wurden in den fixierenden Probenträger der Tegra-force-5 (Firma Struers) eingespannt und geschliffen. Es wurde das Standardprogramm für Stahl verwendet. Tabelle 2.1 zeigt die verschiedenen Schleif-/ Polierstufen sowie die jeweilige Bearbeitungsdauer. Wenn nach einiger Zeit Proben wieder aufpoliert werden mussten, weil sie korrodiert sind oder eine Ätzung entfernt werden musste, wurde dies mit Hilfe des Einzelprobenpräparationshalters durchgeführt. Meist reichte es wenn die Oberfläche mit der 1 µm Scheibe poliert wurde, bei sehr tiefgehenden Ätzungen musste des Öfteren die 3 µm oder die 6 µm Polierscheibe verwendet werden.

Tabelle 2.1: Schleif-/ Polierstufen

Körnung / Korngröße	Bearbeitungsdauer [min]
320 Mesh	12
500 Mesh	6
1000 Mesh	6
9 μm	6
6 μm	6
3 μm	6
1 μm	10
OPS-verdünnt	6

Damit die Ergebnisse vergleichbar sind, ist es wichtig immer dieselben Stellen auf der Probe zu beurteilen. Um zu gewährleisten, dass bestimmte Stellen auch wieder gefunden werden konnten, wurden mit Hilfe einer Härteprüfmaschine (EMCO Test M1C0101) Härteeindrücke als Markierungen in die Oberfläche der Probe gedrückt. Zur Markierung wurde das Härteprüfverfahren nach Vickers (HV 5) gewählt.

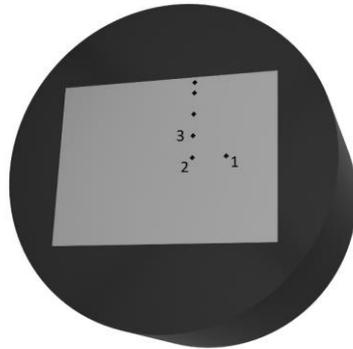


Abbildung 2.2: Positionsmarkierungen auf den Proben (originaler Zustand)

Abbildung 2.2 zeigt die Markierungen auf den beiden markierten Proben (2Q1 und 4Q2). Die linke Markierungsreihe (2, 3) ist um 2,5 mm vom Zentrum der ursprünglichen Querschnittsgeometrie nach links versetzt. Die rechte Markierung (1) ist um 0,5 mm nach rechts versetzt.

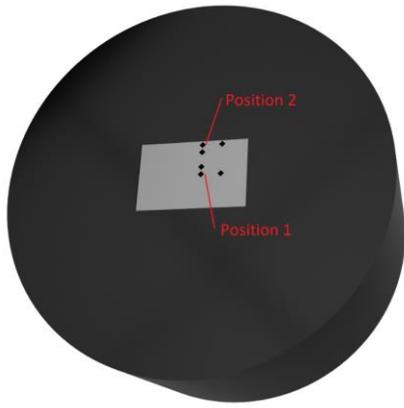


Abbildung 2.3: Positionsmarkierungen auf den wärmebehandelten Proben

Abbildung 2.3 zeigt die Markierungen auf den Proben 2W1, 2W2, 2W3, 4W1, 4W2 und 4W3.

2.3 Dilatometerbehandlungen

Die beiden Schmelzen wurden zur weiteren Untersuchung mit Hilfe eines Dilatometers wärmebehandelt. Da es in der vorliegenden Arbeit nicht das Ziel ist, die Wärmeausdehnung des Materials zu messen, ist für die Behandlung auch nicht die Einhaltung des Normquerschnitts für Dilatometerproben erforderlich. Stattdessen wurden die Proben XD1-XD4 verwendet, welche die Abmessungen 5x5x15 mm hatten. Die unterschiedlichen Schmelzen wurden mit dem Programm MatCalc analysiert (Kapitel 3.1). Aus der mit MatCalc durchgeführten Gleichgewichtsberechnung ergab sich ein Trend für die Konzentration von Nb und Ti in den (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen. Um die Entwicklung der Nb und Ti Konzentrationen in neu gebildeten Karbonitriden zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Wärmebehandlungen durchgeführt. Eine weitere Wärmebehandlung wurde durchgeführt um den Effekt von B bei langsamer Abkühlung untersuchen zu können. Die Wärmebehandlungen sind in Diagramm 2.1, Diagramm 2.2 und Diagramm 2.3 gezeigt. Abbildung 2.4, Abbildung 2.5 und Abbildung 2.6 zeigen jeweils ein Beispiel für das Gefüge nach der Wärmebehandlung.

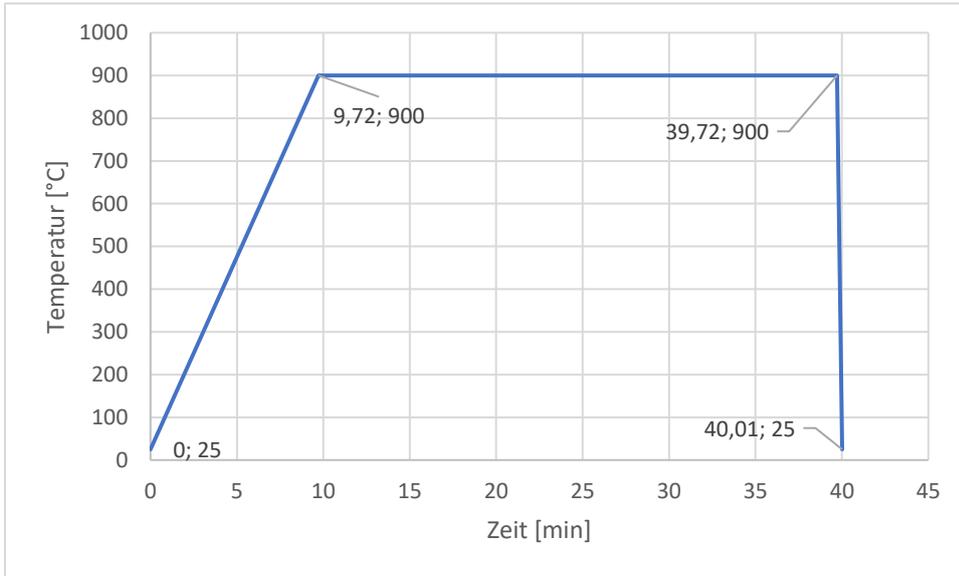


Diagramm 2.1: Wärmebehandlung 1

Die in Diagramm 2.1 dargestellte Wärmebehandlung soll ein martensitisches Gefüge einstellen. Für die durch das Erhitzen und Halten bei 900°C neu gebildeten (Nb,Ti)(C,N) werden wegen der MatCalc Gleichgewichtsrechnung höhere Nb und Ti Anteile erwartet.

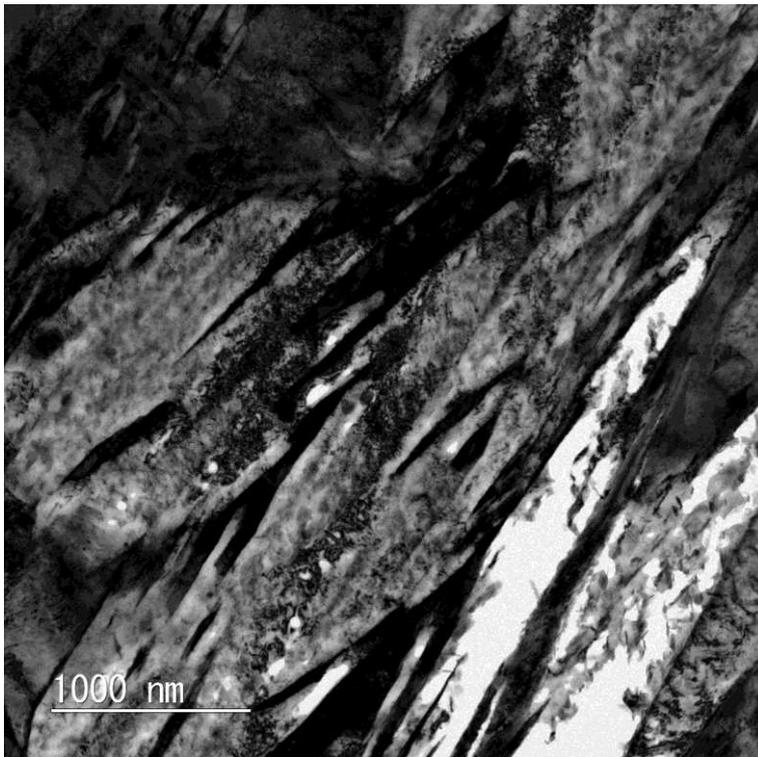


Abbildung 2.4: TEM Aufnahme des martensitischen Gefüges nach der Wärmebehandlung 1 (Probe 2W1).

Abbildung 2.4 zeigt beispielhaft das Gefüge einer Probe nachdem mit Wärmebehandlung 1 (WB1) behandelt wurde.

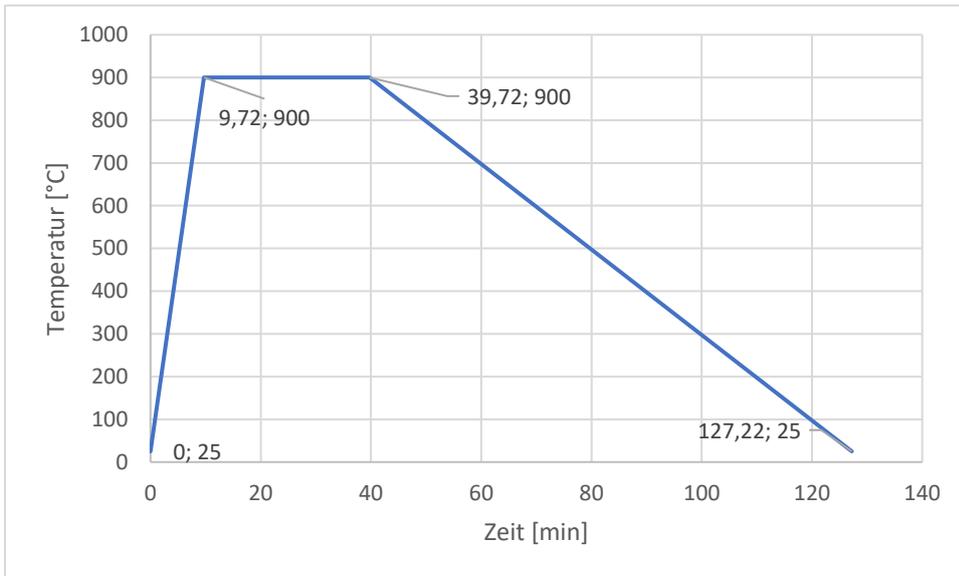


Diagramm 2.2: Wärmebehandlung 2

Die in Diagramm 2.2 dargestellte Wärmebehandlung stellt durch sehr langsames Abkühlen mit 10 K/min ein ferritisch-perlitisches Gefüge ein. Die Wärmebehandlung dient der Untersuchung der durch B hervorgerufenen Effekte im Stahl (vergleiche Kapitel 1.2). Hier stellt sich die Frage, ob Bainit bei sehr langsamer Abkühlung in Bor-Stahl noch (zumindest lokal) erhalten bleibt.

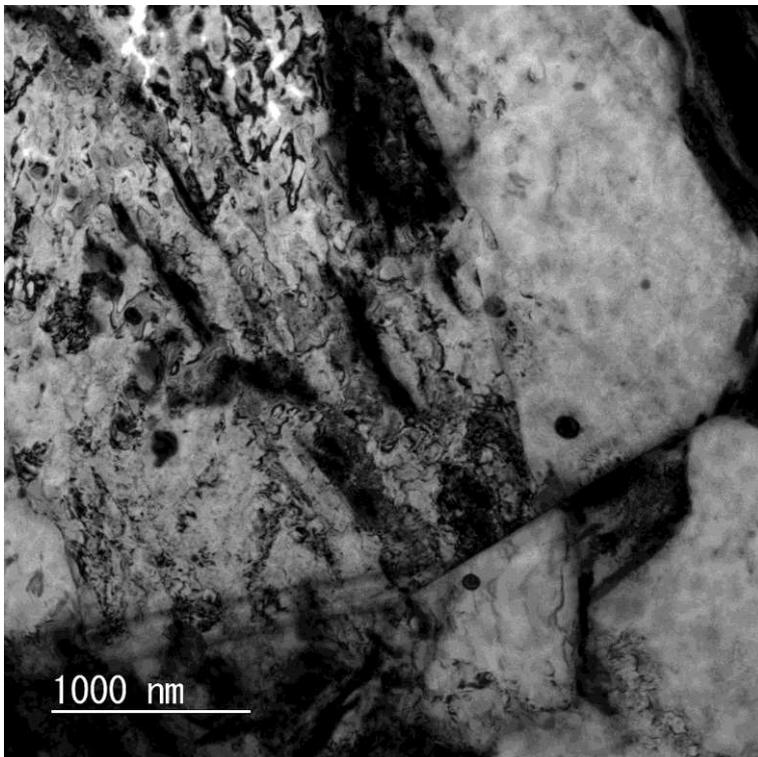


Abbildung 2.5: TEM Aufnahme des ferritisch-perlitischen Gefüges nach der Wärmebehandlung 2 (Probe 2W2).

Abbildung 2.5 zeigt beispielhaft das Gefüge einer Probe nachdem mit Wärmebehandlung 2 (WB2) behandelt wurde.

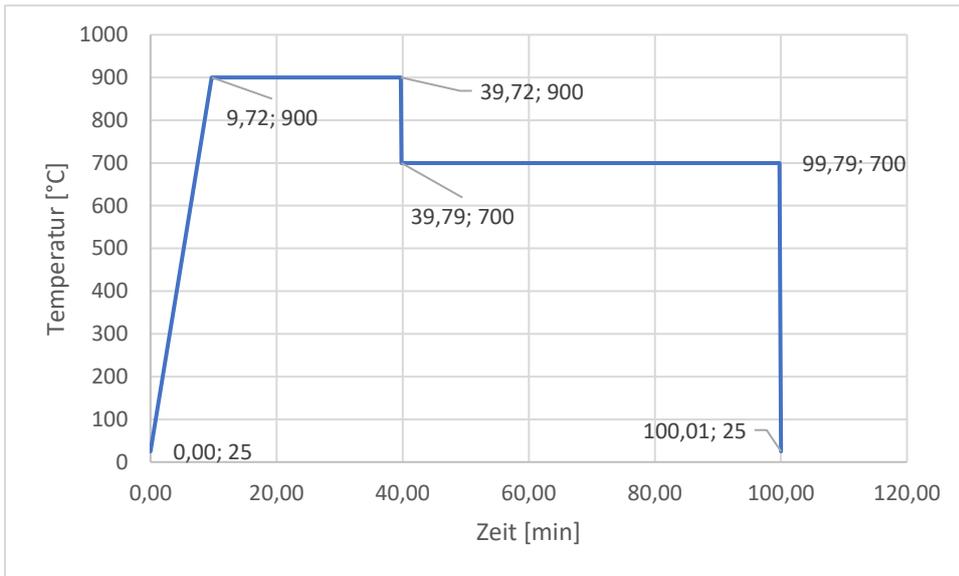


Diagramm 2.3: Wärmebehandlung 3

Die in Diagramm 2.3 dargestellte Wärmebehandlung soll ein martensitisches Gefüge einstellen. Für die durch das Erhitzen und Halten bei 700°C neu gebildeten (Nb,Ti)(C,N) werden auf Grund der MatCalc Simulation niedrigere Nb und Ti Anteile erwartet.

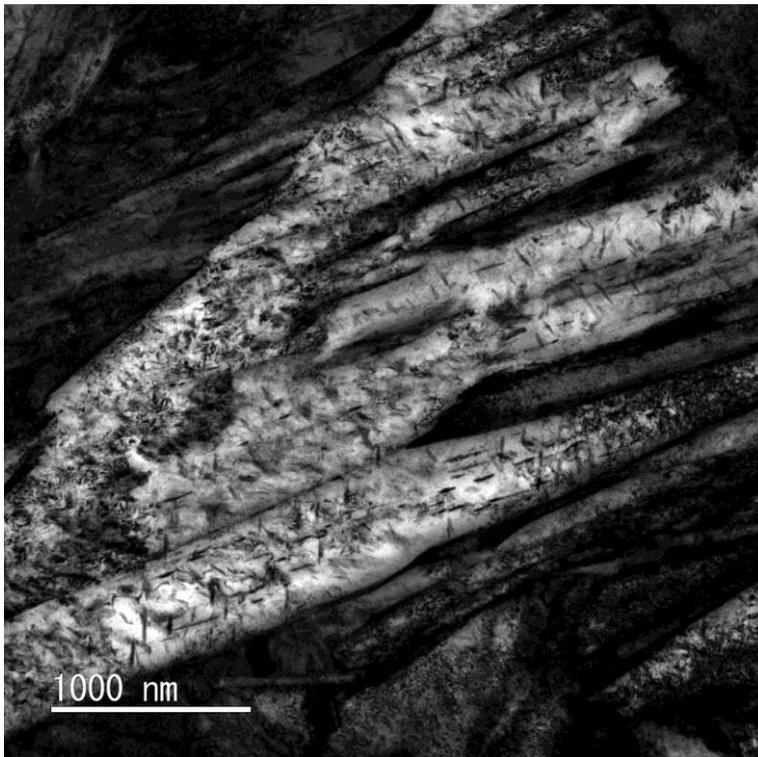


Abbildung 2.6: TEM Aufnahme des martensitischen Gefüges nach der Wärmebehandlung 3 (Probe 4W3).

Abbildung 2.4 zeigt beispielhaft das Gefüge einer Probe nachdem mit Wärmebehandlung 3 (WB3) behandelt wurde. Bei WB1 und WB3 wurde mit einer sehr hohen Abkühlrate von 50K/s ein martensitisches Gefüge eingestellt.

Es wurde für alle Wärmebehandlungen ein Thermoelement vom Typ S verwendet, welches mit Hilfe des Punktschweißgerätes 9060 der Firma BÄHR aufgeschweißt wurde. Um für eine optimale Verschweißung der Thermoelemente mit den Schmelzen zu sorgen, wurde die Oberfläche mit Schleifpapier von Korrosionsprodukten, Schmutz und Zunder befreit. Die Proben wurden bei allen Wärmebehandlungen von Keramikstäben (Al_2O_3) gehalten.

Für Wärmebehandlung 1 wurde eine kleinere Spule verwendet, da die Abkühlrate von 50K/s mit der größeren Spule bei der verwendeten Probengröße nicht erreicht werden konnte. Durch den kleineren Durchmesser kann das Gas effizienter auf die Probe geblasen werden und kühlt die Probe schneller ab. Zum Abkühlen wurde Helium (Qualität 5) verwendet.

Bei Wärmebehandlung 2 war die Kühlwirkung der großen Spule ausreichend. Zum Kühlen wurde Argon verwendet. Die Wärmebehandlungen 3 wurde in der kleinen Spule mit Helium als Kühlmedium ausgeführt, da auch bei dieser Wärmebehandlung eine Abkühlrate von 50 K/s benötigt wurde.

2.4 Dünnschliffproben Präparation für die Transmissionselektronenmikroskopie

Nachdem die Proben die Wärmebehandlung durchlaufen hatten wurden sie mit der Accutom-100 Trennmaschine zerteilt. Es wurden pro Dilatometerprobe jeweils fünf 0,8 mm dünne Scheiben mit dem Querschnitt 5x5 mm abgetrennt. Der erste Abschnitt wurde nicht verwendet, da dieser nicht planparallel war. Folglich wurden, wie in Abbildung 2.5 gezeigt, pro Dilatometerprobe vier TEM Proben präpariert.

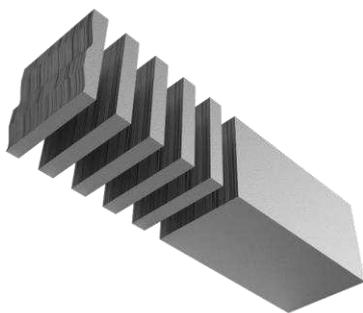


Abbildung 2.7: Darstellung der aus den Dilatometerproben geschnittenen TEM Proben.

Aus dem Rest der Dilatometerproben wurden die metallographischen Schlitze 2W1, 2W2, 2W3, 4W1, 4W2 und 4W3 gefertigt.

Um die TEM Proben im Weiteren schleifen zu können, wurden sie mit einem in Aceton löslichen Harz, welches bei ungefähr 100°C schmilzt, auf einen Glaträger geklebt. Hierfür wurde ein

geeigneter Glasträger auf eine Heizplatte gelegt und erhitzt. Ein kleines Stück Harz wurde auf dem Glasträger geschmolzen und zuletzt wurden die 0,8 mm dicken Proben auf dem Glasträger auf das Harz gelegt. Der Glasträger wurde anschließend zum Abkühlen auf einen Metallblock gelegt. Während dem Abkühlvorgang, bei dem das Harz erstarrt, wurden die Proben mit einer Pinzette oder einem Stück Teflon fest angedrückt. Die mit Wärmebehandlung 1 behandelten Proben wurden mit Sekundenkleber auf dem Glasträger befestigt. Dadurch wird gewährleistet, dass die erzeugte martensitische Struktur nicht durch das Erhitzen auf 100-150°C beeinflusst wird. Bei Stählen, ab einem Kohlenstoffgehalt von 0,2%, und 80°C, beginnt Martensit sich zu kubischem Martensit + ϵ -Karbiden umzuwandeln [43]. Um den Anlassvorgang zu vermeiden, wurden die Proben mit dem von der Firma UHU hergestellten Gel Sekundenkleber auf dem Glasträger befestigt, dieser ist ebenfalls mit Aceton löslich.

Der Glasträger wurde in Folge mit Wasser befeuchtet und in ein Handstück mit sehr passgenauer Ausnehmung eingelegt. Dort wird er nur durch die Kapillarkraft gehalten. Anschließend wurden die Proben mit der wassergekühlten Horizontal-Tellerschleifmaschine von ALLIED auf eine Dicke von 0,3 mm abgeschliffen. Hier wurde zuerst ein Schleifpapier mit einer Körnung von 200 (mesh) verwendet und im Anschluss eines mit 1200 (mesh). Um zu gewährleisten, dass die Proben planparallel bleiben, wurde die Dicke mehrmals mit einer Schiebelehre überprüft und Ungenauigkeiten durch unterschiedliches Andrücken ausgeglichen. Nach dem Schleifvorgang mit Körnung 1200, sollten die Flächen der Proben eben und planparallel sein.

Die Proben wurden dann durch Erhitzen mit einer Heizplatte vom Glasträger genommen und in Aceton gereinigt. Die mit Sekundenkleber befestigten Proben, wurden in Aceton gelegt und abgelöst. Anschließend wurden die Proben gewendet, so dass die zuvor bearbeitete Fläche, nun wie oben beschrieben, auf den Glasträger geklebt werden kann. Der Schleifvorgang wird dann wiederholt. Die finale Dicke der Proben sollte unter 0,06 mm betragen. Dann wurden die Proben, vom Glasträger gelöst und mit Aceton sehr gründlich gereinigt. Um die Proben in den Probenträger des Transmissionselektronenmikroskops einlegen zu können, muss aus den geschliffenen Plättchen eine runde Form ausgestanzt werden. Dies geschah mit einer speziellen von Hand betätigten Stanze.

2.4.1 Elektropolieren

Beim Elektropolieren wurde mit Hilfe von elektrochemischem Abtragen ein, wie in Abbildung 2.8 dargestelltes Loch, in die Probe gemacht. Im Randbereich des Loches ist das Material nur 100-300 nm dick und eignet sich daher hervorragend für eine Untersuchung mit TEM.

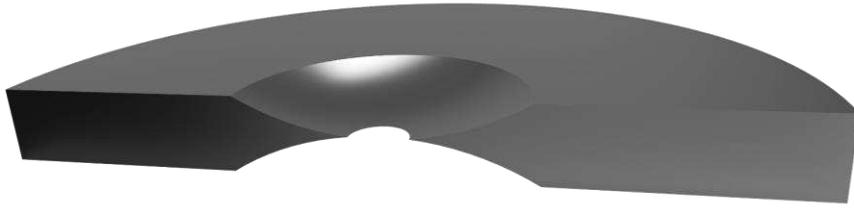


Abbildung 2.8: Schnitt durch eine schematisch dargestellte elektropolierte TEM Probe.

Das Elektropolieren findet mit dem Gerät TenuPol – 5 der Firma Struers statt. Die Proben wurden in den Probenhalter eingespannt und in das Gerät eingeschoben. Um den Prozess stabil halten zu können, wird die Probe von dem Gerät ausgemessen. Das Gerät misst den Strom über die Probe bei veränderlicher Spannung. Kann die Spannung ohne Auswirkung auf den Strom geringfügig verändert werden, liegt ein Plateau vor. In diesem Spannungsbereich kann der Prozess auch bei geringer Variation der Spannung konstant gehalten werden, was zu guten Ätzergebnissen führt. Der Anwender wählt anschließend das Plateau im Scan aus und startet den Poliervorgang. Ein Elektrolyt, der sich aus 60 ml Perchlorsäure, 460 ml Ethanol, 280 ml Butanol und 100 ml Ethylene Glycol Monobutyl Ether zusammensetzt, wurde nun auf beiden Seiten gegen die Probe gestrahlt und entfernt durch elektrochemisches Abtragen Material bis zur Entstehung eines kleinen Lochs (schematisch dargestellt in Abbildung 2.8). Anschließend wurde die Probe sofort nach Entnahme in Alkohol von Elektrolytresten gereinigt. Nachdem die Probe aus dem Probenhalter ausgebaut wurde, wurde sie unter einem Lichtmikroskop beurteilt. Dadurch sollen die besten Proben schon im Vorhinein erkannt werden. Ein Gütemerkmal ist zum Beispiel, wenn das Loch genau in der Mitte ist. Dies ist besonders bei ferromagnetischen Proben wichtig, da es sonst zu Störeffekten bei der Untersuchung mit dem TEM kommt.

2.5 Lichtmikroskopie

Für die lichtmikroskopische Untersuchung wird das Gerät Imager M2m (Firma Zeiss) verwendet. Es können mit den eingebauten Objektiven Bilder mit bis zu 1000x Vergrößerung aufgenommen werden. Wenn Ausscheidungen untersucht werden sollen, werden die Proben unmittelbar vor dem Mikroskopieren 20-30 s mit OPS-verdünnt poliert. Dies garantiert eine saubere und nicht korrodierte Oberfläche. Mit Hilfe von Knetmasse und einer Pressvorrichtung werden die Proben nivelliert, um zu gewährleisten, dass die Oberfläche der Probe planparallel zum Mikroskopisch ist. Geätzte Proben sollten immer sofort nach dem Ätzen angesehen werden, da die Oberfläche bei vielen Ätzungen (besonders bei Farbätzungen) sehr empfindlich ist und sich immer weiter verändert (z.B. durch Oxidation).

2.6 Auswertung der Primärausscheidungen und Phasenanteile

Die primären Ausscheidungen werden mit der Software ImageJ ausgewertet. Hierfür wird für jede Probe das Bild der 200x Vergrößerung der Nitalätzung bei Position 1 analysiert. Im ersten Schritt wird mittels Befehl „Set Scale...“ die Größenordnung definiert. Anschließend wird im Bild ein geeigneter Abschnitt (ohne Maßbalken und Unschärfen) ausgewählt und mit dem „Trainable Weka Segmentation“ Plugin ausgewertet. Der große Vorteil dieser Methode ist, dass das Plugin durch wenige vorgegebene Parameter eigenständig erkennt, ob es sich um eine Ausscheidung oder die Matrix handelt. Selbiges gilt für die Unterscheidung zwischen den verschiedenen Phasen. Hierfür werden die Bilder der 500x vergrößerten Nitalätzungen verwendet. Das Programm liefert nach der Analyse ein zweifarbiges Bild, welches für die Auswertung noch in ein binäres Bild umgewandelt werden muss. Anschließend gibt das Programm nach dem Befehl „Analyse Particles“, neben mehreren Werten, die Fläche der einzelnen Ausscheidungen oder Körner aus. Probleme entstehen bei der Auswertung von sehr groben Perliten, da das Programm die ferritischen Bereiche des Perlits nicht als Teil des Perlits beurteilt. Um das Gefüge realistisch beurteilen zu können, müssen die Grenzwerte welche dem Programm übergeben werden so lange angepasst werden, bis die Beurteilung für das Gefüge repräsentativ ist.

2.7 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die für die Untersuchungen verwendeten Rasterelektronenmikroskope, XL 30 der Firma FEI Philips und Quanta FEG 250 verfügen über angeschlossene, energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie Detektoren (EDX). Damit können sowohl Ausscheidungen in der Probenoberfläche als auch ganze Bereiche qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Feine, durch das Lichtmikroskop schwer oder nicht erkennbare Gefügestrukturen, können gut erkannt und eingeteilt werden.

Mit Elektronenmikroskopen können im Gegensatz zum Lichtmikroskop, welches eine Auflösungsgrenze bei ungefähr 1500x hat, bis zu 0,1 nm große Strukturen untersucht werden. Somit ist das Auflösungsvermögen eines Elektronenmikroskops fast 1000x höher. [44]

Im Gegensatz zum TEM müssen für das REM keine gesonderten Proben präpariert werden. Wird beim Einbetten der Proben eine leitfähige Einbettmasse verwendet, können die Proben direkt in das REM eingelegt werden. Dadurch entsteht der große Vorteil, dass Stellen die zuvor mit dem Lichtmikroskop untersucht wurden anschließend mit dem REM bei höherer Auflösung untersucht

werden können. Zusätzlich kann die chemische Zusammensetzung von Bereichen mit Hilfe von EDX gemessen werden.

2.8 Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Für die Untersuchungen wird das Transmissionselektronenmikroskop TECNAI F20 der Firma FEI Philips verwendet. Jede Probe wird sowohl mittels des Hellfeldmodus, des STEM Modus als auch mit dem HRTEM Modus untersucht. Um die Zusammensetzung einzelner Partikel bis hin zu ganzen Flächen zu messen, wird der EDX Sensor EDAX Apollo XLTW SDD verwendet. Zusätzlich werden die Proben auch mit dem HAADF Detektor untersucht. Die Kristallstruktur lässt sich durch Zuhilfenahme einer Blende mittels selected area diffraction (SAED) auch von kleinen Bereichen bestimmen. In Kombination mit dem Dunkelfeldmodus kann gut erkannt werden, ob die untersuchte Ausscheidung kohärent zu anderen gleichartigen ist, da in diesem Fall alle kohärenten Ausscheidungen ebenfalls hell hervorgehoben werden. Bevor die Probe in das Gerät eingelegt werden kann, wird sie in einen Probenhalter eingespannt. Für die in dieser Arbeit untersuchten Proben wird ein Spezialhalter (Schraubhalter) für ferromagnetische Proben verwendet. Dieser Halter bietet die Möglichkeit die Proben zu fixieren, sodass diese bei dem starken Magnetfeld, welches im TEM herrscht, im Probenhalter bleiben. Sobald die Proben im Halter fixiert sind, müssen diese noch gereinigt werden. Dies geschieht mit dem Plasmareiniger PlasmaPrep 5 der Firma Gala Instruments. Anschließend kann der Probenhalter samt Probe in das TEM eingelegt werden.

2.9 Beurteilung der EDX Spektren

Mit Hilfe des EDX Detektors können sehr kleine Probenbereiche qualitativ und quantitativ untersucht werden. Es können dabei die Elemente mit einer Kernladungszahl von 5 bis 92 detektiert werden. Gemessen wird die charakteristische Röntgenstrahlung, welche beim Auftreffen eines Elektronenstrahls auf die Probe entsteht. Für jedes Element können unterschiedliche charakteristische Energiewerte der Signale gemessen werden. Ein EDX Spektrum gibt die Anzahl der gemessenen Signale („counts“) bei den zugehörigen Energiewerten an. [45] [46] Die charakteristischen Energiewerte sowie die Kernladungszahlen (Z) der in dieser Arbeit untersuchten Elemente sind in Tabelle 2.2 angeführt.

Tabelle 2.2: Charakteristische Energiewerte der untersuchten Elemente. [47]

	K α [keV]	K β [keV]	L I [keV]	Ln [keV]	L α^1 [keV]	L β^1 [keV]	L β^2 [keV]	L γ^1 [keV]	Mz [keV]	Z [As]
C	0.277									6
N	0.392									7
Al	1.486	1.553								13
Si	1.739	1.829	0.06							14
P	2.012	2.136	0.1							15
S	2.306	2.464	0.149							16
Ti	4.507	4.93	0.395	0.401	0.452	0.458				22
V	4.948	5.425	0.446	0.453	0.511	0.519				23
Cr	5.41	5.945	0.5	0.51	0.573	0.583				24
Mn	5.893	6.488	0.556	0.637	0.637	0.649				25
Fe	6.398	7.056	0.615	0.628	0.705	0.718				26
Nb	16.614	18.66	1.902	1.996	2.166	2.257	2.367	2.461	0.172	41
Mo	17.478	19.65	2.015	2.12	2.293	2.394	2.518	2.623	0.193	42

Abhängig von der Auflösung des verwendeten EDX Detektors ist eine Unterscheidung der Elemente möglich. Liegen die charakteristischen Energiewerte jedoch zu nahe beisammen (Betrag der Differenz ist kleiner als die Auflösung), können die Elemente nur unterschieden werden, wenn die anderen charakteristischen Energiewerte separierbar sind.

Die Auflösung der in dieser Arbeit verwendeten EDX Detektoren sind in Tabelle 2.3 angeführt.

Tabelle 2.3: Verwendete EDX Detektoren

Sensor Bezeichnung	Auflösung [eV]	Elektronenmikroskop
EDAX SDD Octane Elite 55	125 eV	Quanta FEG 250
EDAX Apollo XLTW SDD	129 eV	FEI TECNAI F20
Philips XL30	131 eV	EDAX NEW XL-30 135-10

Problematisch wird hier zum Beispiel das Detektieren von V, wenn Ti und Cr ebenfalls vorliegen. Da der K β Wert von Ti zu nahe beim K α Wert von V liegt und der K α Wert von Cr zu nahe beim K β Wert von V, ist es schwer auf den Vanadium Gehalt zu schließen. Dasselbe Problem tritt für die Messung von Cr auf, wenn V, Cr und Mn vorliegen. Tritt einer der aufgeführten Fälle ein, werden alle drei Elemente ausgewählt. Mit Hilfe der von der Firma EDAX Inc. entwickelten Auswertesoftware, können die Messungen dennoch qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Die Messung von Si ist immer Fehler behaftet, da die verwendeten EDX Detektoren auf Si basieren.

3 Simulation

Um die optimale Wärmebehandlung für die im Weiteren beschriebenen und untersuchten Effekte zu erzielen, werden die beiden Schmelzen mit dem Programm MatCalc simuliert.

3.1 Simulation mit Matcalc

Um die Phasenzusammensetzung der beiden Schmelzen in Abhängigkeit von der Temperatur besser einschätzen zu können, werden sie mit Matcalc simuliert. Dadurch kann schon vor einer Untersuchung eingeschätzt werden, welche Phasen in welchem Temperaturbereich theoretisch aufgrund ihrer relativen Gibbs Energien thermodynamisch stabil sind. Die mit MatCalc durchgeführten Vorberechnungen betreffen thermodynamisches Gleichgewicht, welches sich abhängig von den involvierten Phasen auch erst nach sehr langer Zeit einstellen kann. Nur Anhand einer Gleichgewichtsrechnung kann nicht auf die Dauer geschlossen werden, die ein System benötigt um thermodynamisches Gleichgewicht einzunehmen. Aus diesem Grund kann es sein, dass sich das System nach den Wärmebehandlungen in einem metastabilen Zustand befindet und nicht alle der berechneten Phasen in der Realität gefunden werden können.

3.1.1 Vorgehensweise

Alle theoretisch möglichen Phasen im zu untersuchenden Multikomponenten Legierungssystem werden aus einer Liste ausgewählt. Bevor eine Rechnung gestartet werden kann, muß die Stahlzusammensetzung eingegeben werden. Für eine stufenweise Berechnung der Gleichgewichtszustände über einen größeren Temperaturbereich („stepped calculation“), empfiehlt es sich zuerst eine Gleichgewichtsrechnung bei einer hohen Temperatur durchzuführen.

3.1.2 Schmelze 2

Die chemische Zusammensetzung von Schmelze 2 ist in Tabelle 3.1 angeführt. Alle theoretisch mit signifikanter Gleichgewichts-Volumensfraktion als Funktion der Temperatur auftretenden Phasen sind in Diagramm 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1: Zusammensetzung von Schmelze 2 in [wt%]

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
0.318	0.347	0.458	0.005	0.0016	0.573	0.005	0.009
Al	Ti	Mo	V	W	Sn	Nb	B
0.0341	0.0207	0.849	0.032	0	0	0.0717	0.0048
N2	As	Pb	Co	Zr	Sb	Ca	Bi
0.0085	0.0019	0	0.0017	0	0.0001	0	0

Neben den Gleichgewichts-Legierungsphasen Ferrit und Austenit sowie der Schmelze, werden auch eine Reihe verschiedener Karbide, nämlich Zementit, M_6C , M_7C und WC, sowie Nb-, V- und Ti-Karbonitride des selben kubisch flächenzentrierten Strukturtyps, „MX“ sowie Bornitrid berechnet.

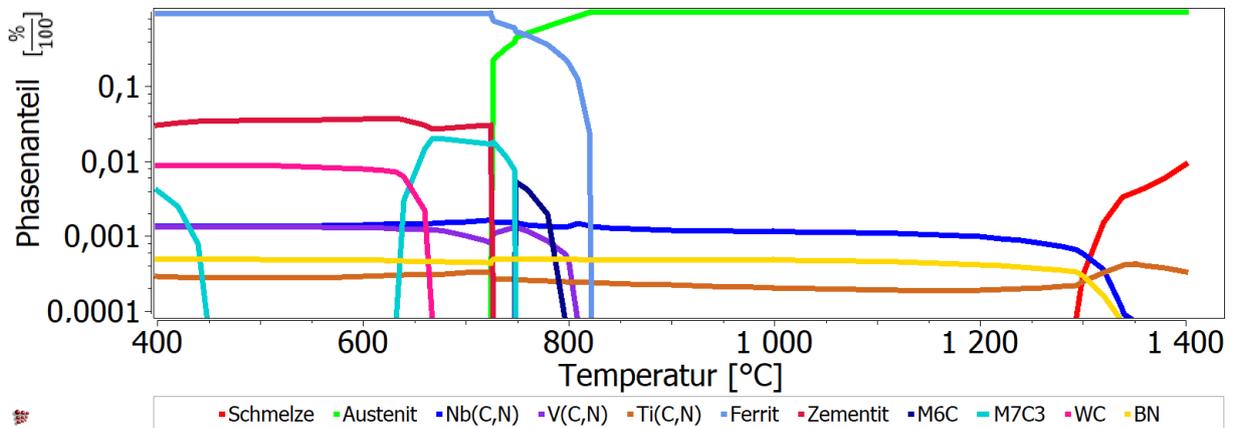


Diagramm 3.1: MatCalc Simulation von Schmelze 2

Wie in Diagramm 3.2 gezeigt, steigt der Nb und Ti Anteil in den MX-Phasen bei einer Haltetemperatur von 900°C gegenüber einer Haltetemperatur bei 700°C an, während der Vanadiumgehalt in MX bei 900°C signifikant niedriger ist als bei 700°C.

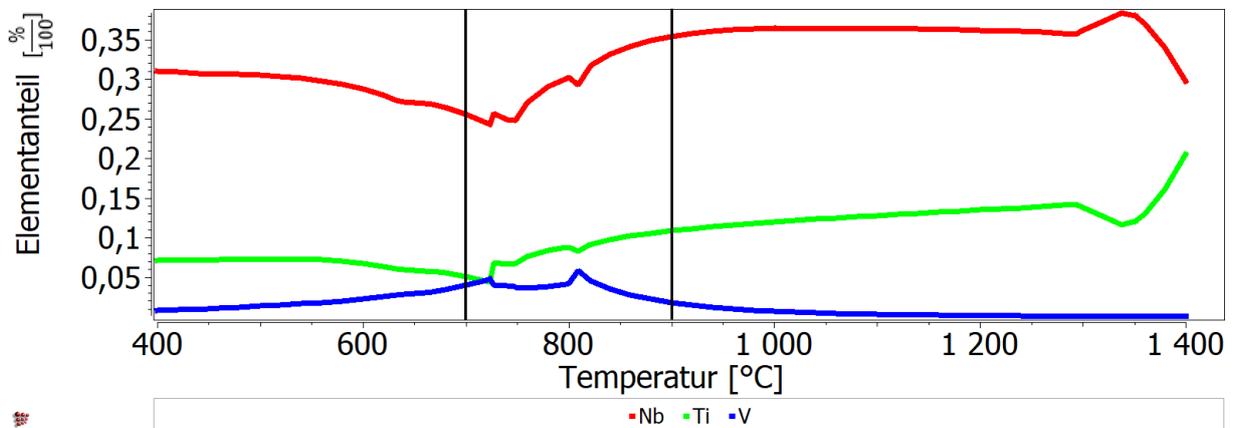


Diagramm 3.2: Elementanteile von Nb, Ti und V in den Nb reichen (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

3.1.3 Schmelze 4

Die chemische Zusammensetzung von Schmelze 4 ist in Tabelle 3.2 angeführt. Alle theoretisch mit signifikanter Gleichgewichts-Volumensfraktion als Funktion der Temperatur auftretenden Phasen sind in Diagramm 3.3 dargestellt.

Tabelle 3.2: Zusammensetzung von Schmelze 4 in [wt%]

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
0.269	0.351	0.431	0.004	0.0013	0.48	0.006	0.01
Al	Ti	Mo	V	W	Sn	Nb	B
0.0474	0.0217	0.798	0.04	0.001	0.0007	0.067	0.003
N2	As	Pb	Co	Zr	Sb	Ca	Bi
0.0035	0.0027	0.0009	0.0015	0.0005	0.0025	0.0003	0.0015

Neben den Gleichgewichts-Legierungsphasen Ferrit und Austenit sowie der Schmelze, werden auch eine Reihe verschiedener Karbide, nämlich Zementit, M_6C , M_7C_3 und WC , sowie Nb-, V-, und Ti-Karbonitride des selben kubisch flächenzentrierten Strukturtyps, „MX“ sowie Bornitrid und Metallboride (MB_2) berechnet.

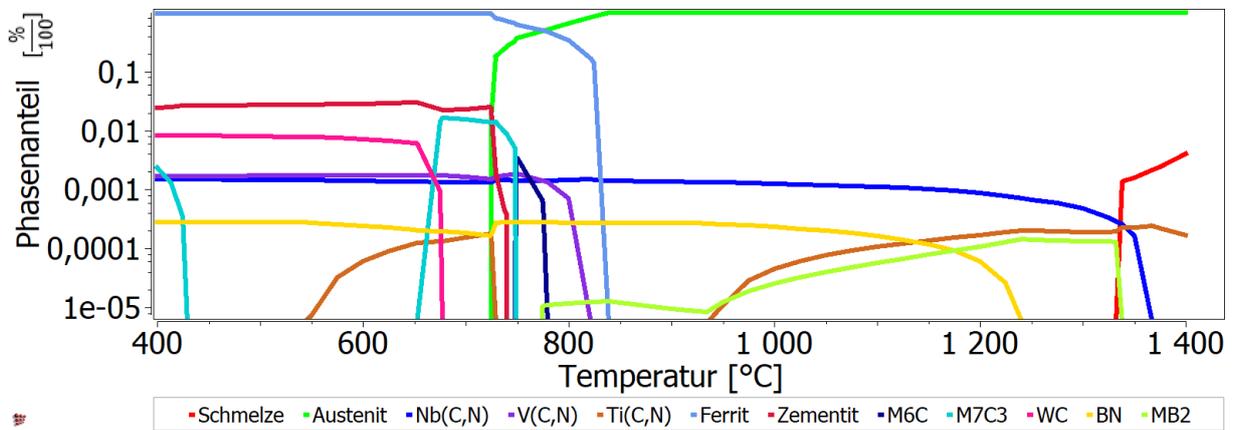


Diagramm 3.3: MatCalc Simulation von Schmelze 4.

Wie in Diagramm 3.4 gezeigt, ist der Trend der MX-Zusammensetzungen derselbe wie in Schmelze 2.

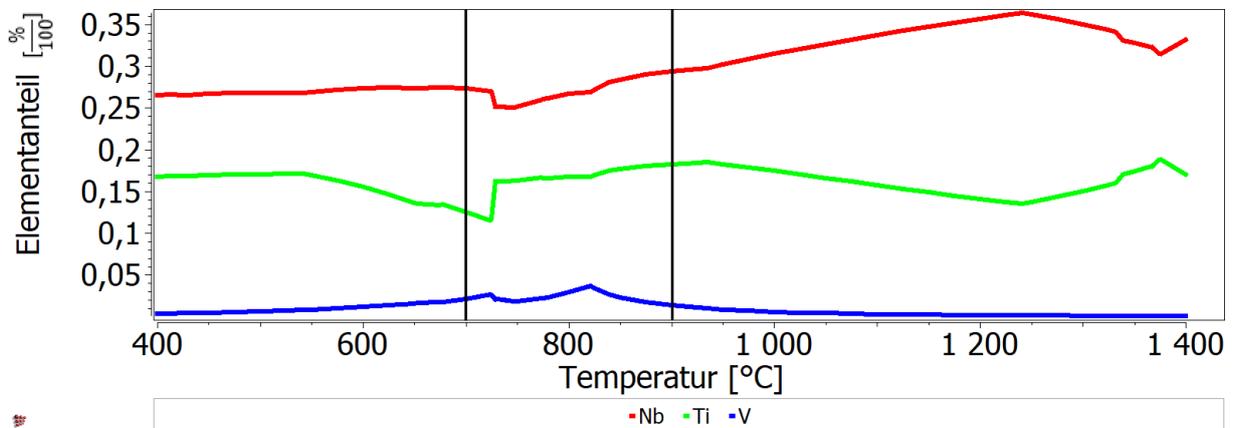


Diagramm 3.4: Elementanteile von Nb, Ti und V in den Nb reichen (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Dieser Unterschied in den Konzentrationen wird experimentell, mittels gezielter Wärmebehandlung bei beiden Temperaturen für neu gebildete sekundäre (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen validiert.

3.2 Simulation der Ausscheidungsverteilung nach den Wärmebehandlungen

Um die Größe, der mit Wärmebehandlung 1 und 3 gebildeten (Nb,Ti)(C,N) abzuschätzen, wird eine Größenverteilung für beide Schmelzen berechnet. Dazu werden die Daten für die verschiedenen durchgeführten Wärmebehandlungen in MatCalc eingegeben und eine kinetische Ausscheidungssimulation sekundärer MX durchgeführt. Diagramm 3.5 zeigt die Größenverteilung der sekundären (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen nach beiden Wärmebehandlungen für Schmelze 2.

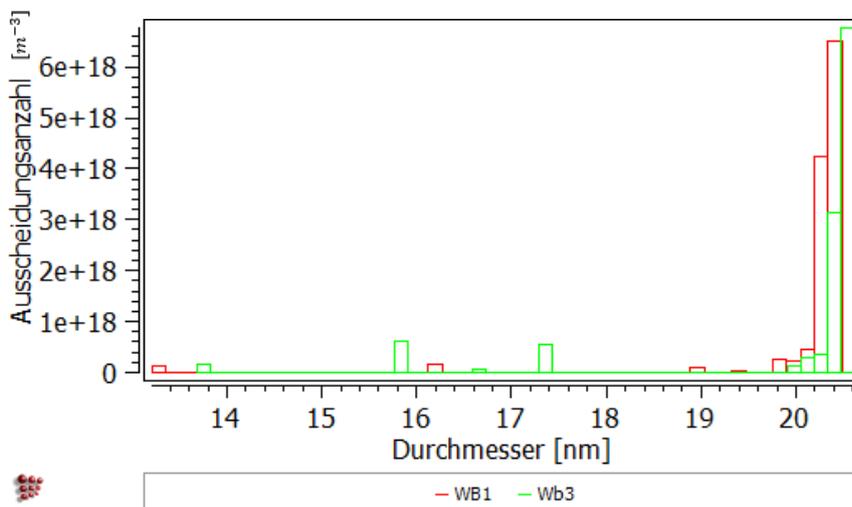


Diagramm 3.5: Größenverteilung der (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen nach WB1 und WB3

Diagramm 3.6 zeigt die Größenverteilung der sekundären (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen nach beiden Wärmebehandlungen für Schmelze 4.

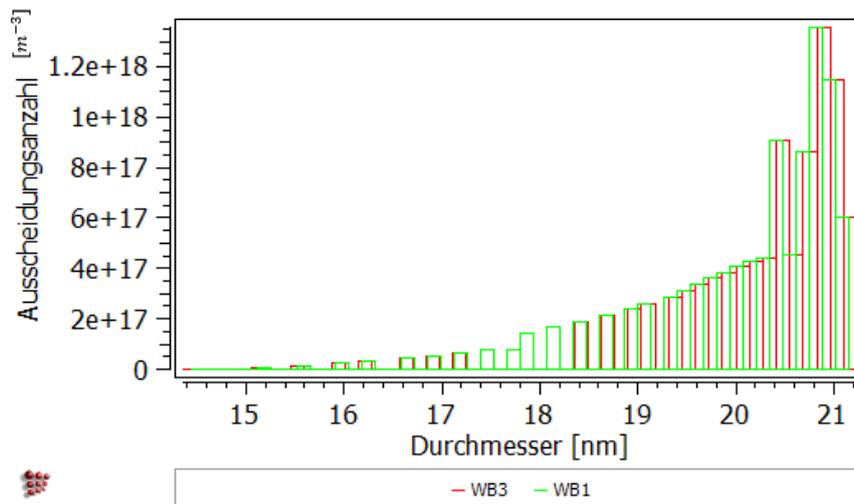


Diagramm 3.6: Größenverteilung der (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen nach WB1 und WB3

Für Schmelze 2 wird eine scharfe MX-Verteilung rund um 20 bis 25nm Teilchendurchmesser erwartet, wogegen für Schmelze 2 MX-Größen etwas breiter hin zu noch kleineren Durchmessern aus der Simulation erwartwet werden. Die MX-Verteilungen sollten sich durch unterschiedliche WB1 und WB3 nur wenig voneinander unterscheiden. Das zeigt umgekehrt, dass die errechneten Unterschiede in den MX-Zusammensetzungen im Gleichgewicht keine signifikanten Auswirkungen auf die kinetische Entwicklung der sekundären MX-Partikel haben.

Basierend auf den simulativen Trends werden im Folgenden zu den sekundären Ausscheidungen alle Ausscheidungen mit einem maximalen mittleren Durchmesser von 25 nm gezählt. Alle Ausscheidungen mit einem größeren mittleren Durchmesser werden zu den „intermediären Ausscheidungen“ gezählt, deren Entwicklung bereits im Vorprozess zu den in dieser Studie durchgeführten Arbeiten begann und deren Eigenschaften somit zumindest zum Teil „ererb“ sind.

4 Charakterisierung

Zuerst wird immer der Ausgangszustand der jeweiligen Schmelze dargestellt. Die Proben zeigen den Zustand, welcher bei der Herstellung durch die voestalpine Stahl Donawitz GmbH eingestellt wurde. Im Weiteren werden dann jeweils die drei unterschiedlichen Wärmebehandlungszustände gezeigt.

Als intermediäre Ausscheidungen werden im Folgenden alle Ausscheidungen mit einem Durchmesser größer 25 und kleiner 200 nm bezeichnet. Diese Ausscheidungen sind vor allem auf den TEM Bildern gut zu erkennen. Sowohl Prozess, als auch Zeitpunkt deren Entstehung, sind nicht bekannt. Es wird aber angenommen, dass sich diese Ausscheidungen bei einem Warmwalzvorgang gebildet haben.

Für alle Bilderreihen gilt, dass die Bereiche in denen die 100x und 200x vergrößerten Aufnahmen gemacht wurden, zur besseren Orientierung in der ersten Abbildung (ungeätzter Zustand) rot markiert sind. Das größere Rechteck stellt den 100x vergrößerten Bereich dar, das kleinere den 200x vergrößerten. Die Bilder, der geätzten Proben, wurden in denselben Bereichen aufgenommen.

Mit dem REM wurden sowohl die ungeätzte Probe, als auch die geätzten Varianten untersucht. Da die Bildqualität bei den REM Aufnahmen der nach Klemm I und Beraha I geätzten Proben schlechter ausfällt, als bei der Nital Ätzung und durch deren Untersuchung keine besondere Zusatzinformation gewonnen werden kann, werden die Aufnahmen von den nach Klemm I und Beraha I geätzten Proben in dieser Arbeit nicht näher erläutert.

Um das Gefüge zu charakterisieren wurden drei verschiedene Ätzmethoden angewendet. Als erstes wurde das Gefüge mit einer Nitalätzung sichtbar gemacht. Hier hat sich bei den Ausgangszuständen eine fünf prozentige Nitallösung bewährt. Für die wärmebehandelten Proben wird eine zwei prozentige Nitallösung verwendet. Mit der fünf prozentigen Lösung muss sieben Sekunden lang geätzt werden, bei der zwei Prozentigen beträgt die Ätzdauer acht Sekunden. Für die Nitalätzungen werden die Ätzlösungen nicht immer frisch angesetzt, da sie mehrere Monate haltbar sind. Dies kann aufgrund mehr oder weniger verbrauchter Atzlösungen zu variierenden Ätzzeiten führen. Bei der Ätzung nach Beraha I beträgt die Ätzdauer sieben Sekunden, was bei den Proben mit niedrigem Martensitgehalt zu guten Ergebnissen führt. Bei der Klemm I Ätzung beträgt die Ätzdauer 25-30 Sekunden. Hier ist eine sehr gut präparierte und saubere Oberfläche von Nöten, da diese sonst nicht gleichmäßig angegriffen wird. Um gute Ergebnisse zu erzielen, wird die Probe direkt nach dem Polieren in ein Gefäß mit destilliertem Wasser gelegt.

Anschließend kommt sie ohne Abtrocknen in die Ätzlösung und wird nach der Ätzdauer wieder zurück in das destillierte Wasser gegeben. Wie beschrieben kann dadurch ein höherer Kontrast durch Oxidieren der Sulfidschicht erreicht werden. Anschließend wird die Probe getrocknet.

4.1 Ausgangszustand von Schmelze 2, Probe 2Q1

4.1.1 Lichtmikroskopische Untersuchung

Abbildung 4.1 und Abbildung 8.2 zeigen die Positionen 1 und 3 in verschiedenen Vergrößerungen. Der für Probe 2Q1 repräsentativ gewählte Bereich (Abbildung 4.1d) beinhaltet alle vorkommenden optisch unterscheidbaren Ausscheidungsarten. Die Ausscheidungen in diesen Bereichen werden in Abbildung 8.1 und Abbildung 8.3 mit einer 1000x Vergrößerung dargestellt.

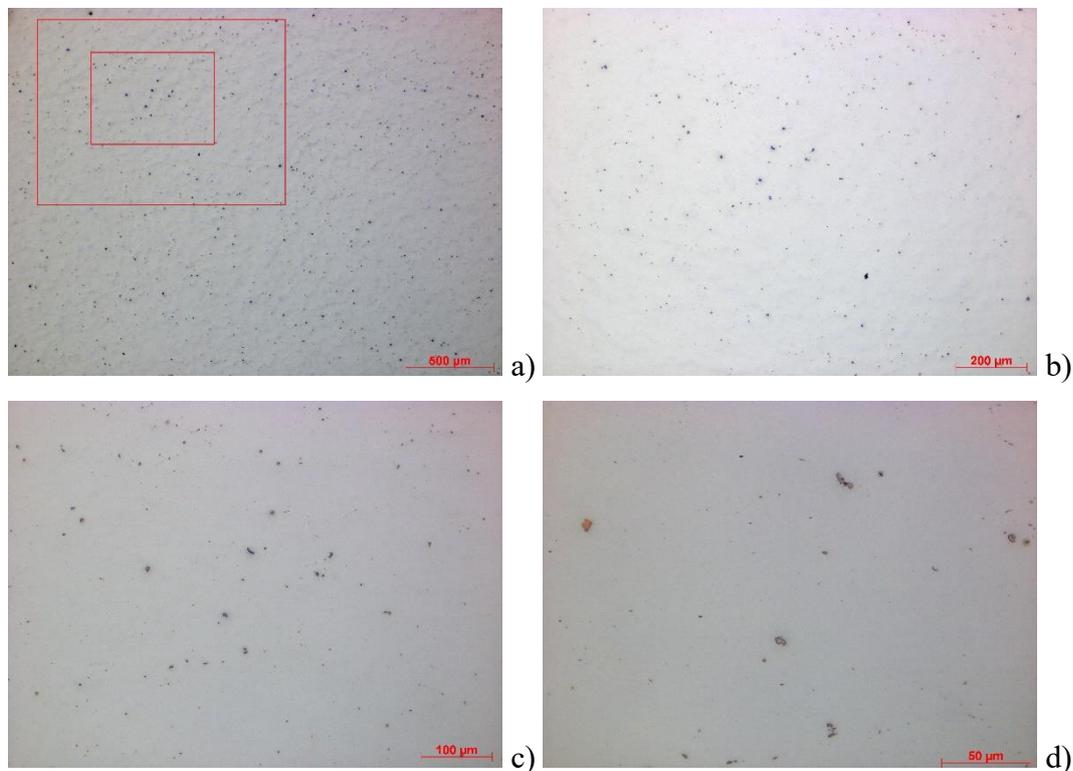


Abbildung 4.1: a) 50x Vergrößerung mit eingezeichnetem Bereich der 100x (äußere Markierung) und 200x Vergrößerung (innere Markierung), b) 100x Vergrößerung, c) 200x Vergrößerung, d) 500x Vergrößerung

Die chemische Zusammensetzung einiger in Abbildung 8.1 gezeigten Ausscheidungen wird im Rasterelektronenmikroskop mittels EDX Detektor untersucht (Kapitel 4.1.2).

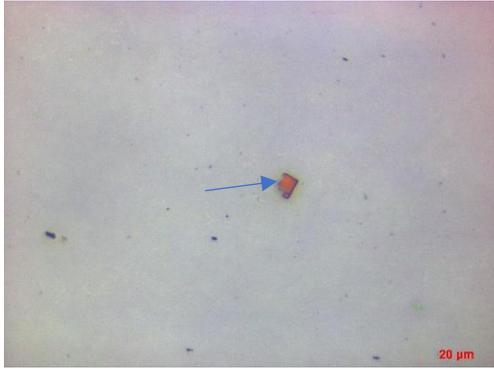


Abbildung 4.2: 1000x Vergrößerung einer TiN Ausscheidung

Schon anhand der orangen Farbe und der charakteristischen eckigen Form kann die in Abbildung 4.2 markierte Ausscheidung als TiN erkannt werden.

Die Analyse der Ausscheidungen ergibt eine Ausscheidungsanzahl von 462 mm^{-2} und einen Flächenanteil von 0,18 %. Die durchschnittliche Fläche der Ausscheidungen beträgt $3,9 \mu\text{m}^2$.

4.1.1.1 Nitalätzungen

Um die Stellen mit den nichtmetallischen Ausscheidungen wieder finden zu können, werden mit dem oben beschriebenen Vickers Härteprüfgerät weitere Eindrücke in der Nähe der Ausscheidungen gemacht. Abbildung 4.3 zeigt Position 1 im geätzten Zustand. Als Ätzlösung wird eine fünf prozentige Nitallösung verwendet. Bei dieser Probe beträgt die Ätzdauer sieben Sekunden.

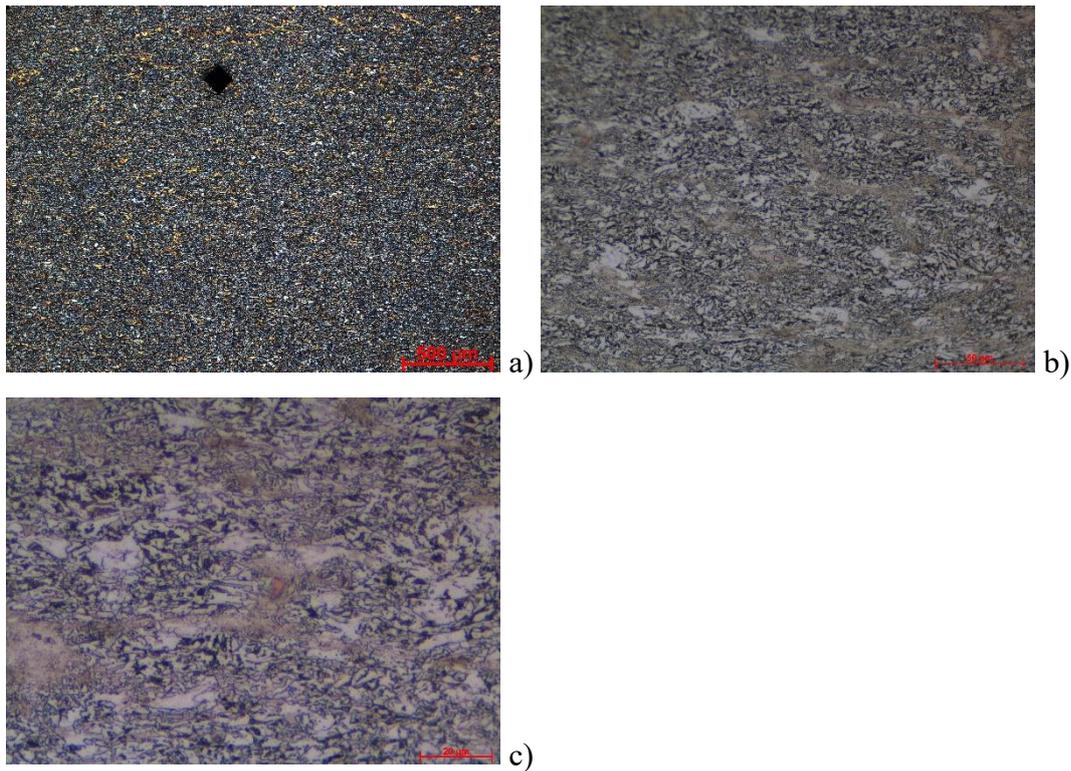


Abbildung 4.3: Ätzung mit einer Nitallösung (5%) bei einer Dauer von sieben Sekunden (Position 1). a) 50x Vergrößerung, b) 500x Vergrößerung, c): 1000x Vergrößerung

Durch die Nitalätzung hebt sich der schwarz gefärbte Perlit sehr gut ab. Die weißen Flächen kennzeichnen Ferrit. Es sind auch hellbraune Bereiche sichtbar, welche der Färbung nach auf ein bainitisches oder martensitisches Gefüge hindeuten. Da die Gefügestruktur jedoch nicht gut erkennbar ist, werden diese Bereiche mit dem REM genauer untersucht (Kapitel 4.1.2). Es fällt auf, dass die untersuchten Ausscheidungen nahezu ausschließlich in den braun gefärbten Bereichen auftreten.

4.1.1.2 Ätzung des Ausgangszustandes von Schmelze 2 nach Beraha I und Klemm I im direkten Vergleich

Die folgenden Aufnahmen zeigen Position 1 auf der Probe 2Q1. Links wird immer die Aufnahme in der jeweiligen Vergrößerung, geätzt nach Beraha I, rechts nach Klemm I gezeigt.

Auf Abbildung 4.4a und b kann man sehen, dass das Gefüge der Probe 2Q1 eher inhomogen ist. So sieht man im oberen Teil der Ätzung nach Klemm I vermehrt geseigerte Bereiche. Abbildung 4.4d zeigt ein feines Seigerungsnetz. Zwischen den Seigerungen kann man gut den blau-braun gefärbten Ferrit sehen. Das feine Gefüge von Probe 2Q1 lässt sich erst bei einer Vergrößerung von 500x näher beurteilen (Abbildung 4.4e, f)). Die Ätzung nach Beraha I zeigt die schwarzen, also perlitischen Bereiche. Bei den braunen Flächen handelt es sich um mit Legierungselementen angereicherte Bereiche, die aufgrund einer größeren Resistenz gegen das Ätzmittel braun

erscheinen. Dass es sich bei den weißen Flächen um Ferrit handelt, kann in Kombination mit der Ätzung nach Klemm I überprüft werden. Diese stellt den Ferrit je nach Orientierung blau oder braun dar. Schmelze 2 ist überwiegend ferritisch. Bei den kleinen weißen Flächen in den Bildern der Ätzung nach Klemm I handelt es sich um Zementit. Weiters fällt auf, dass sich die Seigerungen mit den braun gefärbten Bereichen der Nitalätzung und der Ätzung nach Beraha I überlagern. Die Ätzung nach Beraha I zeigt keine martensitischen Bereiche.

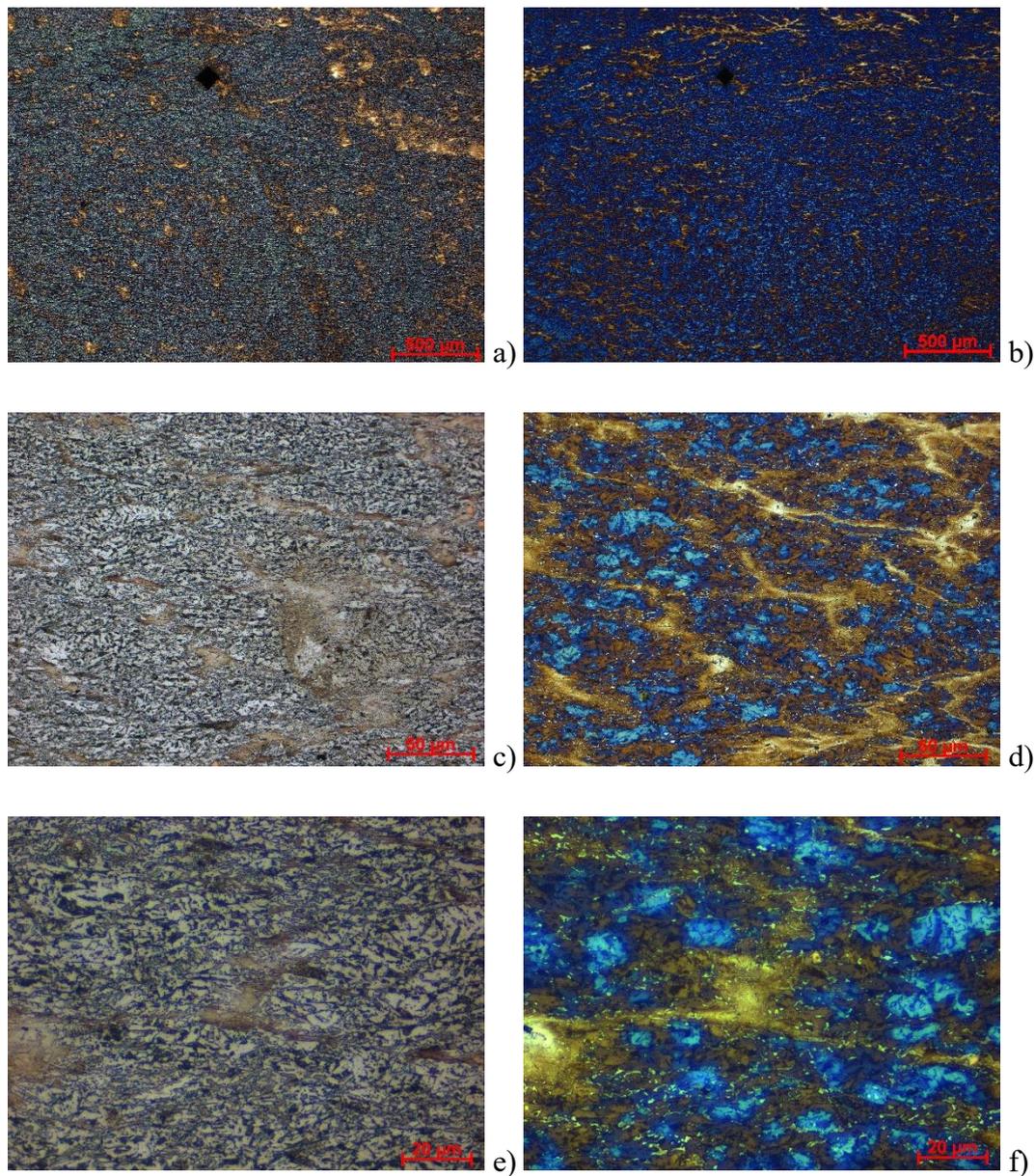


Abbildung 4.4: Die Abbildungen zeigen Position 1 auf Probe 2Q1, links geätzt nach Beraha I (sieben Sekunden Ätzdauer), rechts nach Klemm I (25 Sekunden Ätzdauer). a), b): 50x Vergrößerungen, c), d): 500x Vergrößerungen, e), f): 1000x Vergrößerungen

4.1.2 Untersuchung mit dem REM

Die untersuchten Ausscheidungen (REM-Vorgehensweise siehe Kapitel 2.7) sind in Abbildung 4.5 dargestellt. REM Bilder der Ausscheidungen von Position 3 sind im Anhang zu finden

(Abbildung 8.10). Die Messwerte der einzelnen Ausscheidungen sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Jeder Ausscheidung wurde nummeriert, was in Abbildung 4.5 und Abbildung 8.10 zu sehen ist. Die im Folgenden verwendete Nomenklatur für die Ausscheidungen beinhaltet sowohl die Position auf der Probe als auch die Nummer der Ausscheidung. (Bsp.: Für Position 1, Ausscheidung 1 wird die Bezeichnung Pos1_1 verwendet.)

Bei den Ausscheidungen Pos1_1, Pos1_2, Pos1_5, Pos1_6, Pos2_1, Pos2_2 und Pos2_3 handelt es sich um $(\text{Nb,Ti})(\text{C,N})$. Die Ausscheidungen Pos1_3 und Pos1_4 sind Mangansulfide.

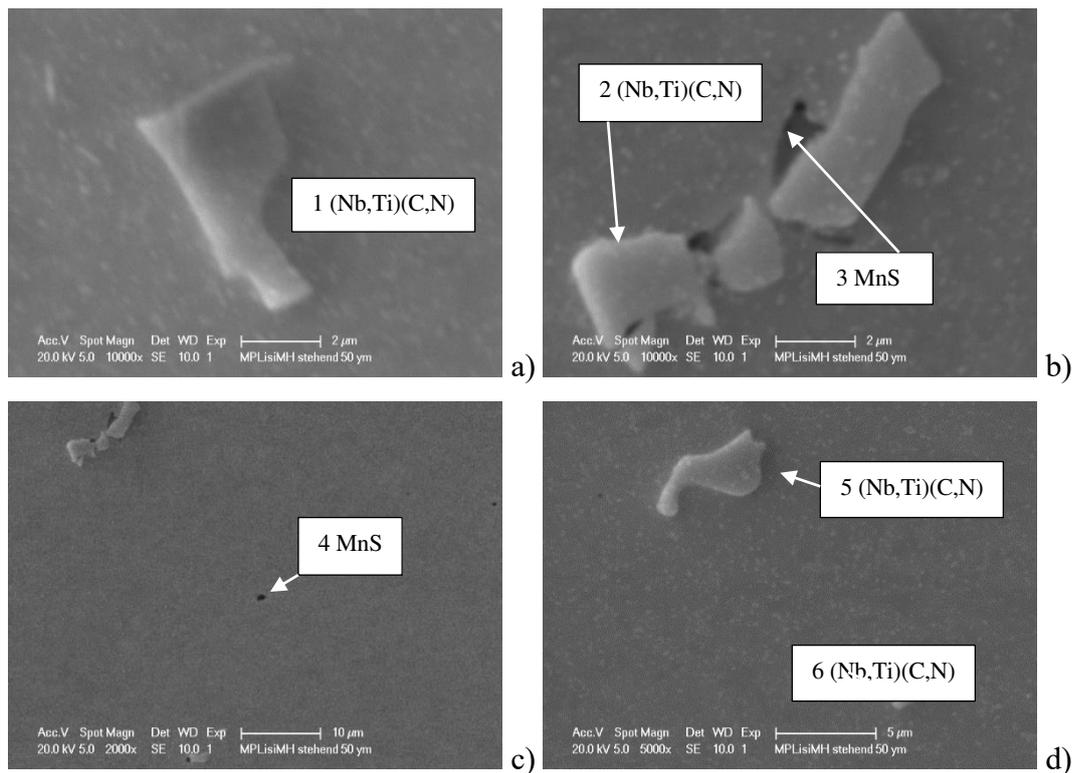


Abbildung 4.5: REM Aufnahmen der Ausscheidungen von Probe 2Q1 bei Position 1.

Tabelle 4.1: EDX Messungen der Ausscheidungen von Probe 2Q1 an den Positionen 1 und 3 in at%.

	Pos 1_1	Pos 1_2	Pos 1_3	Pos 1_4	Pos 1_5	Pos 1_6	Pos 3_1	Pos 3_2	Pos 2_3
C	37.39	35.21	10.9	10.18	26.39	24.37	23.76	17.37	6.85
N	2.51	0	0	0	0	0	0	0	0
O	3.1	7.08	0	5.77	10.72	7.4	13.6	4.74	2.95
Si	0.4	0.61	0.41	0.38	0.95	0.9	0.81	0.88	0.39
Nb	10.37	38.87	7.81	7.35	39.15	27.11	44.22	17.58	0.81
Mo	0.7	2.5	8.9	8.38	2.28	1.71	4.11	1.35	1.99
Ti	18.48	4.95	1.01	0.95	5.46	11.33	1.22	3.78	16.51
V	0.45	0.75	0.55	0.52	0.58	0.44	1.44	0.27	0.26
Cr	0.5	0.68	0.94	0.88	0.43	0.63	0.68	0.93	0.24
Mn	0.4	0.84	22.6	21.33	0.58	0.49	0.81	0.57	1.02
Fe	25.7	8.51	10.18	44.27	13.45	25.63	9.36	52.54	37.86

Abbildung 4.6 zeigt REM Aufnahmen der mit Nital 5% geätzten Probe 2Q1 in der Nähe von Ausscheidung mit perlitisch/bainitischen Bereichen im Überblick (4.8a) und höher aufgelöst (4.8b).

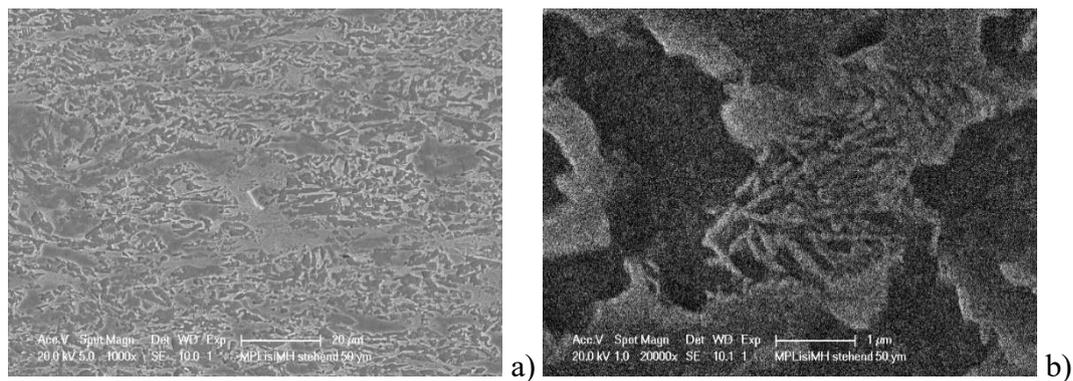


Abbildung 4.6: REM Aufnahme des mit Nital 5% geätzten Gefüge von Probe 2Q1 bei der Position 1, Ausscheidung 1.

Die REM Aufnahmen in Abbildung 4.7 zeigen Position 3_1 der nitalgeätzten Probe 2Q1. Um den heller erscheinenden Bereich 1 in Abbildung 4.7b von dem dunklerem Bereich 2 unterscheiden zu können, wurde eine EDX Messung der beiden Bereiche durchgeführt. Die Werte dieser Messung sind in Tabelle 4.2 zu sehen. Der hellere Bereich 1 ist ein Beispiel für einen mit Hilfe der Klemm I Ätzung gelblich eingefärbten Bereich, das heisst, nach Interpretation der Farbätzung mit Seigerungen. Die Werte in Tabelle 4.2, Bereich 1 bestätigen, dass es sich bei den gelben Bereichen der Klemm I Ätzung um Seigerungen der Legierungselemente handelt.

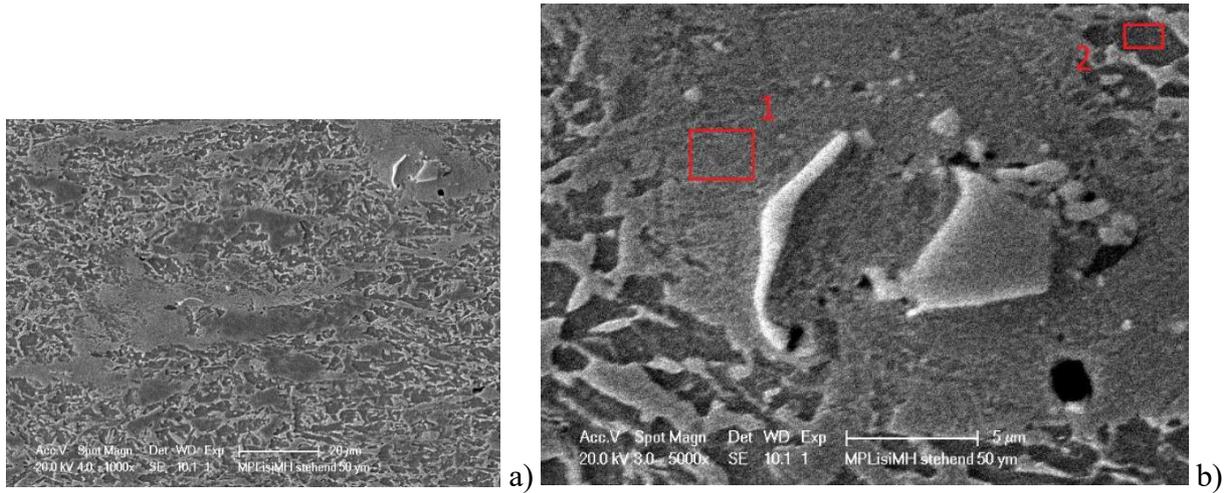


Abbildung 4.7: REM Aufnahme des mit Nital 5% geätzten Gefüge von Probe 2Q1 bei der Position 3, Ausscheidung 1.

Tabelle 4.2: EDX Messung von Probe 2Q1 Poition 3_1, Bereich 1 und 2 mit Wertetabelle in at%

	Bereich 1	Bereich 2
C	20.79	15.88
Si	2.12	1.25
P	0.89	0.27
Mo	1.87	0.67
Cr	1.3	0.83
Mn	0.94	0.87
Fe	72.09	80.23

Mit Hilfe der Klemm I Ätzung ist es schwer möglich zwischen Phosphorseigerungen und anderen Seigerungen zu unterscheiden. Um herauszufinden, um welche Seigerungen es sich bei den untersuchten handelt, wurde ein Flächenscan über ein Seigerungsgebiet durchgeführt. Abbildung 4.8 zeigt das untersuchte Gebiet und signifikante Messsignale von Cr und Mo.

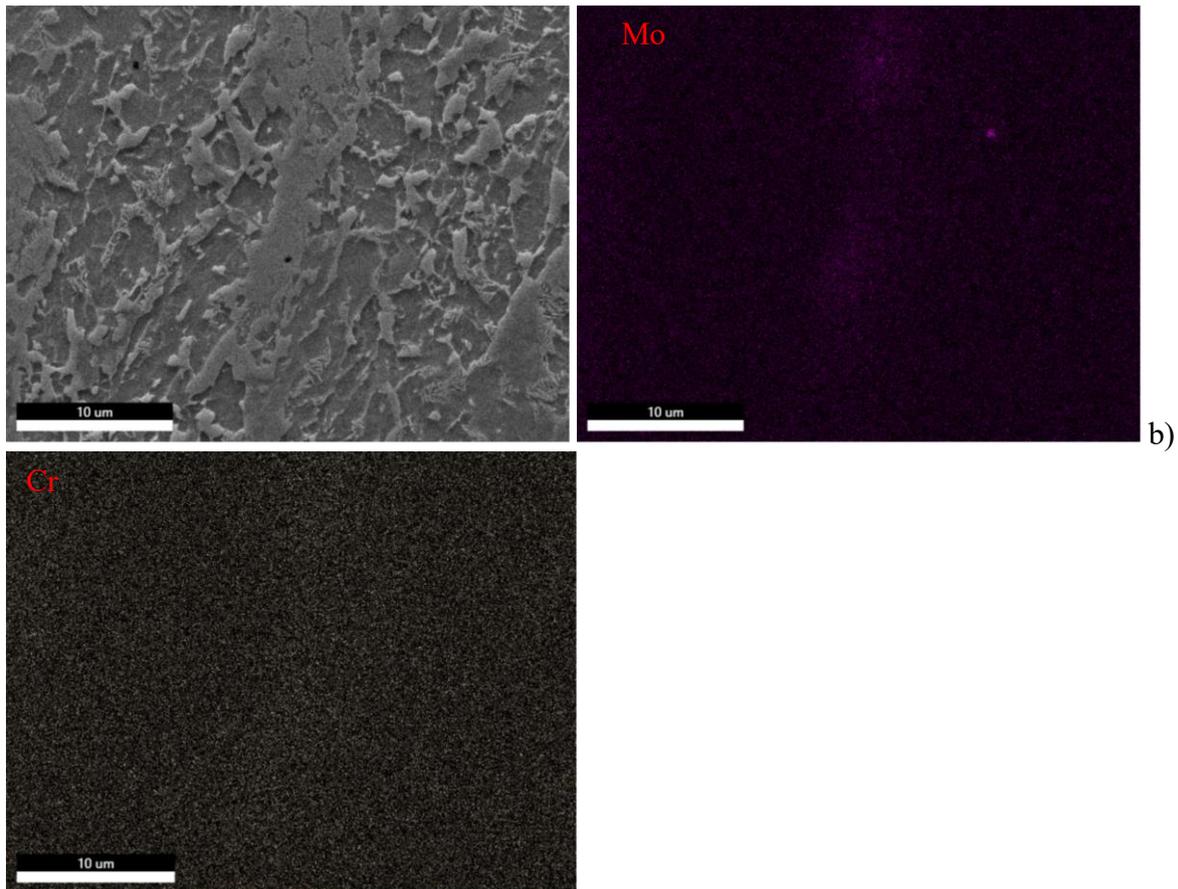


Abbildung 4.8: Flächenscan über eine Seigerung im Bereich von Position 3.

Die braunen Färbungen bei der Nitalätzung und der Ätzung nach Beraha I kommen hier nicht unbedingt durch bainitische oder martensitische Bereiche zustande, sondern können alternativ durch höhere Korrosionsresistenz wegen höheren Anteilen an Mo und Cr begründet werden.

4.1.3 Untersuchung mit dem TEM

Die in den folgenden Bildern untersuchte Probe von Schmelze 2 zeigt neben Biegekonturen auch eine hohe Versetzungsdichte. Die Biegekonturen kann man gut in Abbildung 4.9a sehen, ein sehr dichtes Versetzungsnetzwerk zeigt Abbildung 4.9b. Die Biegelinien und Versetzungen können auch zum Teil bei der Präparation (schleifen, stanzen) der TEM Proben entstehen.

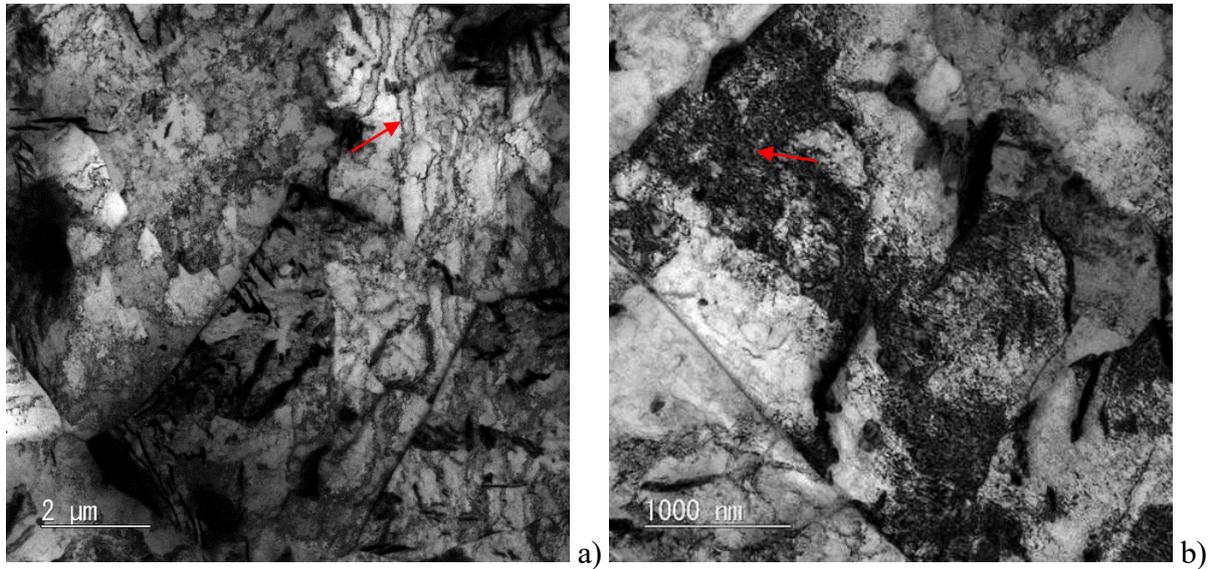
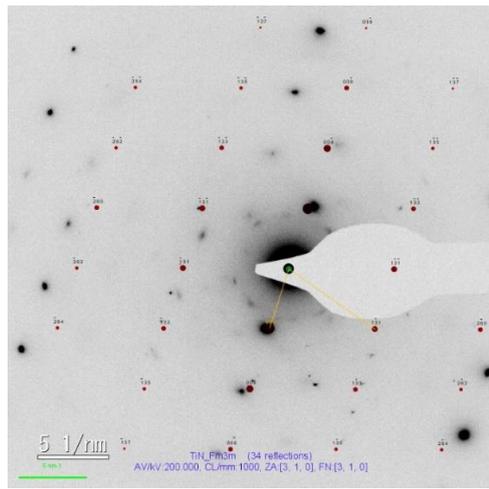
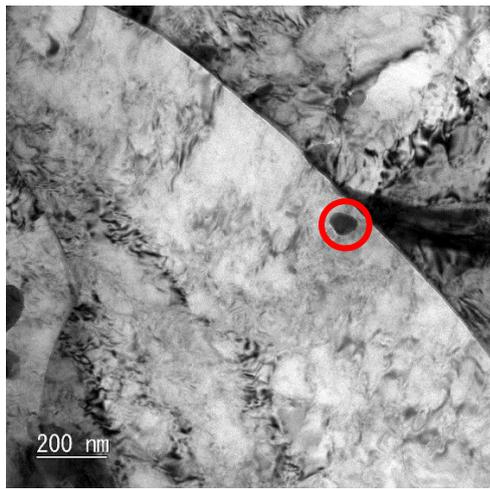


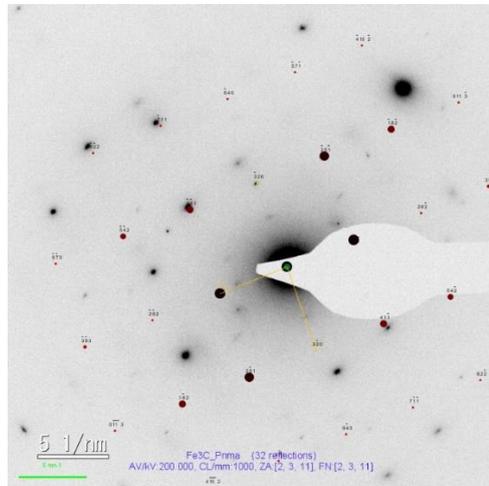
Abbildung 4.9: TEM Übersichtsaufnahmen von Probe 2Q1 (BF Aufnahmen)

Die Ausscheidungen treten sowohl an Korngrenzen als auch in Körnern auf, es ist diesbezüglich kein Trend erkennbar. Bei den Ausscheidungen handelt es sich wie in Abbildung 4.10a, Abbildung 4.11a und c gezeigt, meist um inkohärente (Ausscheidungen, vom gleichen Typ, deren Kristallebenen nicht gleich im Raum liegen) $(\text{Nb,Ti})(\text{C,N})$. In Abbildung 4.10a und b wird die Titanitridstruktur (TiN) mit Hilfe eines Beugungsexperiments nachgewiesen. Für die in Abbildung 4.11 gezeigten $(\text{Nb,Ti})(\text{C,N})$ wird eine EDX Messung als Grundlage für den Nachweis verwendet. Bei den EDX Messungen fällt auf, dass die Form der $(\text{Nb,Ti})(\text{C,N})$ bei höherem Titangehalt eckiger ist. Die in Abbildung 4.10c gezeigte Ausscheidung hat die Fe_3C Struktur, siehe zugehöriges Beugungsbild Abbildung 4.10d.



a)

b)



c)

d)

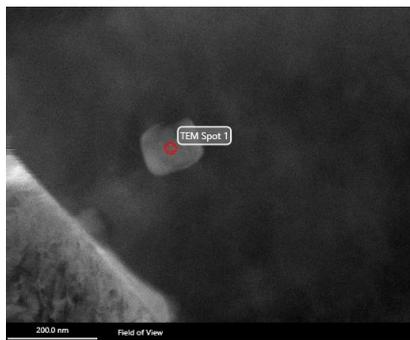
Abbildung 4.10: a), b): BF TiN Ausscheidung mit Beugungsbild, c), d): BF Zementit Ausscheidung mit Beugungsbild



a)

Element	Gewicht%	Atom%
C K	4.04	19.75
N K	0.57	2.38
TiK	29.73	36.43
NbK	64.03	40.44
MoK	1.63	0.99

b)



c)

Element	Gewicht%	Atom%
C K	6.17	22.81
N K	6.08	19.28
SiK	0.34	0.54
TiK	30.32	28.11
V K	0.67	0.59
FeK	5.51	4.38
NbK	49.31	23.56
MoK	1.59	0.74

d)

Abbildung 4.11: BF EDX Messungen von (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen

Für den in Abbildung 4.12a eingezeichneten Bereich wird ein EDX Flächenscan durchgeführt. Bei den nummerierten Ausscheidungen handelt es sich um $(\text{Nb,Ti})(\text{C,N})$. Die restlichen im Bereich sichtbaren Ausscheidungen, sind Eisenkarbide (Abbildung 4.12d).

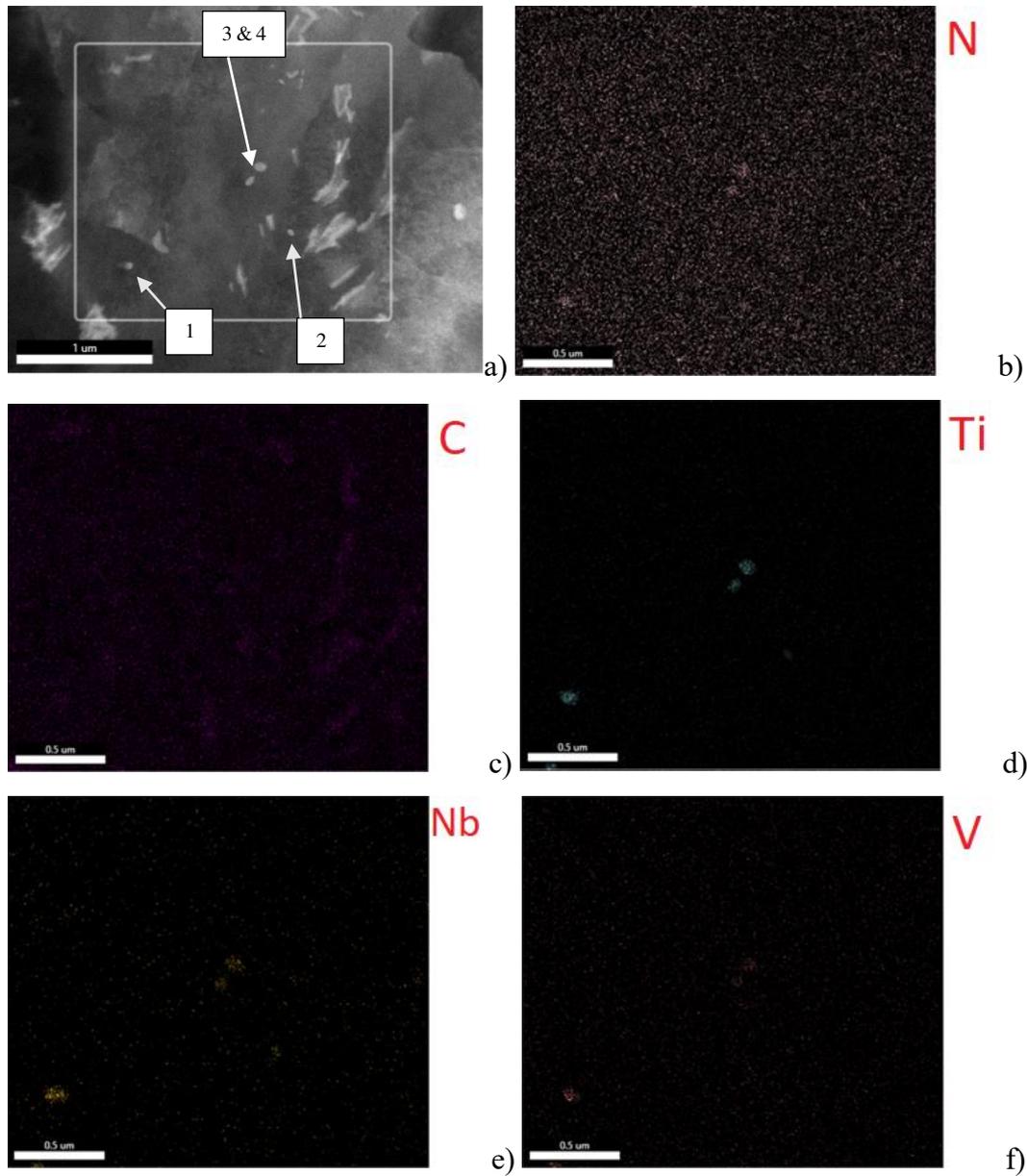


Abbildung 4.12: EDX Flächenscan [at%]

Der Flächenanteil der intermediären $(\text{Nb,Ti})(\text{C,N})$ Ausscheidungen wird indirekt über die erhaltene Phasenchemie mit Hilfe eines EDX Flächenscans bestimmt. Die Gesamtfläche des Scans beträgt $4,93 \mu\text{m}^2$. Der berechnete Flächenanteil beträgt 0,22 %.

4.1.4 Randbereich

Der entkohlte Randbereich von Probe 2Q1 ist ungefähr 100 μm breit (Abbildung 4.13a). Es tritt, wie in Abbildung 4.13b zu sehen ist, nur mehr wenig Perlit auf und die Körner sind größer als im Inneren der Probe. Abbildung 4.14 zeigt den Übergangsbereich zum Randbereich. Im unteren

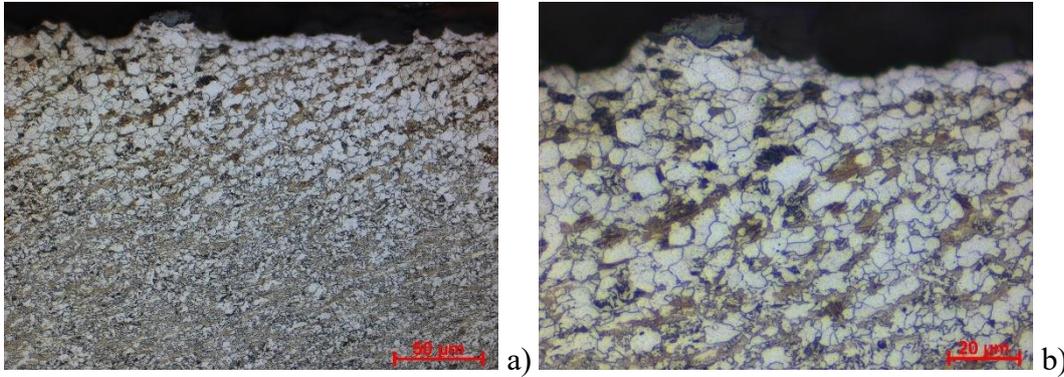


Abbildung 4.13: Mit Nital 5% geätzter Randbereich der Probe 2Q1 (Ätzdauer sieben Sekunden), a): 500x Vergrößerung, b): 1000x Vergrößerung

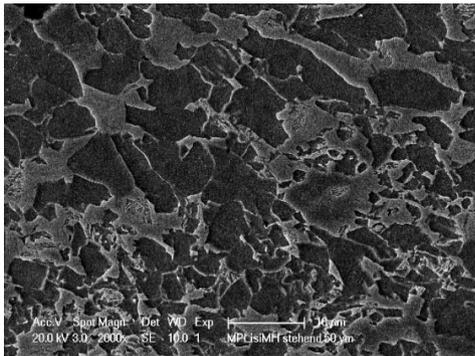


Abbildung 4.14: Übergangsbereich zum Randbereich

4.1.5 Härteverlauf

Der Mittelwert der in Diagramm 4.1a und b gezeigten Härtewerte beträgt 366 HV 5. Die Härtewerte wurden nach der in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Vorgehensweise ermittelt.

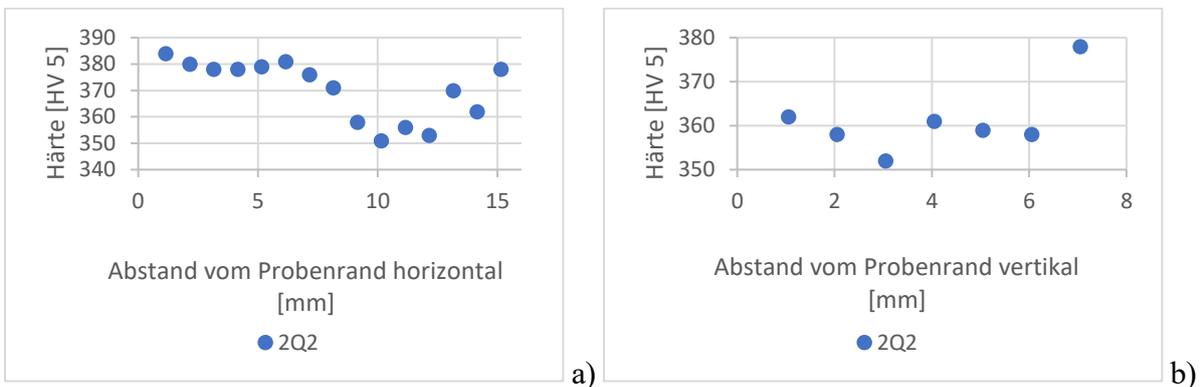


Diagramm 4.1: Härteverläufe horizontal und vertikal

4.2 Schmelze 2 Wärmebehandlung 1, Probe 2W1

4.2.1 Lichtmikroskopische Untersuchung

Abbildung 4.15 zeigt die Positionen 1 auf Probe 2W1 in verschiedenen Vergrößerungen. Man kann anhand der beiden 1000x Vergrößerungen sehen, dass die Ausscheidungsverteilung eher inhomogen ist. Der in Abbildung 4.15d vergrößerte Bereich ist in Abbildung 4.15a gelb markiert, da dieser nur teilweise auf der 500x Vergrößerung zu sehen ist.

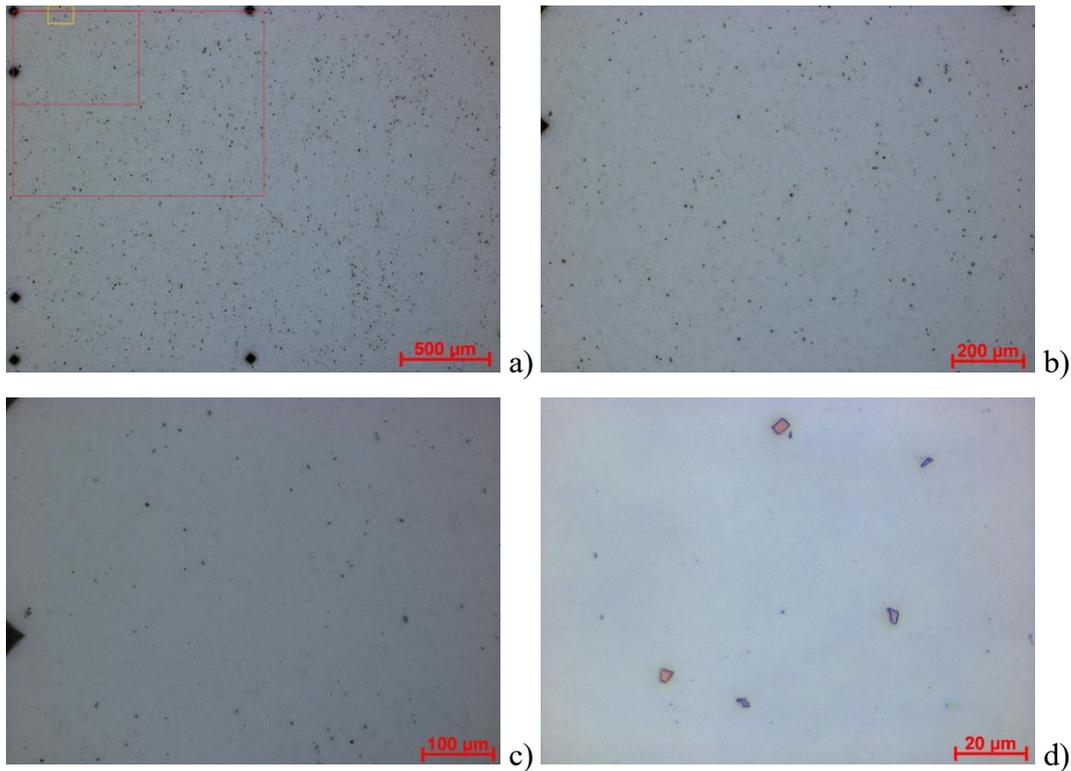


Abbildung 4.15: a) 50x Vergrößerung mit eingezeichnetem Bereich der 100x (äußere Markierung) und 200x Vergrößerung (innere Markierung), b) 100x Vergrößerung, c) 200x Vergrößerung, d) 1000x Vergrößerungen

Die chemische Zusammensetzung einiger auf Abbildung 4.15d sichtbarer Ausscheidungen wird mit dem REM – EDX untersucht. Vorab lassen sich nur die TiN anhand Form und Farbe von den anderen Ausscheidungen abgrenzen. Die Analyse der Ausscheidungen ergibt eine Ausscheidungsanzahl von 355 mm^{-2} und einen Flächenanteil von 0,13 %. Die durchschnittliche Fläche der Ausscheidungen beträgt $3,5 \text{ } \mu\text{m}^2$.

4.2.1.1 Nitalätzung im direkten Vergleich zur Ätzung nach Klemm I Probe 2W1

Abbildung 4.16a-f zeigt Position 1 auf Probe 2W1 links im Nital geätzten Zustand und rechts geätzt nach Klemm I.

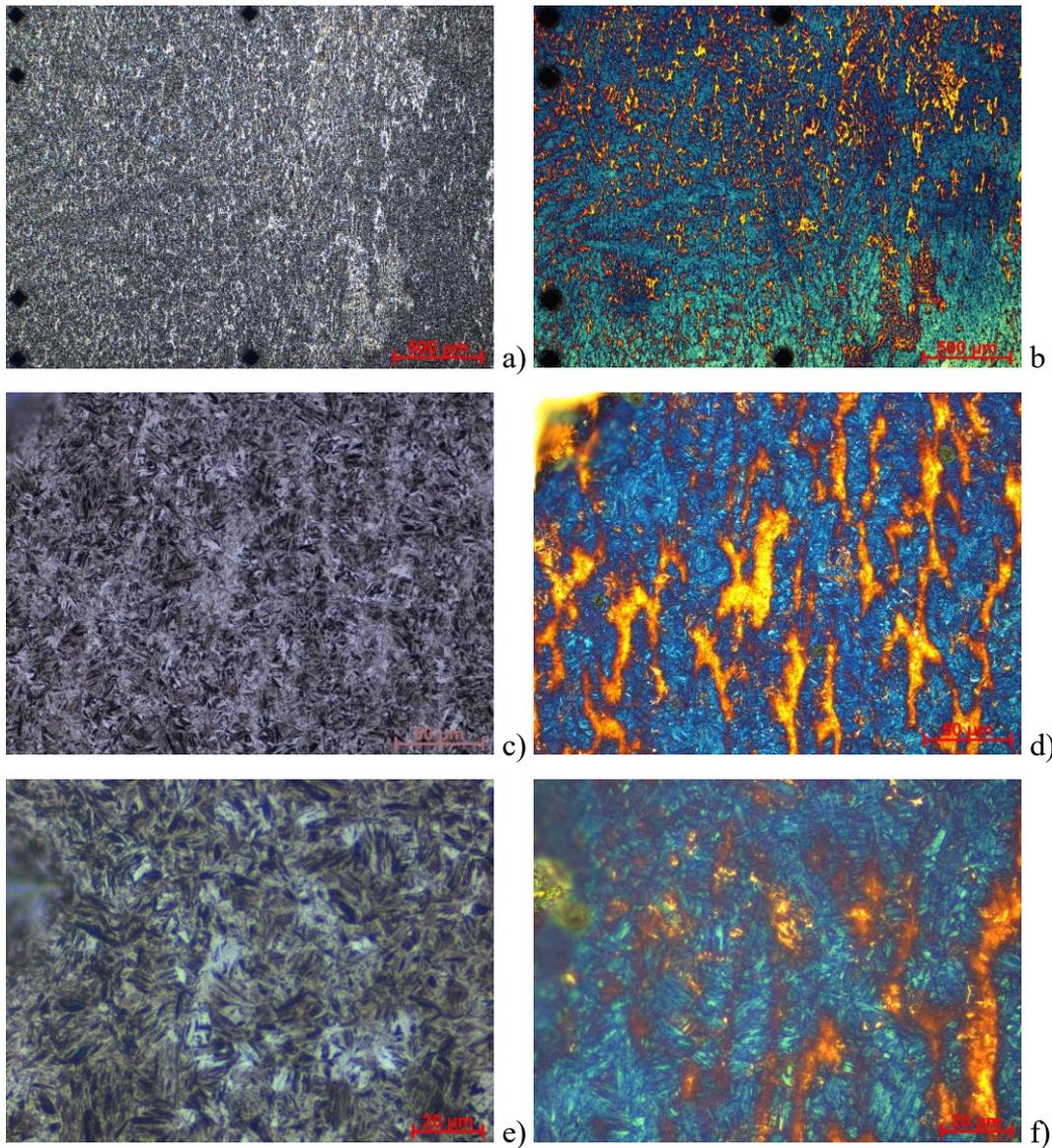


Abbildung 4.16: Die Abbildungen zeigen Position 1 auf Probe 2W1, links geätzt mit Nital 2% (acht Sekunden Ätzdauer), rechts nach Klemm I (25 Sekunden Ätzdauer). a), b): 50x Vergrößerungen, c), d): 500x Vergrößerungen, e), f): 1000x Vergrößerungen

Auf eine Ätzung nach Beraha I wird bei diesem Wärmebehandlungszustand verzichtet, da diese nur sinnvoll ist, wenn feine Martensite in einem gemischten Gefüge nachgewiesen werden sollen. Diese Vorgehensweise erfolgte in dieser Arbeit für alle Zustände mit vorwiegend martensitischem Gefüge. Das hier untersuchte Gefüge besteht nahezu ausschließlich aus Martensit, was man an der nadeligen Struktur gut erkennen kann. Die unterschiedliche färbung der Martensitnadeln ist von deren kristallographischer Lage abhängig und variiert von hellem grau bis zu dunklem braun. Zwischen den Martensitnadeln, kann man in weiß verinzelt ferritische Bereiche sehen. Die Klemm I Ätzung zeigt ein gelbes Seigerungsnetzwerk und blau eingefärbte Martensitlamellen. Weiße Zementite kann man nicht erkennen.

4.2.2 Untersuchung mit dem TEM

Abbildung 4.17 zeigt das Gefüge von Probe 2W1, links mittels Hellfeldaufnahme, rechts aufgenommen mit dem HAADF Detektor. Die Martensitlamellen sind sehr gut sichtbar. In den Lamellen kann man sehr feine Zementite erkennen.

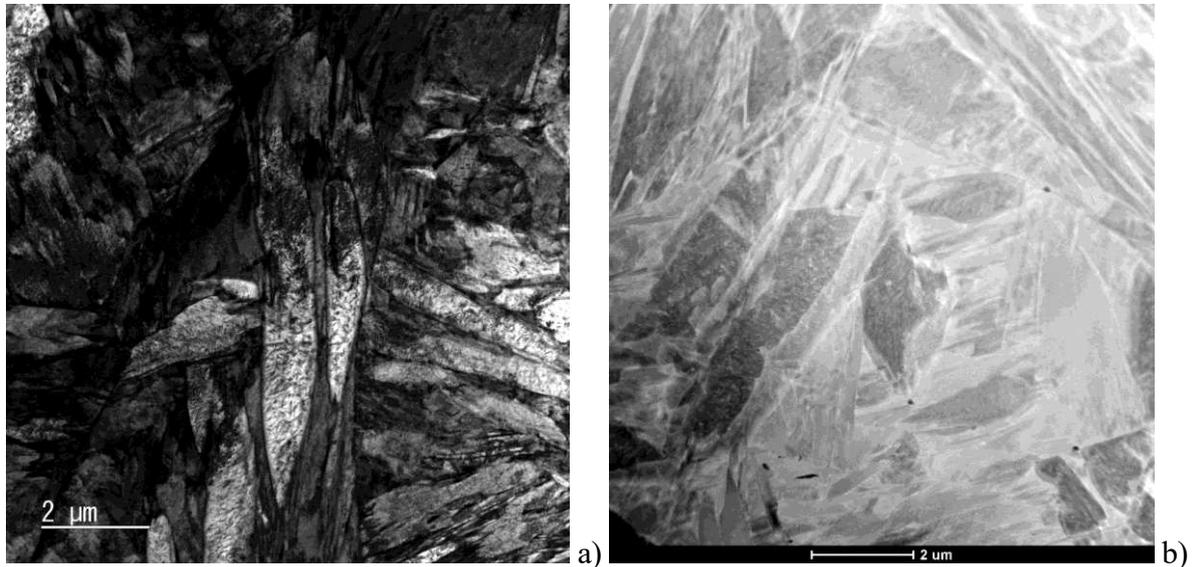


Abbildung 4.17: a) Hellfeldaufnahme von Probe 2W1 b) HAADF Aufnahme von Probe 2W1

4.2.2.1 Sekundäre (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen

Mit dem TEM werden (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen im simulativ vorhergesagten Größenbereich um 20 nm Durchmesser (siehe Kapitel 3.2) gesucht und gefunden. Ein repräsentatives Beispiel ist in Abbildung 4.18 gezeigt. Bilder der restlichen untersuchten Ausscheidungen sind in Abbildung 8.13 im Anhang zu finden. Rechts daneben befinden sich die dazugehörigen Tabellen mit den jeweiligen Messwerten für die Anteile der unterschiedlichen Elemente in at% und wt%.

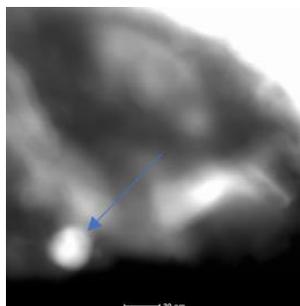


Abbildung 4.18: sekundäre (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidung

4.2.2.2 Ausscheidungsverteilung Probe 2W1

Nach der TEM Untersuchung aller Proben stellte sich heraus, dass Probe 2W1 auf Grund der ziemlich gleichmäßigen Verteilung der Ausscheidungen und einer optimalen Präparation am

geeignetsten war um eine detaillierteres Ausscheidungsmapping durchzuführen. Da mit Hilfe des Transmissionselektronen-mikroskops immer nur der Randbereich um das Loch in der Probe untersucht werden kann, wurde die Probe wie in Abbildung 4.19 skizziert untersucht. Bei den rot eingezeichneten Bereichen wurde jeweils ein Flächenscan mit einer Fläche von $0,595 \mu\text{m}^2$ durchgeführt.

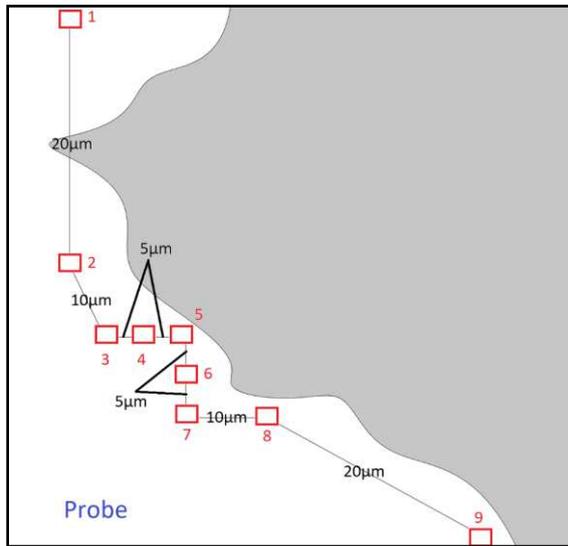


Abbildung 4.19: Schemenhafte Skizze der gemessenen Bereiche. Die gemessenen Bereiche sind rot eingezeichnet.

Zusätzlich wurde jeweils an einer Stelle des Messbereichs die Dicke (EELS) gemessen um das gemessene Volumen berechnen zu können. Anschließend wurden alle in den Volumen gefundenen Ausscheidungen vermessen. Die mittleren Durchmesser der Ausscheidungen sind in Tabelle 8.1 im Anhang gezeigt. Die durchschnittlichen mittleren Durchmesser der Ausscheidungen und ihre Volumenanteile sind in Tabelle 4.3 zu sehen. Weiters wurde die Anzahl der gemessenen Ausscheidungen für jeden Größenbereich (Einteilung wie in Tabelle 4.3) ausgewertet.

Tabelle 4.3: Ausscheidungsverteilung der Probe 2W1 für verschiedene Größenbereiche.

Größenbereich [nm]	Volumenanteil [vol%]	mittlerer ϕ [nm]	Anzl.
14...25	0.012	20	31
30...50	0.054	39	19
50...90	0.043	64	3

Die sekundären Ausscheidungen haben einen Volumenanteil von 0,012 vol% und die intermediären Ausscheidungen einen Anteil von 0,1 vol%. Bei näherer Betrachtung der neun Scans fällt auf, dass die sekundären Ausscheidungen linienförmig gruppiert sind. Um dies zu veranschaulichen, sind zwei der Scans mit eingezeichneten Linien in Abbildung 4.20 gezeigt. Der

Abstand zwischen den angeordneten Ausscheidungen liegt meist in einem Bereich von 130 nm. Die Abstände der Ausscheidungsformationen variiert zwischen 200 und 400 nm.

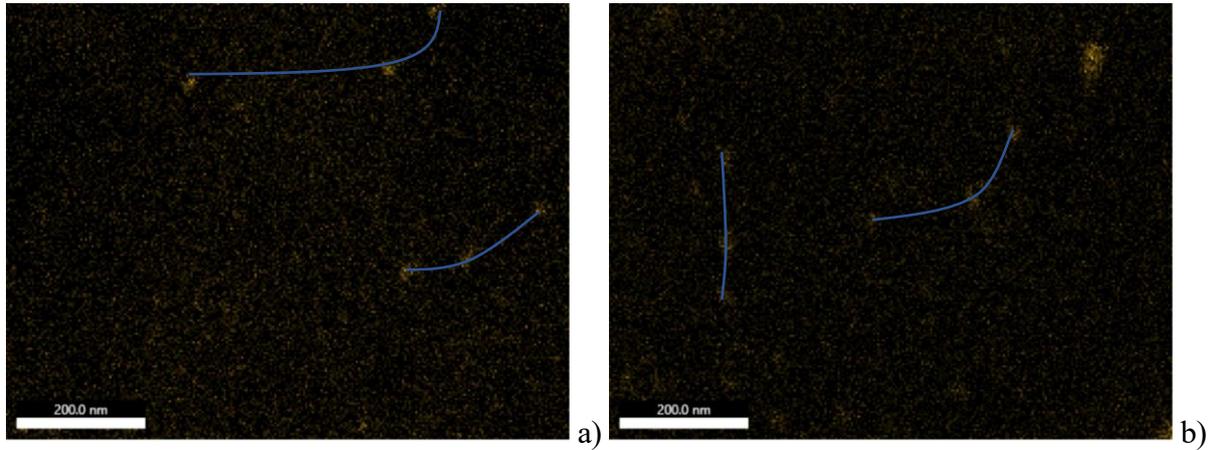


Abbildung 4.20: Bilder des Nb - Signals zweier EDX Flächenscans.

Diagramm 4.2 zeigt für alle in Abbildung 4.19 eingezeichneten Messbereiche die Anzahl der Intermediär- und der Sekundärausscheidungen. Flächen mit wenigen intermediären Ausscheidungen tendieren zu höheren Anteilen an sekundären Ausscheidungen und umgekehrt.

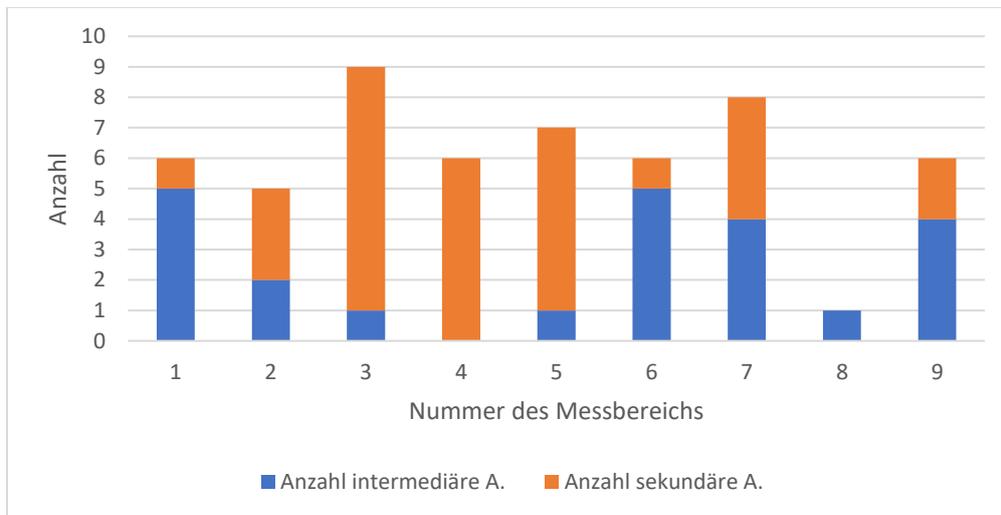


Diagramm 4.2: Anzahl der gemessenen intermediären und sekundären Ausscheidungen pro Fläche

4.2.3 Randbereich

Der Randbereich von Probe 2W1 ist in Abbildung 4.21 gezeigt. Die 20 µm breite Randzone wird im Bild mit den beiden orangen Linien begrenzt.

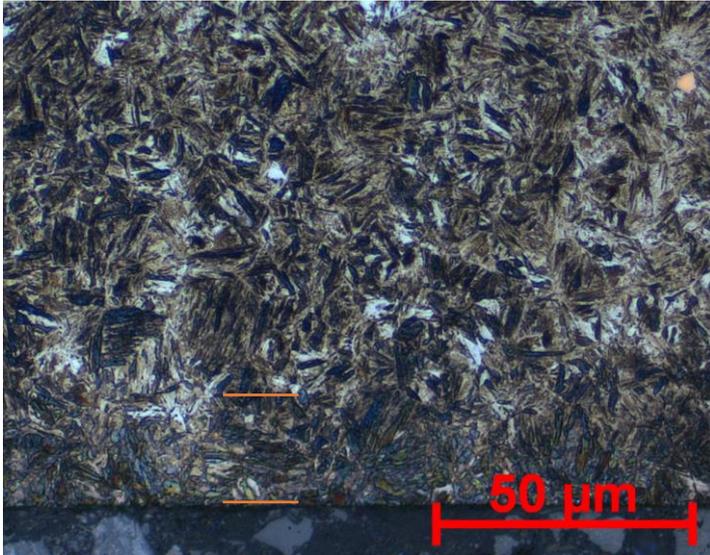


Abbildung 4.21: Randbereich der mit Nital 5% (sieben Sekunden Ätzdauer) geätzten Probe 2W1.

4.2.4 Härteverlauf

Der Mittelwert der in Diagramm 4.3 gezeigten Härtewerte beträgt 562 HV 5. Die Härtewerte wurden nach der in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Vorgehensweise ermittelt.

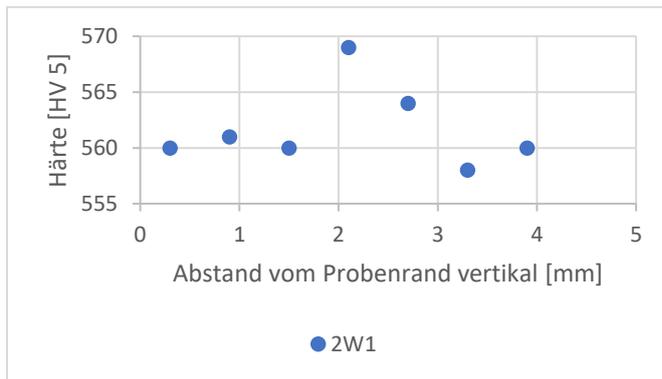


Diagramm 4.3: Härteverläufe vertikal

4.3 Schmelze 2 Wärmebehandlung 2

4.3.1 Lichtmikroskopische Untersuchung

Abbildung 4.22 zeigt die Positionen 1 auf Probe 2W2 in verschiedenen Vergrößerungen. Auf der 1000x Vergrößerung lassen sich anhand Farbe und Form zwei TiN erkennen.

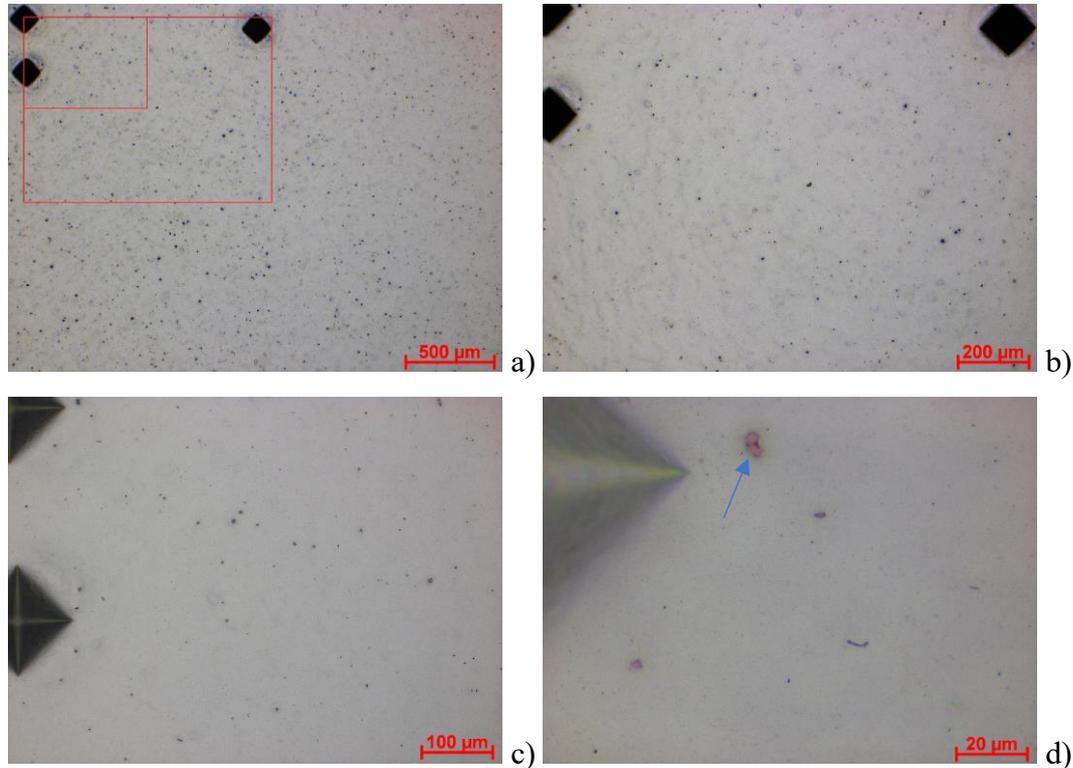


Abbildung 4.22: 50x Vergrößerung mit eingezeichnetem Bereich der 100x (äußere Markierung) und 200x Vergrößerung (innere Markierung), b) 100x Vergrößerung, c) 200x Vergrößerung, d) 500x Vergrößerung, e) 1000x Vergrößerung

Die Analyse der Ausscheidungen ergibt eine Ausscheidungsanzahl von 269 mm^{-2} und einen Flächenanteil von 0,1 %. Die durchschnittliche Fläche der Ausscheidungen beträgt $3,7 \mu\text{m}^2$.

4.3.1.1 Nitalätzung Probe 2W2

Probe 2W2 hat nach der Wärmebehandlung 2 ein ferritisch – perlitisches - bainitisches Gefüge.

Die Nital geätzte Probe wird in Abbildung 4.23 gezeigt. Braune Bereiche deuten auf Bainit hin.

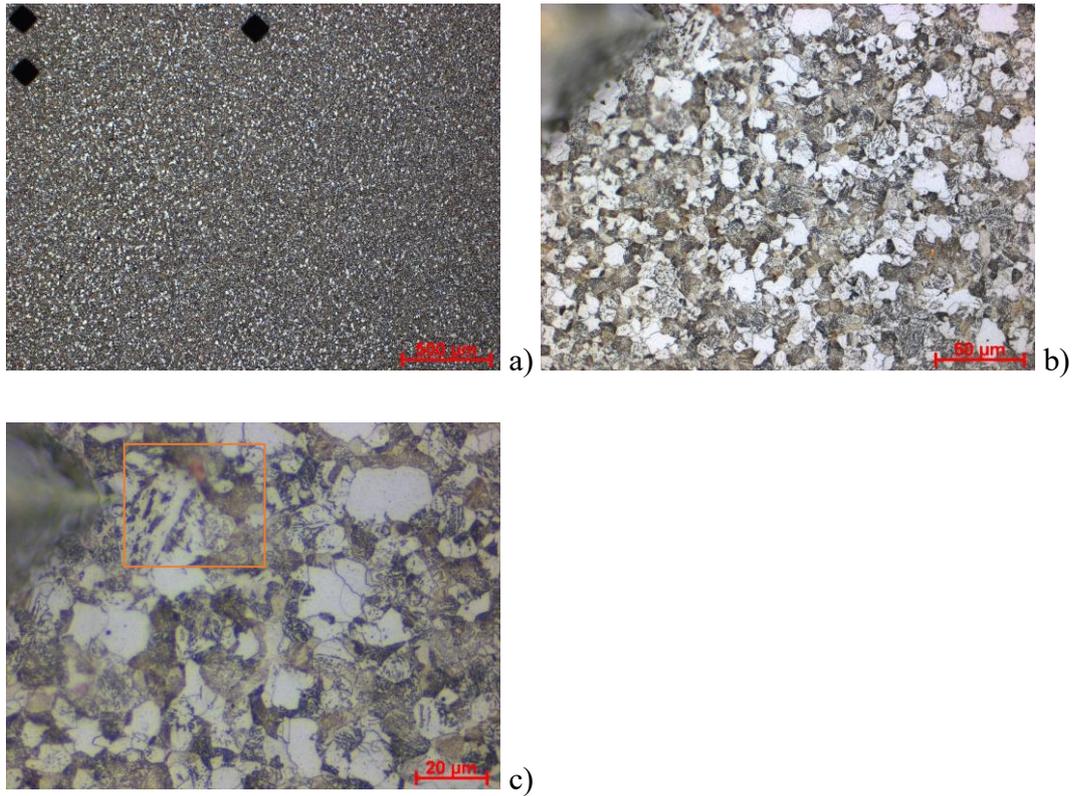


Abbildung 4.23: Ätzung mit einer Nitallösung (2%), bei einer Dauer von acht Sekunden (Position 1). a) 50x Vergrößerung, b) 500x Vergrößerung, c): 1000x Vergrößerung

4.3.1.2 Ätzung nach Beraha I im direkten Vergleich zur Ätzung nach Klemm I

Abbildung 4.24 zeigt Position 1 auf Probe 2W2 links im nach Beraha I geätztem Zustand und rechts geätzt nach Klemm I.

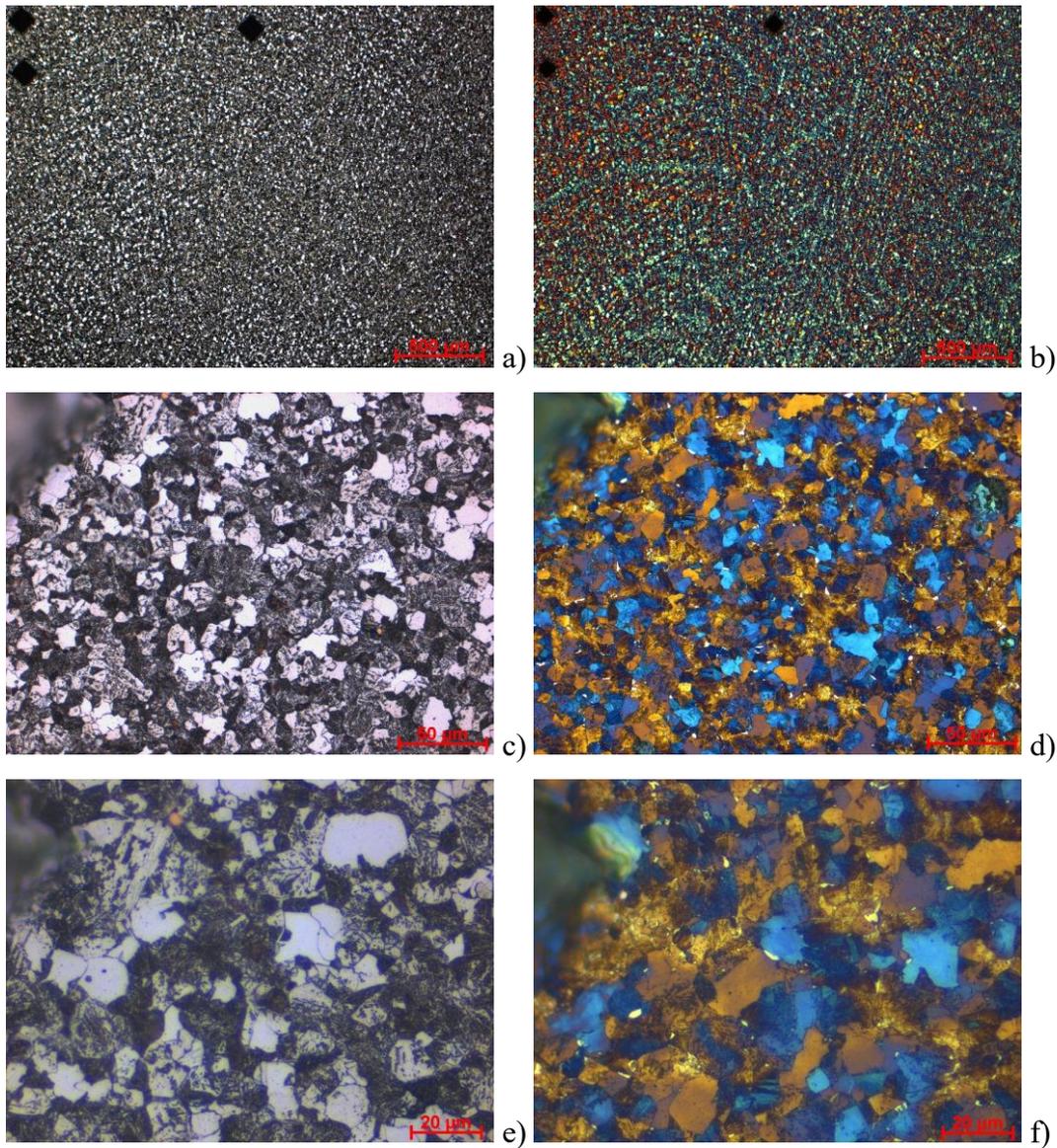
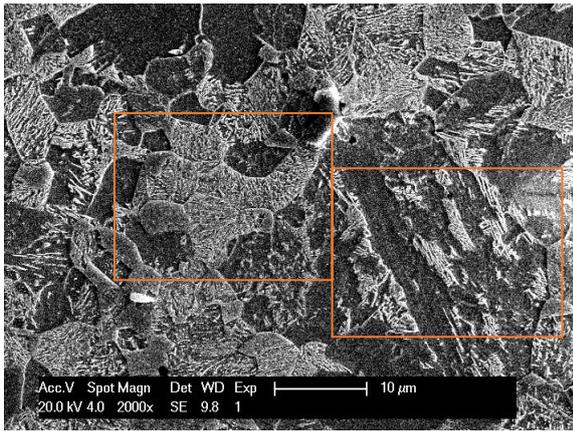


Abbildung 4.24: Die Abbildungen zeigen Position 1 auf Probe 2W2, links geätzt mit Nital 2% (acht Sekunden Ätzdauer), rechts nach Klemm I (21 Sekunden Ätzdauer). a), b): 50x Vergrößerungen, c), d): 500x Vergrößerungen, e), f): 1000x Vergrößerungen

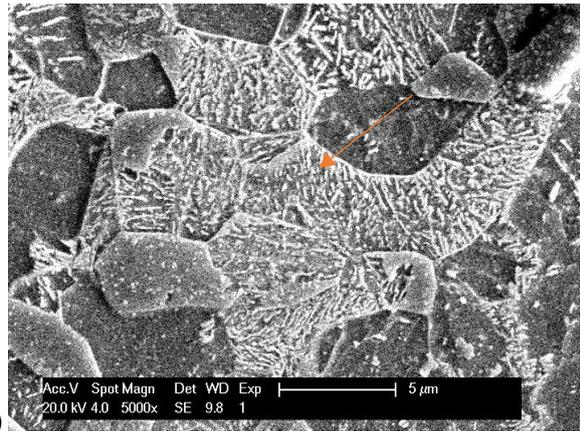
Die Seigerungen welche beim Ausgangszustand bei der Klemm I Ätzung sichtbar sind, sind bei Probe 2W2 nicht mehr so filigran und netzartig. Sie sind nur mehr zu erahnen, jedoch nahezu nicht mehr von den braunen Ferritkörnern unterscheidbar. Martensitische Stellen (bläulich) können mit der Ätzung nach Beraha I nicht nachgewiesen werden.

4.3.2 Untersuchung mit dem REM

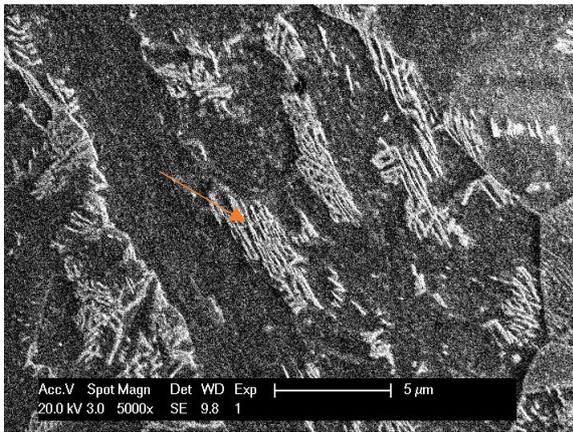
Der in Abbildung 4.25a untersuchte Bereich ist in Abbildung 4.23c orange eingezeichnet. Zwei in diesem Bereich vergrößerte Stellen werden in Abbildung 4.25b und c dargestellt. Der in Abbildung 4.25b vergrößerte Bereich zeigt ganze Bainitkörner. Abbildung 4.25c zeigt einzelne Perlite in einem Ferritkorn.



a)



b)



c)

Abbildung 4.25:REM Aufnahmen von der Nitral 2% geätzten Probe 2W2 (Position 1). a) 2000x Vergrößerung, b) & c) 5000x Vergrößerungen

Sehr vereinzelt wird auf der Probe 2W2 auch unterer Bainit (uB) gefunden. Abbildung 4.26 zeigt oberen Bainit (B). Auf dem Bild sieht im unteren Bereich ein Ferritkorn mit vereinzelt Zementitausscheidungen.

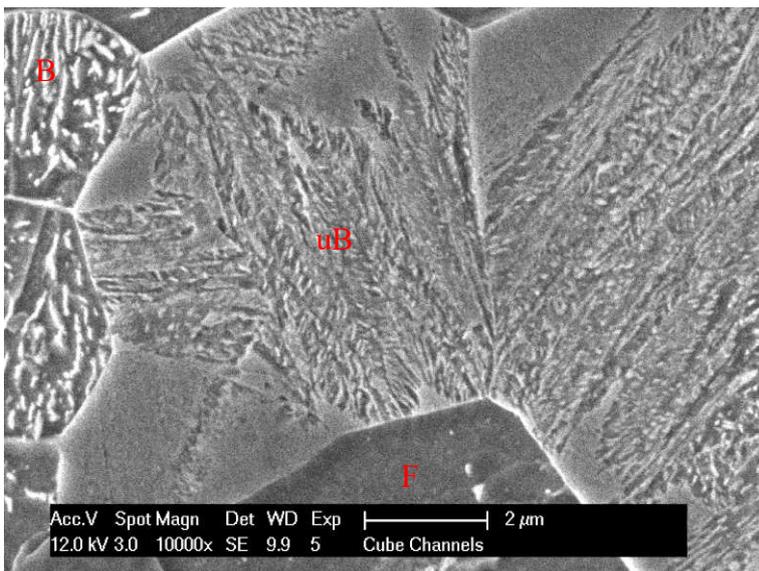


Abbildung 4.26: Bainitische Körner, Probe 2W2, 10000x Vergrößerung

4.3.3 Untersuchung der Probe 2W2 mit dem TEM

Auf den TEM Bildern (Abbildung 4.27) von Probe 2W2 sind die sehr feinen Zementitlagen der Perlite gut erkennbar. Wie schon auf den Lichtmikroskop Bildern erkennbar, gibt es perlitische Körner und Ferritkörner, mit vereinzelt Perliten. Es sind nur kleine schwach ausgeprägte Versetzungsnetzwerke erkennbar.

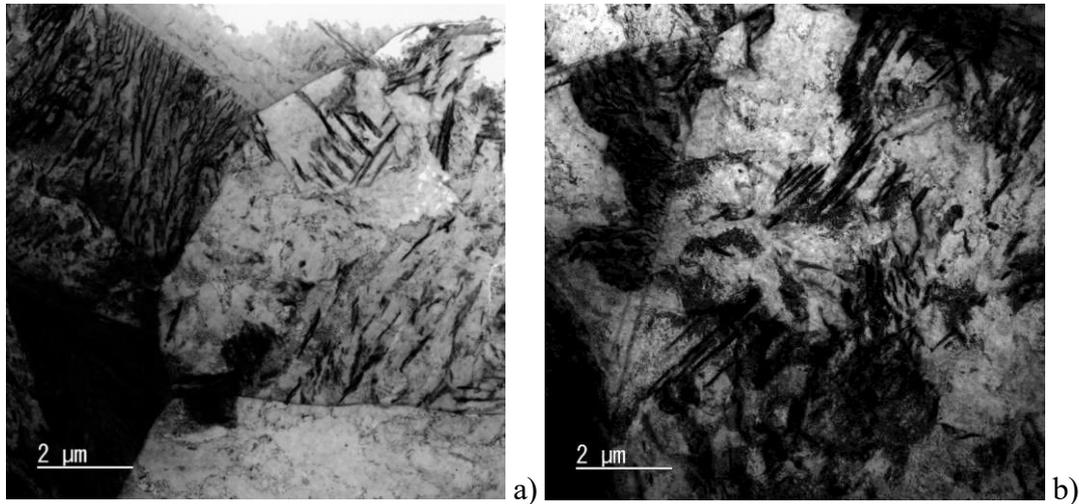


Abbildung 4.27: Gefügaufnahmen von Probe 2W2 mit dem TEM

Mit Hilfe von Beugungsexperimenten können Zementit (Abbildung 4.28a, b) und Ausscheidungen mit TiN (Abbildung 4.28c, d) nachgewiesen werden.

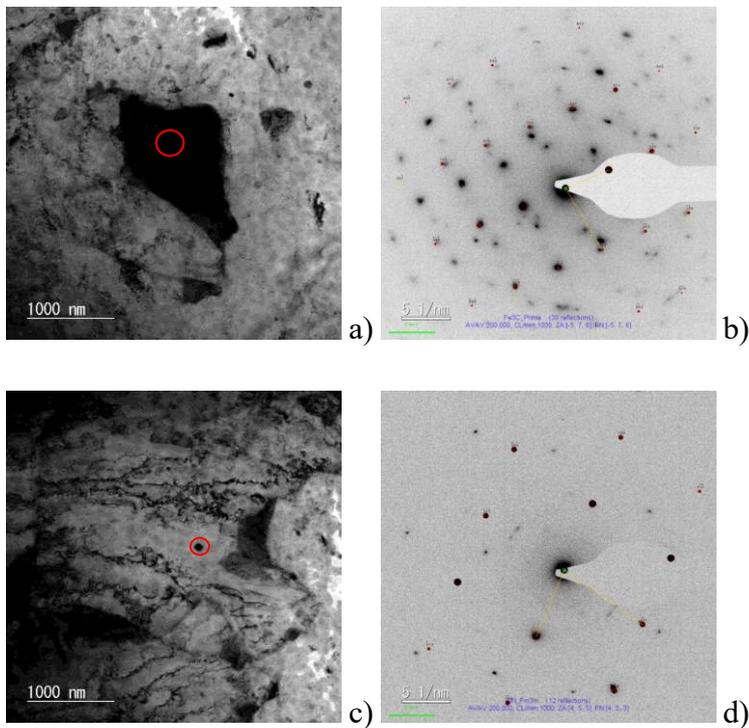


Abbildung 4.28: a), b) Bild einer Zementitausscheidung und zugehöriges Beugungsbild, c), d) Bild einer TiN Ausscheidung und zugehöriges Beugungsbild

4.3.3.1 Verteilung der intermediären Ausscheidungen

Der Flächenanteil der intermediären (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen wird bei Probe 2W2 indirekt über chemische Analyse mit Hilfe eines EDX Flächenscans, mit einer Fläche von $5,21 \mu\text{m}^2$ ausgewertet. Die (Nb,Ti)(C,N) haben einen Anteil von 0,61 % an der gesamt gemessenen Fläche.

4.3.4 Randbereich

Der Randbereich von Probe 2W2 ist in Abbildung 4.29 gezeigt. Die ungefähr $100 \mu\text{m}$ breite entkohlte Randzone ist im Bild mit einer orangen Linie begrenzt.

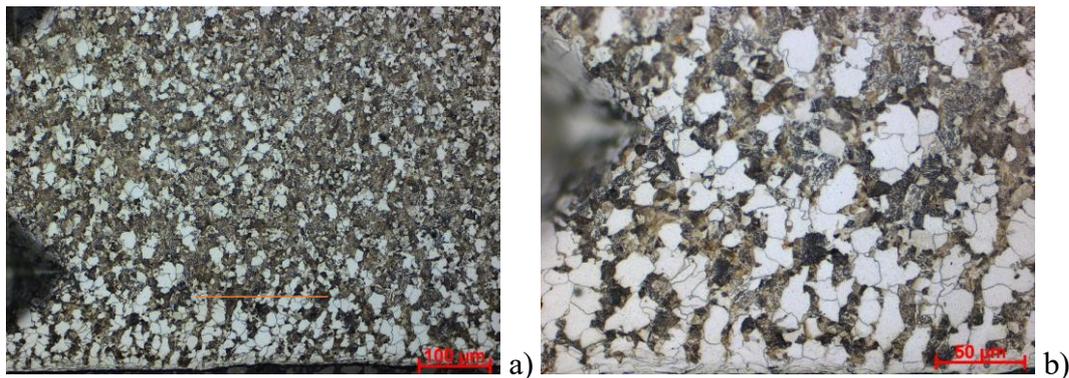


Abbildung 4.29: Randbereich der mit Nital 2% (acht Sekunden Ätzdauer) geätzten Probe 2W2. a) 200x Vergrößerung, b) 500x Vergrößerung

4.3.5 Härteverlauf

Der Mittelwert der in Diagramm 4.4 gezeigten Härtewerte ist 301 HV 5. Die Härtewerte wurden nach der in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Vorgehensweise ermittelt. Der erste gemessene Härtewert bei einem Abstand von $0,3 \text{ mm}$ vom Rand, wird nicht für die Berechnung der durchschnittlichen Härte verwendet, da diese Messung in der Nähe der Entkohlungszone liegt.

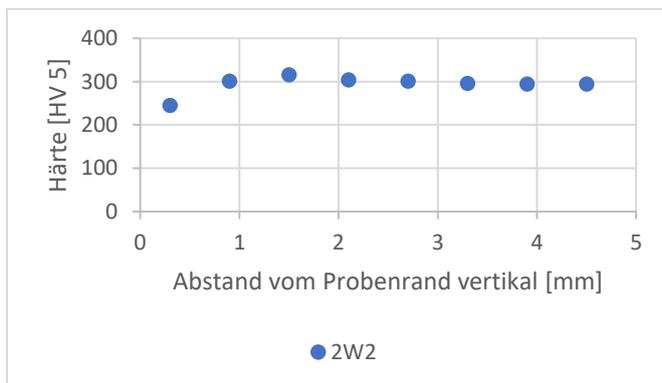


Diagramm 4.4: Härteverläufe vertikal

4.4 Schmelze 2 Wärmebehandlung 3

4.4.1 Lichtmikroskopische Untersuchung

Abbildung 4.30 zeigt Position 1 auf Probe 2W3 in verschiedenen Vergrößerungen. Man kann anhand der beiden 1000x Vergrößerungen sehen, dass die Ausscheidungsverteilung eher inhomogen ist.

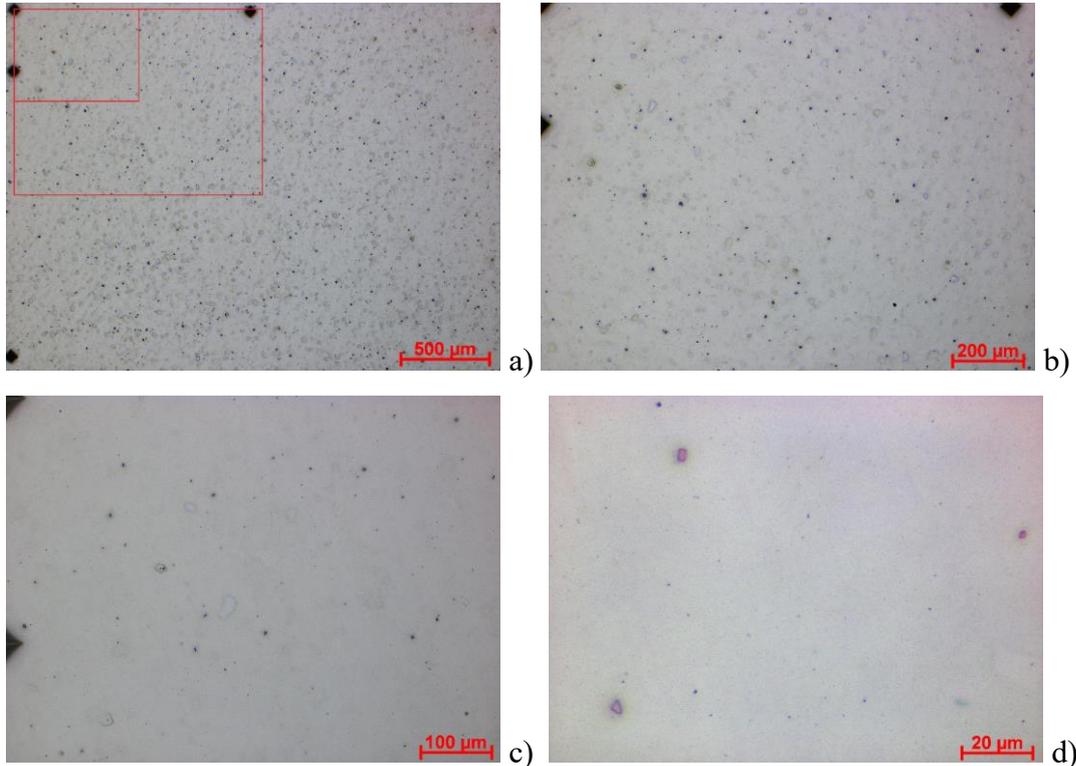


Abbildung 4.30: a) 50x Vergrößerung mit eingezeichnetem Bereich der 100x (äußere Markierung) und 200x Vergrößerung (innere Markierung), b) 100x Vergrößerung, c) 200x Vergrößerung, d) 1000x Vergrößerungen

Die chemische Zusammensetzung einiger in Abbildung 4.30d sichtbarer Ausscheidungen wird mit dem REM – EDX untersucht. Vorab lassen sich nur die TiN anhand von Form und Farbe von anderen Ausscheidungen abgrenzen. Die Analyse der Ausscheidungen ergibt eine Ausscheidungsanzahl von 246 mm^{-2} und einen Flächenanteil von 0,08 %. Die durchschnittliche Fläche der Ausscheidungen beträgt $3,1 \text{ µm}^2$.

4.4.1.1 Nitalätzung im direkten Vergleich zur Ätzung nach Klemm I

Abbildung 4.31a-f zeigt Position 1 auf Probe 2W3 links im Nital geätztem Zustand und rechts geätzt nach Klemm I.

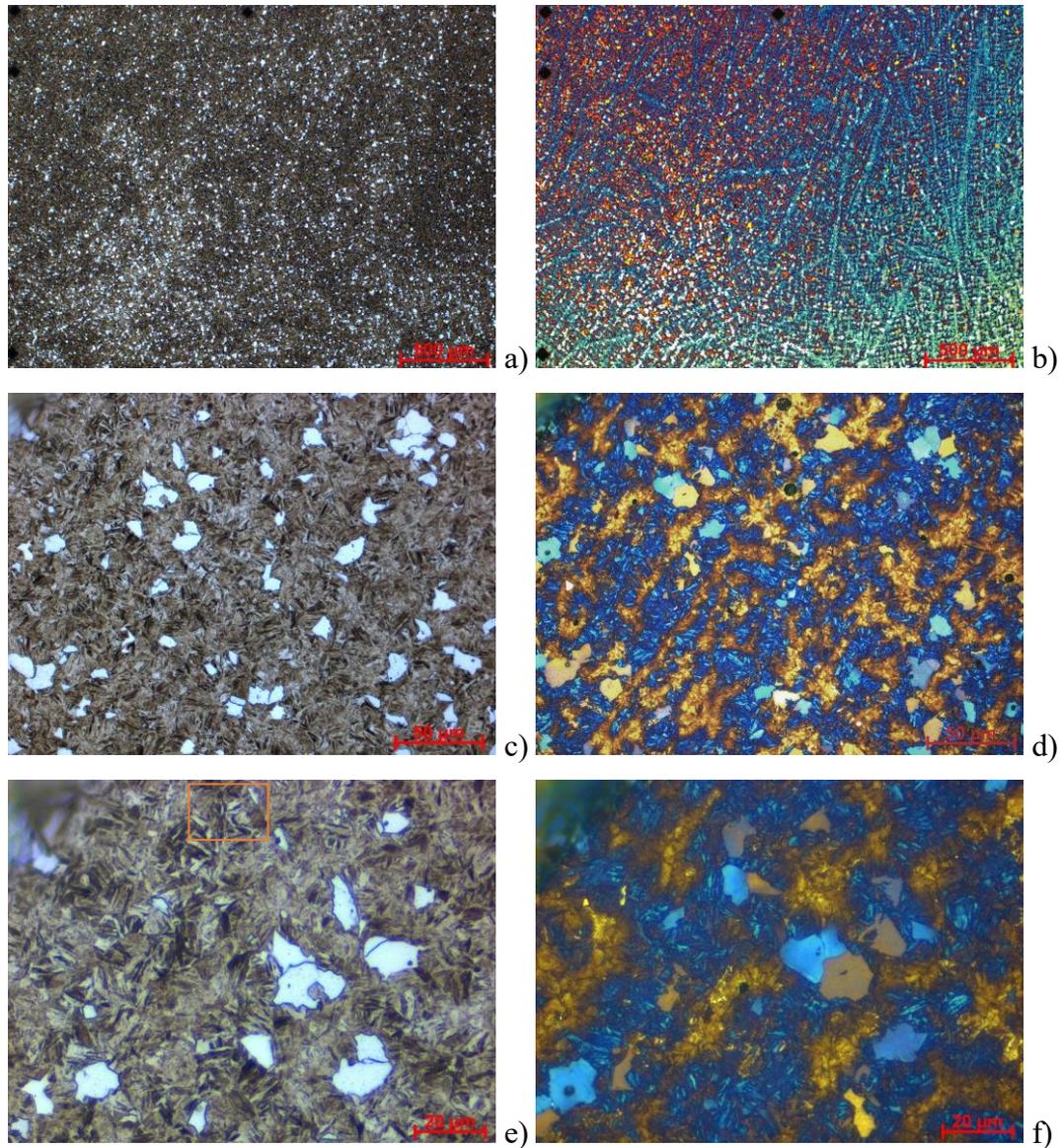


Abbildung 4.31: Die Abbildungen zeigen Position 1 auf Probe 2W1, links geätzt mit Nital 2% (acht Sekunden Ätzdauer), rechts nach Klemm I (24 Sekunden Ätzdauer). a), b): 50x Vergrößerungen, c), d): 500x Vergrößerungen, e), f): 1000x Vergrößerungen

Das hier untersuchte Gefüge besteht zu großen Teilen aus Martensit, was man an der nadeligen Struktur erkennen kann. Bei der Klemm Ätzung kann man in Abbildung 4.31b noch die Gussstruktur sehen. Weiters werden Seigerungen in gelb, orange eingefärbt. Martensit und Ferrit erscheinen bei der Ätzung nach Klemm blau - braun. Die Nitalätzung färbt den Martensit bräunlich. Den Ferrit erkennt man durch sein weißes Erscheinungsbild. Die Ferritkörner wurden stärker und gleichmäßiger angegriffen, als die martensitischen Stellen. Dies führt zu der bräunlichen Färbung des Martensits bei der Nitalätzung.

4.4.2 Untersuchung mit dem REM

Die beiden REM Aufnahmen (Abbildung 4.32a & b) zeigen den in Abbildung 4.31g markierten Bereich. Man kann auf den REM Aufnahmen gut sehen, dass die Ferrit Körner beim Ätzen stärker angegriffen werden.

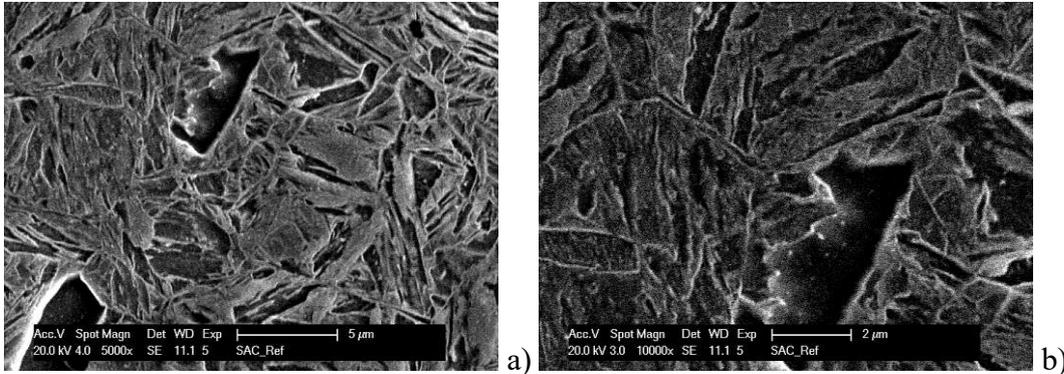


Abbildung 4.32: Vergrößerungen des in Abbildung 4.31g orange eingezeichneten Bereichs. Nitral 2% geätzt (Ätzdauer acht Sekunden)

4.4.3 Untersuchung mit dem TEM

Abbildung 4.33a zeigt das Gefüge von Probe 2W3, links mittels HAADF Detektor Aufnahme, rechts als Hellfeldaufnahme. Die Martensitlatten sind in Abbildung 4.33a gut sichtbar. Abbildung 4.33b zeigt ein voreutektoides Ferritkorn. In dem Korn haben sich Karbidausscheidungen gebildet.

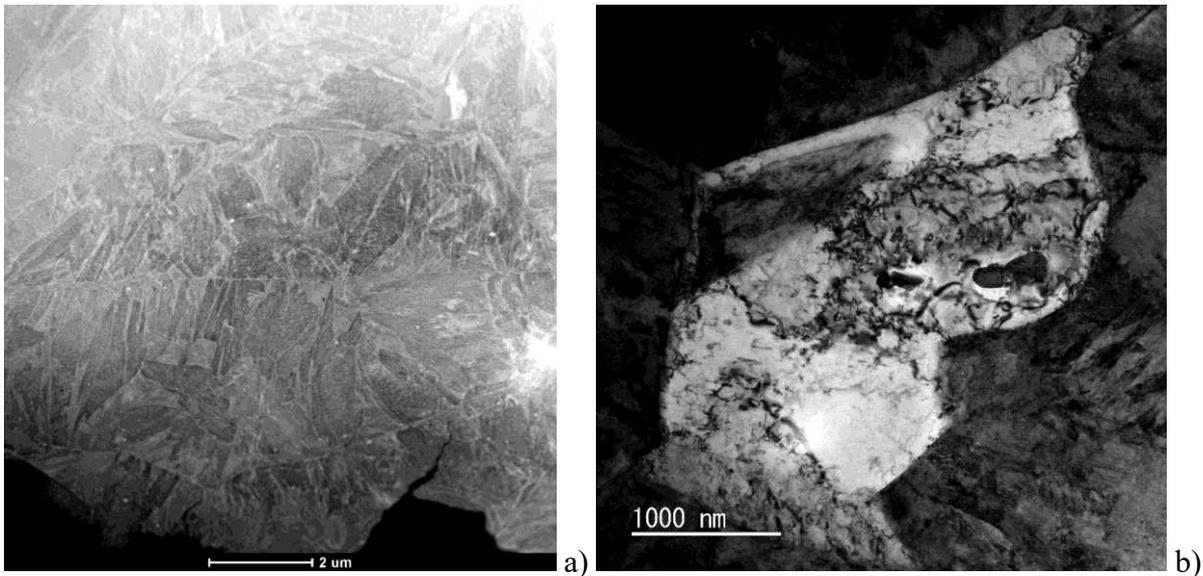


Abbildung 4.33: a) Hellfeldaufnahme von Probe 2W1 b) HAADF Aufnahme von Probe 2W1

Mit Hilfe von Beugungsexperimenten kann die M_3C Struktur (Abbildung 4.34a und b) nachgewiesen werden.

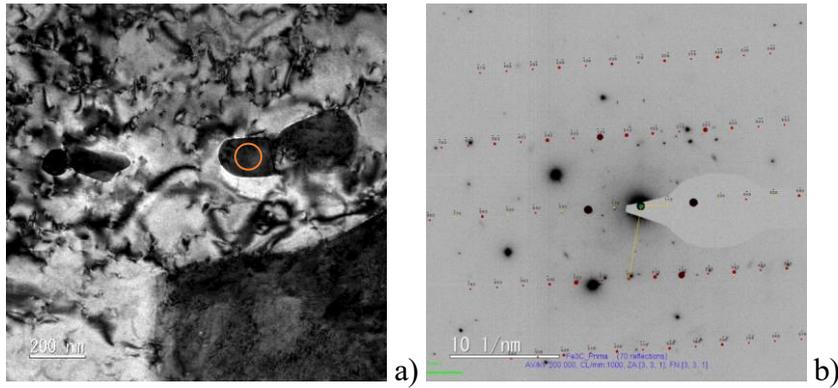


Abbildung 4.34: a), b) Bild einer Zementitausscheidung und dem zugehörigen Beugungsbild. (BF Aufnahme)

Um die Verteilung der Elemente innerhalb einer (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen untersuchen zu können, wurde ein EDX Mapping über den in Abbildung 4.35a markierten Bereich gemacht. Nb, Ti und V liegen in der Ausscheidung gleichverteilt vor. Mo allerdings ist im Randbereich stärker angereichert. Diese Messung passt sehr gut zu dem in der Literatur [15] beschriebenen Effekt, hier wird Mo in das Interface zwischen Ausscheidung und Matrix eingebaut. Das Cr Signal ist im Bereich der Ausscheidung schwächer.

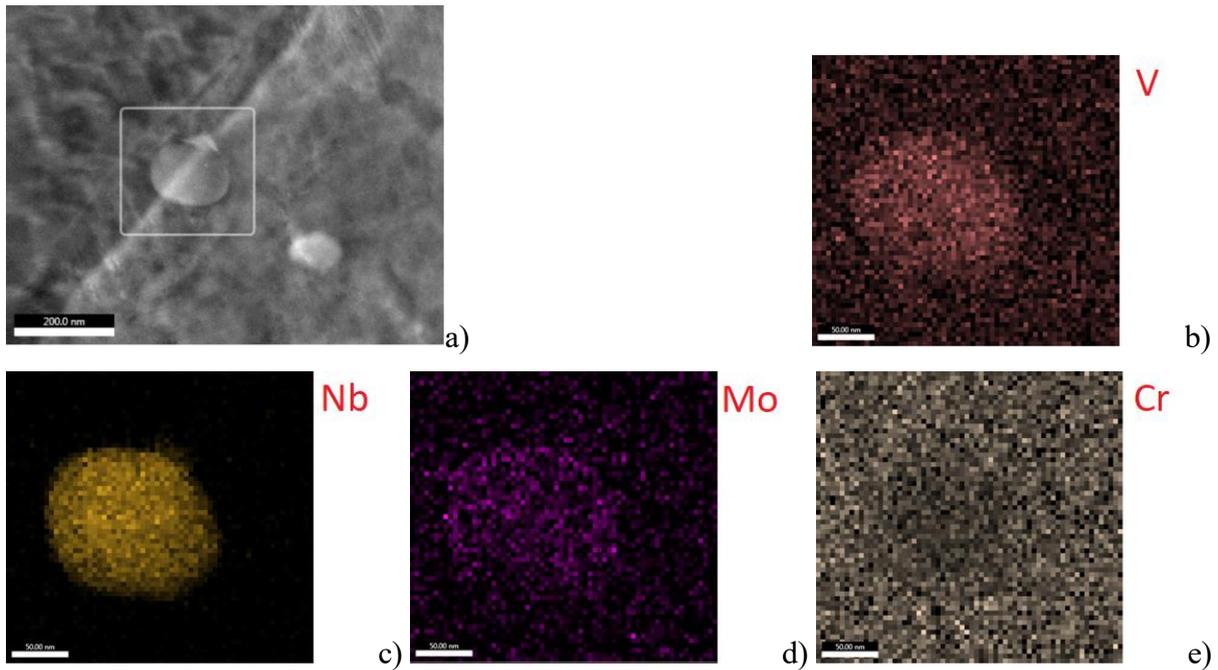


Abbildung 4.35: Mapping über eine (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidung

4.4.3.1 Sekundäre (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen

Die gefundenen sekundären Ausscheidungen welche durch die Wärmebehandlung in Kapitel 2.3 erzeugt worden sind, sind in Abbildung 8.13 zu sehen. Rechts daneben befindet sich die zugehörige Tabelle mit den Messwerten. Eine repräsentative Ausscheidung ist in Abbildung 4.36 gezeigt.

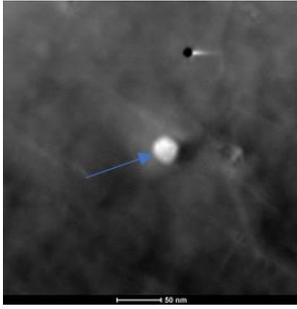


Abbildung 4.36: sekundäre (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidung

4.4.3.2 Ausscheidungsverteilung

Die Ausscheidungsverteilung der sekundären Ausscheidungen wird für Probe 2W3 anhand eines $0,237 \mu\text{m}^3$ Volumens berechnet. Das gewählte Volumen enthält nur drei Ausscheidungen im gesuchten Größenbereich. Die zu den Ausscheidungen gemessenen mittleren Durchmesser sind in Tabelle 4.4 angeführt.

Tabelle 4.4: Werte der gemessene sekundär Ausscheidungen für Probe 2W3

Ausscheidung	mittlerer Durchmesser [nm]
1	21,85
2	12,5
3	20,8

Es ergibt sich ein Volumenanteil von 0,005 vol% für die sekundären (Nb,Ti)(C,N) im gemessenen Volumen. Der Anteil der intermediären Ausscheidungen wird im selben Volumen bestimmt und beträgt 0,08 vol%.

4.4.4 Randbereich

Der Randbereich von Probe 2W3 ist in Abbildung 4.37 gezeigt. Die $50 \mu\text{m}$ breite ferritische Randzone ist im Bild durch die beiden orangen Linien begrenzt.



Abbildung 4.37: Gezeigt ist der Randbereich der mit Nital 2% (acht Sekunden Ätzdauer) geätzten Probe 2W3.

4.4.5 Härteverlauf

Der Mittelwert der in Diagramm 4.5 gezeigten Härtewerte ist 528 HV 5. Die Härtewerte wurden nach der in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Vorgehensweise ermittelt. Je nachdem, ob ein Bereich mit hohem Martensit Anteil oder hohem Ferrit Anteil gemessen wird, fällt das Ergebnis härter oder weicher aus.

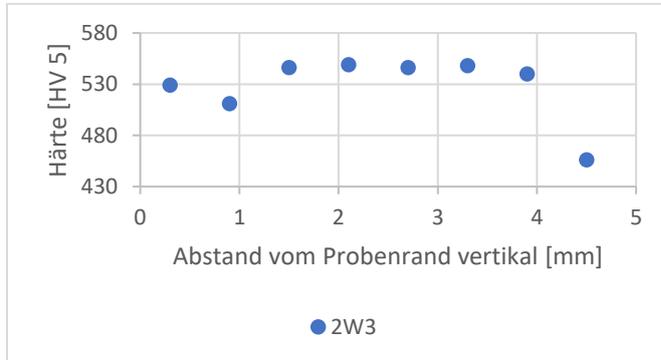


Diagramm 4.5: Härteverläufe vertikal

4.5 Ausgangszustand von Schmelze 4, Probe 4Q2

4.5.1 Lichtmikroskopische Untersuchung

In Abbildung 4.38 und Abbildung 8.5 sind die Positionen 1 und 2 in verschiedenen Vergrößerungen gezeigt. Sowohl in Abbildung 4.38a als auch in Abbildung 8.5a, werden die in b und c vergrößerten Bereiche dargestellt. Die für Probe 4Q2 repräsentativ gewählten Bereiche (Abbildung 4.38d und Abbildung 8.5d) zeigen alle vorkommenden, optisch unterscheidbaren Ausscheidungsarten. Die Ausscheidungen in diesen Bereichen werden in Abbildung 8.4 und Abbildung 8.6 mit einer 1000x Vergrößerung dargestellt.

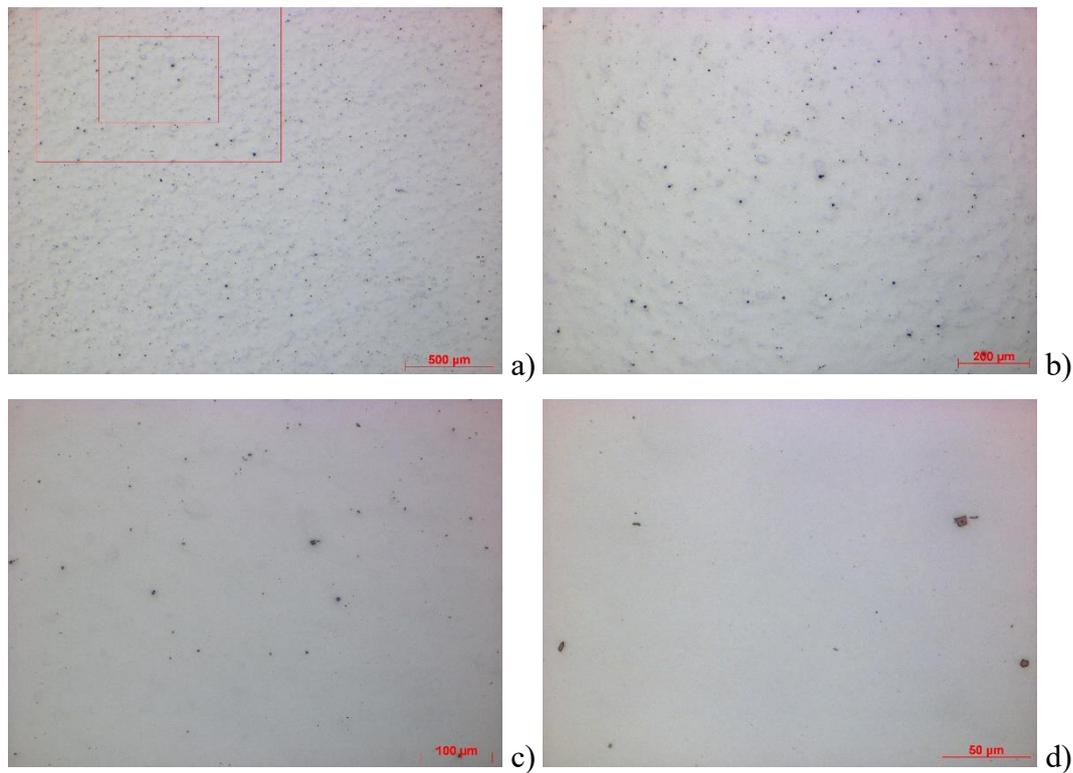


Abbildung 4.38: a) 50x Vergrößerung mit eingezeichnetem Bereich der 100x (äußere Markierung) und 200x Vergrößerung (innere Markierung), b) 100x Vergrößerung, c) 200x Vergrößerung, d) 500x Vergrößerung.

Die chemische Zusammensetzung einiger in Abbildung 8.4 und Abbildung 8.6 gezeigten Ausscheidungen werden im Rasterelektronenmikroskop mittels EDX Detektor untersucht. Die Ausscheidungen unterscheiden sich farblich nur wenig. Durch die geringe farbliche Differenz können die Ausscheidungen mit dem Lichtmikroskop nur hinsichtlich ihrer Form eingeteilt werden. Die Analyse der Ausscheidungen ergibt eine Ausscheidungsanzahl von 294 mm^{-2} und einen Flächenanteil von 0,14 %. Die durchschnittliche Fläche der Ausscheidungen beträgt $4,7 \text{ } \mu\text{m}^2$.

4.5.1.1 Nitalätzungen Probe 4Q2

Um die Stellen mit den nichtmetallischen Ausscheidungen wiederzufinden, wurden mit dem oben angeführten Vickers Härteprüfgerät weitere Eindrücke in der Nähe der Ausscheidungen gemacht. Abbildung 4.39 zeigt Position 1 im geätzten Zustand.

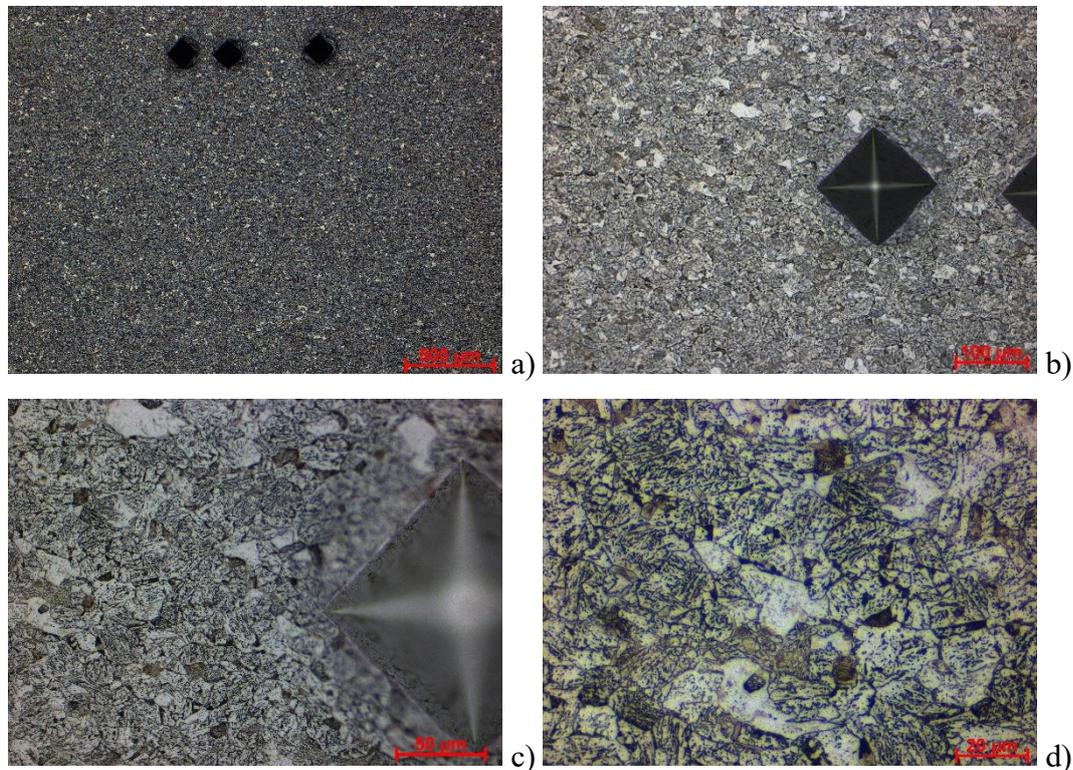


Abbildung 4.39: Ätzung mit einer Nitallösung (5%), bei einer Ätzdauer von sieben Sekunden (Position 1). a): 50x Vergrößerungen, b): 200x Vergrößerung, c): 500x Vergrößerung, d): 1000x Vergrößerungen.

Durch die Nitalätzung kann der schwarz gefärbte Perlit erkannt werden. Die weißen Flächen kennzeichnen Ferrit. Bei den Körnern mit den schwarzen punkt- und strichförmigen Zementiten sowie bei den braunen Flächen handelt es sich um Bainit.

4.5.1.2 Ätzung des Ausgangszustandes von Schmelze 4 nach Beraha I und Klemm I im direkten Vergleich

Die folgenden Aufnahmen zeigen Position 1 auf der Probe 4Q2. Links ist die Aufnahme in der jeweiligen Vergrößerung, geätzt nach Beraha I, rechts nach Klemm I.

Abbildung 4.40e und f zeigen das Gefüge 500x vergrößert. Man kann im nach Beraha I geätzten Bild schwarze Perlite sehen. In den 1000x Vergrößerungen erkennt man weiße ferritische Körner, in denen fein verteilte Zementite gewachsen sind. Ein repräsentatives Korn (F) ist in Abbildung 4.40e markiert. Die Probe besteht zu großen Teilen aus oberem Bainit, es existieren auch Ferritkörner mit fein verteilten Zementiten. Die Ätzung nach Beraha I zeigt keine martensitischen

Stellen. Die nach Klemm I geätzten Bilder zeigen blaue bis grün gefärbte ferritische Bereiche. Die Probe ist leicht überätzt, was an den hellblau bis grünen Bereichen erkennbar ist. Da die orangen Bereiche nicht durch Korngrenzen begrenzt sind liegt die Vermutung nahe, das es sich dabei um Seigerungen handelt.

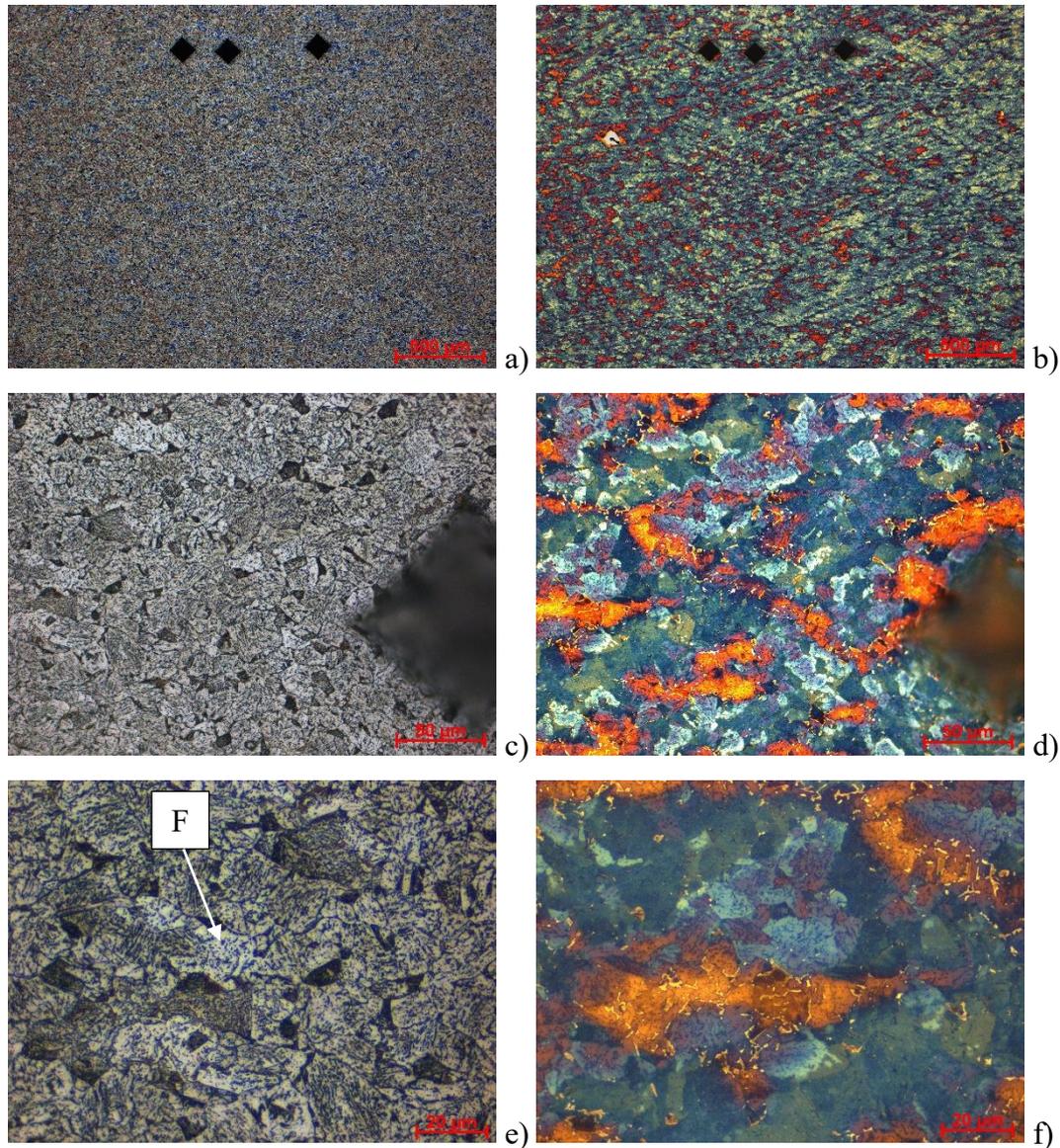


Abbildung 4.40: Die Abbildungen zeigen Position 1 auf Probe 4Q2, links geätzt nach Beraha I (sieben Sekunden Ätzdauer), rechts nach Klemm I (25 Sekunden Ätzdauer). a), b): 50x Vergrößerungen, c), d): 500x Vergrößerungen, e)-f): 1000x Vergrößerungen.

4.5.2 Untersuchung mit dem REM

Die untersuchten (REM-Vorgehensweise siehe Kapitel 2.7) Ausscheidungen sind in Abbildung 4.41 dargestellt.

Die Messwerte der einzelnen Ausscheidungen sind in Tabelle 4.5 gezeigt. Bei den Ausscheidungen Pos1_1, Pos1_2, Pos1_3, Pos1_4, Pos2_1, Pos2_2 und Pos2_3 handelt es sich um (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidung.

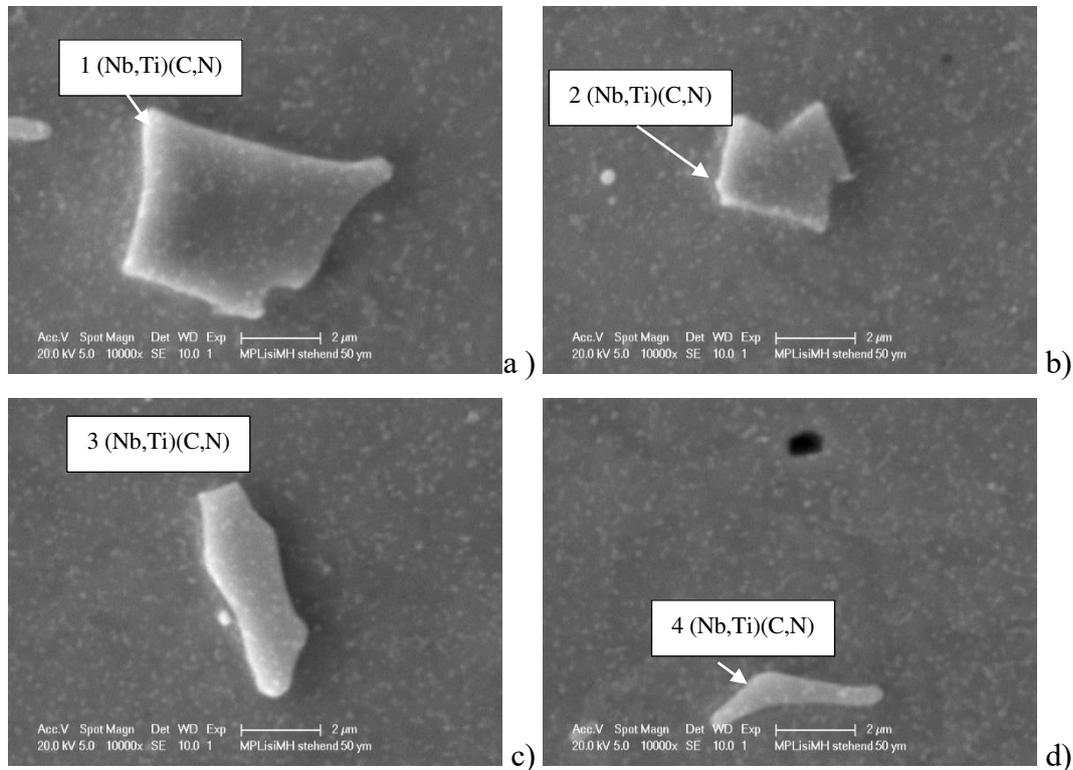


Abbildung 4.41: REM Aufnahmen der Ausscheidungen von Probe 4Q2, Position 1

Tabelle 4.5: EDX Messungen der Ausscheidungen von Probe 4Q2 an den Positionen 1 und 2 in at%.

	Pos 1_1	Pos 1_2	Pos 1_3	Pos 1_4	Pos 2_1	Pos 2_2	Pos 2_3
C	16,84	16,94	23,67	23,14	28,9	18,84	24,01
N	13,24	4,97	0	0	0	0	0
O	2,19	3,31	7,66	1,46	4,26	0	7,44
Al	0	0	0	0	0	0	0,19
Si	0,53	0,75	0,49	0,78	0,4	0,82	0,73
P	0	0	0	0	0	0	0,77
Nb	15,92	15,18	37,17	23,07	30,06	12,98	20,2
Mo	1,08	1,27	1,96	1,46	1,96	1,05	1,81
Ti	27,72	20,98	8,44	8,27	10,57	5,5	7,28
V	0,4	0	0,55	0,44	0,51	0,36	0,51
Cr	0,61	0,5	0,66	0,48	0,42	0,74	0,74
Mn	0,58	0,47	0,6	0,52	0,29	0,65	0,77
Fe	25,39	35,64	18,79	40,37	22,61	59,06	35,56

Abbildung 4.42 zeigt REM Aufnahmen der mit Nital 5% geätzten Probe 4Q2 bei Position 1. Man kann voreutektoiden Ferrit (F) und Perlite (P) sehen. Weiters kann man bainische Bereiche mit fein verteilten Zementiten (B) erkennen.

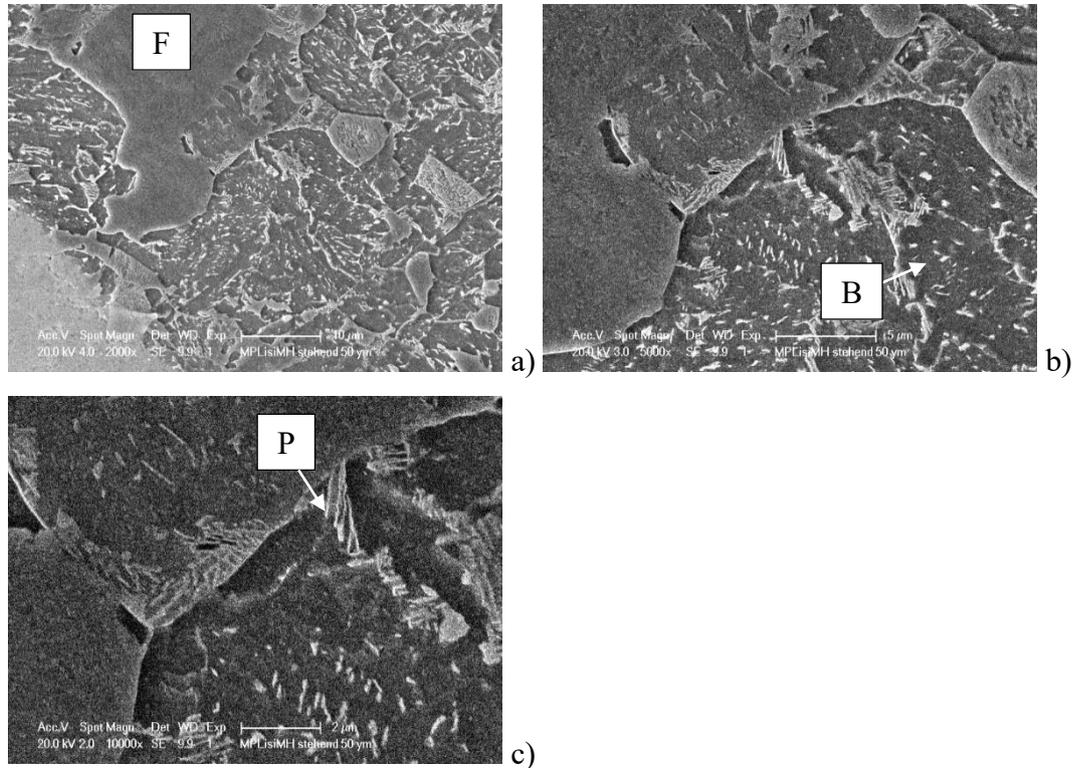


Abbildung 4.42: REM Aufnahme des mit Nital 5% geätzten Gefüges von Probe 4Q2 bei Position1.

4.5.3 Untersuchung mit dem TEM

In der untersuchten TEM Probe von Schmelze 4 können sehr charakteristische Perlite gefunden werden (Abbildung 4.43a). Im oberen Teil des Bildes kann man Anlasskarbide sehen (Pfeil). Auf der gesamten Probe sind Perlite zu sehen. In Abbildung 4.44a ist eine vergrößerte Version des in Abbildung 4.43a gezeigten Perlits zu sehen. Abbildung 4.44b zeigt das zugehörige Beugungsbild der markierten Lamelle und weist Zementit nach. Abbildung 4.44c zeigt ein TiN.

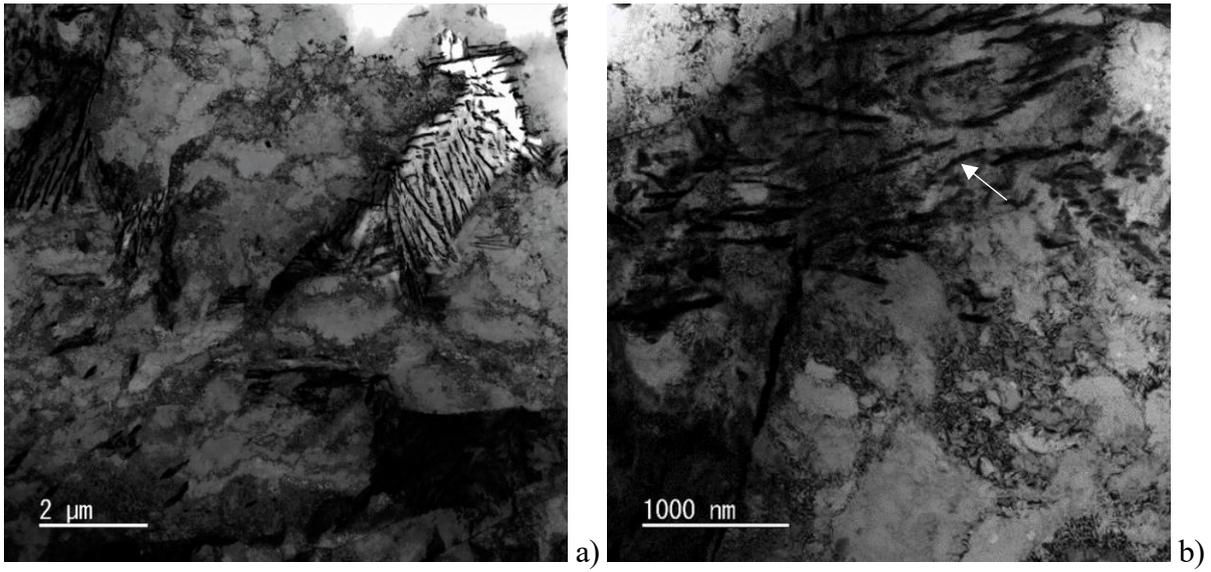


Abbildung 4.43: a): TEM Übersichtsaufnahme von Probe 4Q2 b): Versetzungsnetzwerke, Anlasskarbide

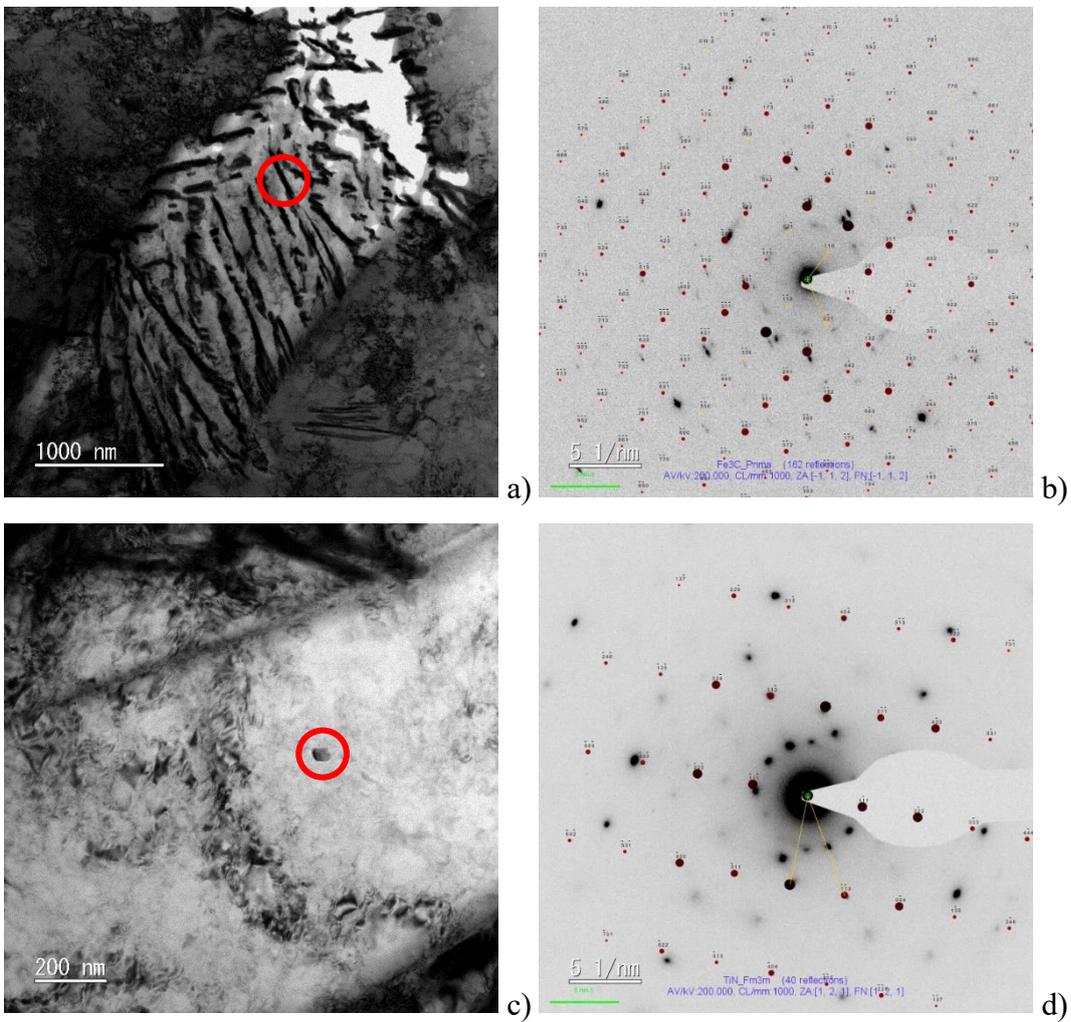
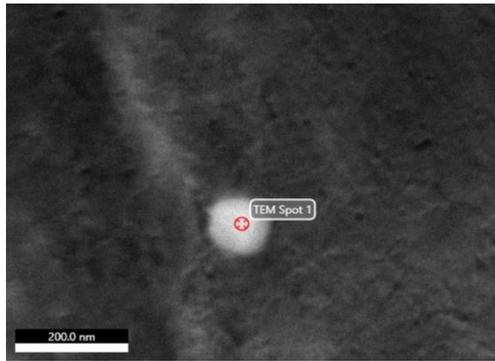


Abbildung 4.44: a), b): Zementitlamelle im Perlit mit Beugungsbild, c), d): TiN Ausscheidung mit Beugungsbild

In Abbildung 4.45 ist eine (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidung und die zugehörigen Messwerte zu sehen.



Element	Gewicht%	Atom%
C K	3.92	14.79
N K	5.18	16.76
SiK	0.50	0.80
TiK	11.90	11.25
V K	0.35	0.31
CrK	0.38	0.33
MnK	0.24	0.20
FeK	54.97	44.58
NbK	21.25	10.36
MoK	1.30	0.61

a) b)

Abbildung 4.45: EDX Messung einer (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidung

Da bei der Untersuchung von Probe 4Q2 kein EDX Mapping durchgeführt wurde, wird für die Berechnung des Flächenanteils der intermediären Ausscheidungen eine TEM Hellfeldaufnahme mit einer Fläche von $9,08\mu\text{m}^2$ verwendet. Der Flächenanteil der intermediären Ausscheidungen beträgt 0,18 %

4.5.4 Randbereich

Der entkohlte Randbereich von Probe 4Q2 ist ungefähr $150\mu\text{m}$ breit (Abbildung 4.46a). Wie in Abbildung 4.46b gut zu sehen ist, tritt wenig Perlit auf und die Körner sind größer als im Inneren der Probe.

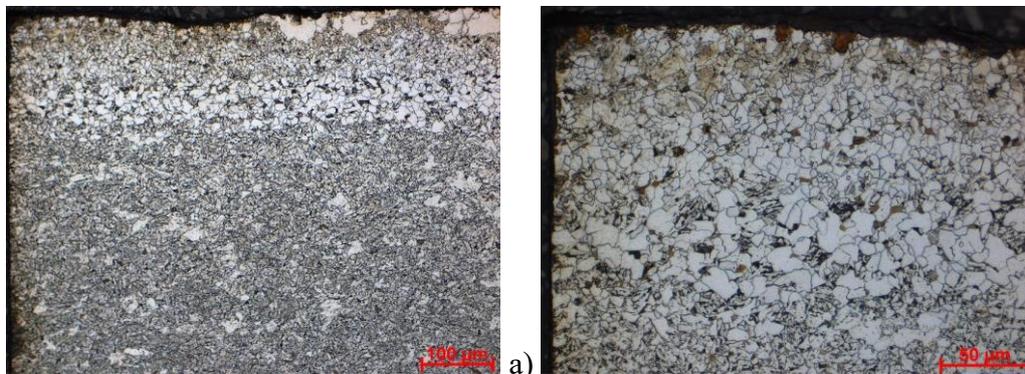
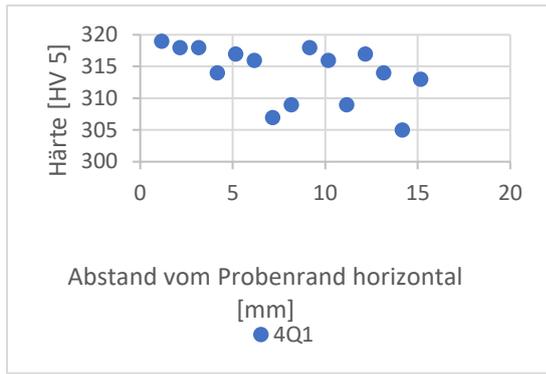


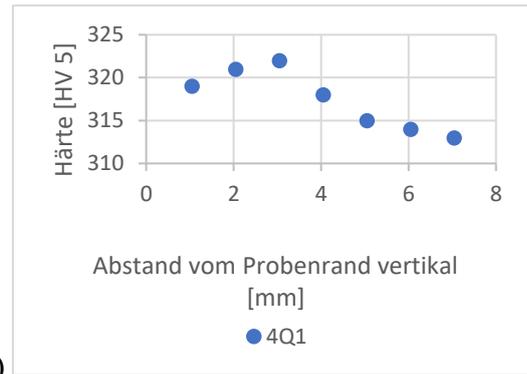
Abbildung 4.46: Mit Nital 5% geätzter Randbereich von Probe 4Q2 (Ätzdauer sieben Sekunden), a): 200x Vergrößerung, b): 500x Vergrößerung

4.5.5 Härteverlauf

Der Mittelwert der in Diagramm 4.6a und b dargestellten Härtewerte ist 315 HV 5. Die Härtewerte wurden nach der in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Vorgehensweise ermittelt.



a)



b)

Diagramm 4.6: Härteverläufe horizontal und vertikal

4.6 Schmelze 4 Wärmebehandlung 1

4.6.1 Lichtmikroskopische Untersuchung von Probe 4W1

Abbildung 4.47 zeigt Positionen 1 auf Probe 4W1 in verschiedenen Vergrößerungen.

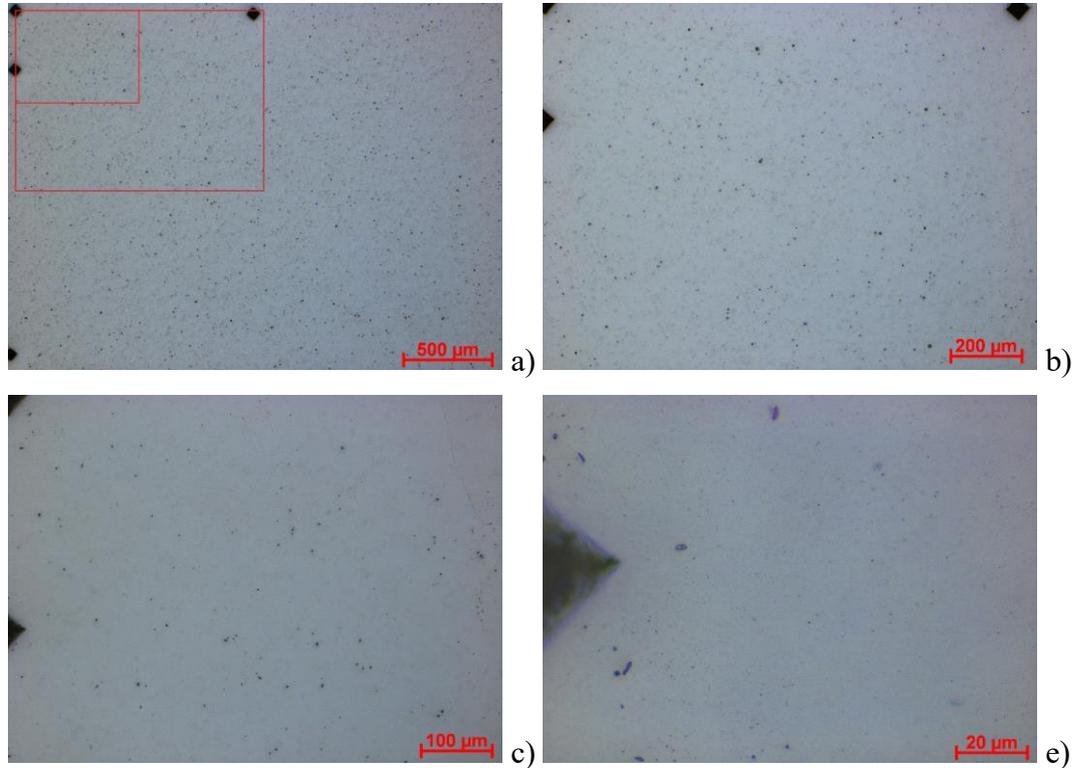


Abbildung 4.47: a) 50x Vergrößerung mit eingezeichnetem Bereich der 100x (äußere Markierung) und 200x Vergrößerung (innere Markierung), b) 100x Vergrößerung, c) 200x Vergrößerung, d) 1000x Vergrößerung

Es können keine Primärausscheidungen anhand ihrer Form und Farbe unterschieden werden. Die Analyse der Ausscheidungen ergibt eine Ausscheidungsanzahl von 381 mm^{-2} und einen Flächenanteil von 0,11 %. Die durchschnittliche Fläche der Ausscheidungen beträgt 3 µm^2 .

4.6.1.1 Nitalätzung im direkten Vergleich zur Ätzung nach Klemm I

Abbildung 4.48a-h zeigt Position 1 auf Probe 4W1 links im Nital-geätzten Zustand und rechts geätzt nach Klemm I. Letztere gestaltet sich problematisch, da die Probe immer zuerst am äußeren Rand angegriffen wird. Aus diesem Grund wird die Ätzung so ausgeführt, dass der untersuchte Bereich (Position 1) optimal geätzt ist. Man kann diesen Umstand in Abbildung 4.40b nachvollziehen.

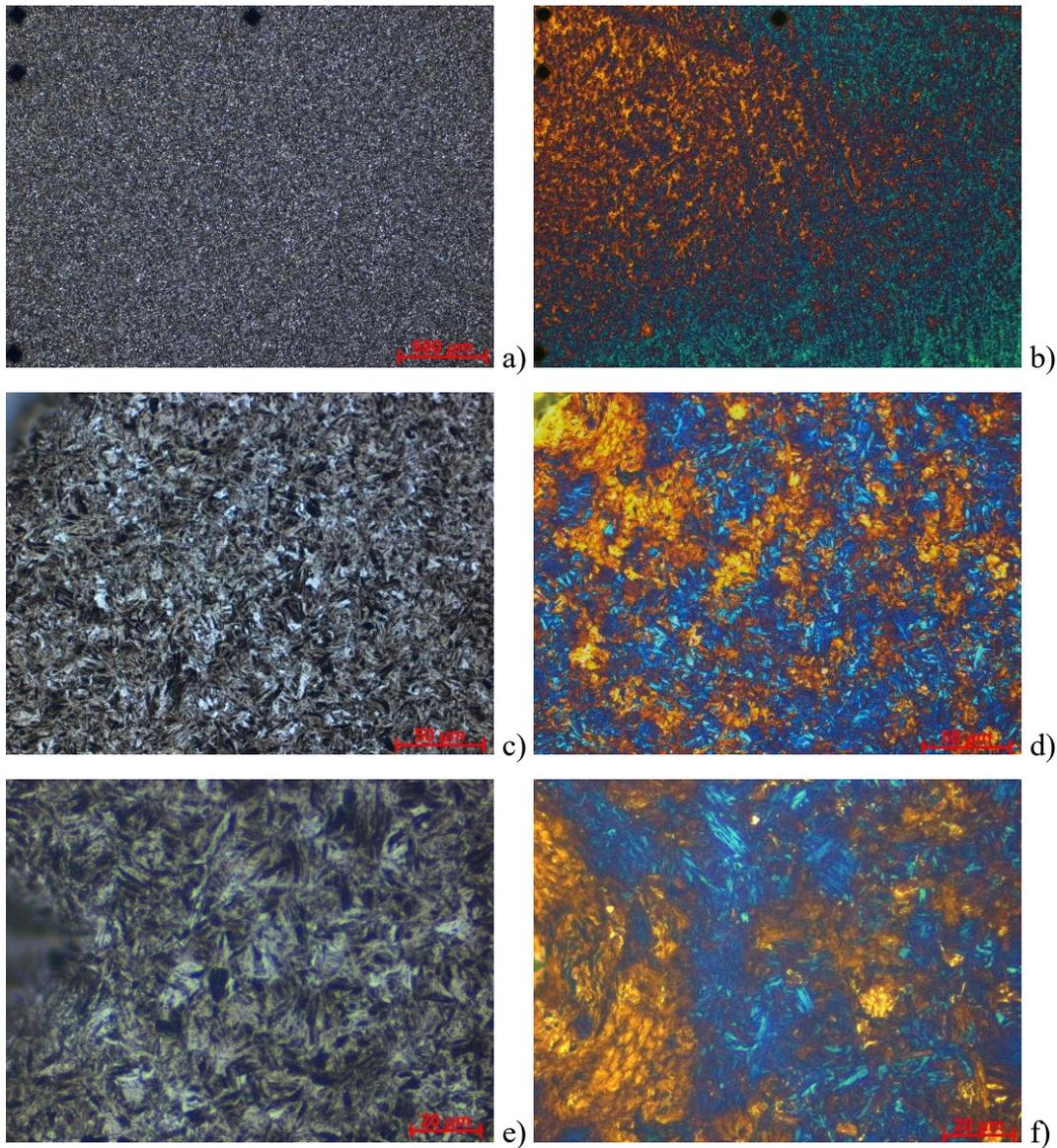


Abbildung 4.48: Die Abbildungen zeigen Position 1 auf Probe 4W1, links geätzt mit Nital 2% (acht Sekunden Ätzdauer), rechts nach Klemm I (30Sekunden Ätzdauer). a), b): 50x Vergrößerungen, c), d): 500x Vergrößerungen, e), f): 1000x Vergrößerungen

Das hier untersuchte Gefüge besteht nahezu ausschließlich aus Martensit, was man an der nadeligen Struktur gut erkennen kann. Die Probe zeigt ein schlechtes Ätzverhalten bei der Klemm I Ätzung. Im Äußeren Bereich läuft die Ätzung deutlich schneller ab als im Inneren. Dies hat zur Folge, dass diese Bereiche schon etwas überätzt sind. Es kann leider keine Erklärung für das schlechte Ätzverhalten gefunden werden. Da die orangen Bereiche nicht von Korngrenzen begrenzt sind, liegt die Vermutung nahe, dass es sich um Seigerungen handelt.

4.6.2 Untersuchung mit dem TEM

Abbildung 4.49a und b zeigen das Gefüge von Probe 4W1 mittels Hellfeldaufnahme (a) und aufgenommen mit dem HAADF Detektor (b). Die Martensitlatten sind deutlich sichtbar. In den Martensitlatten sind sehr feine Zementite erkennbar.

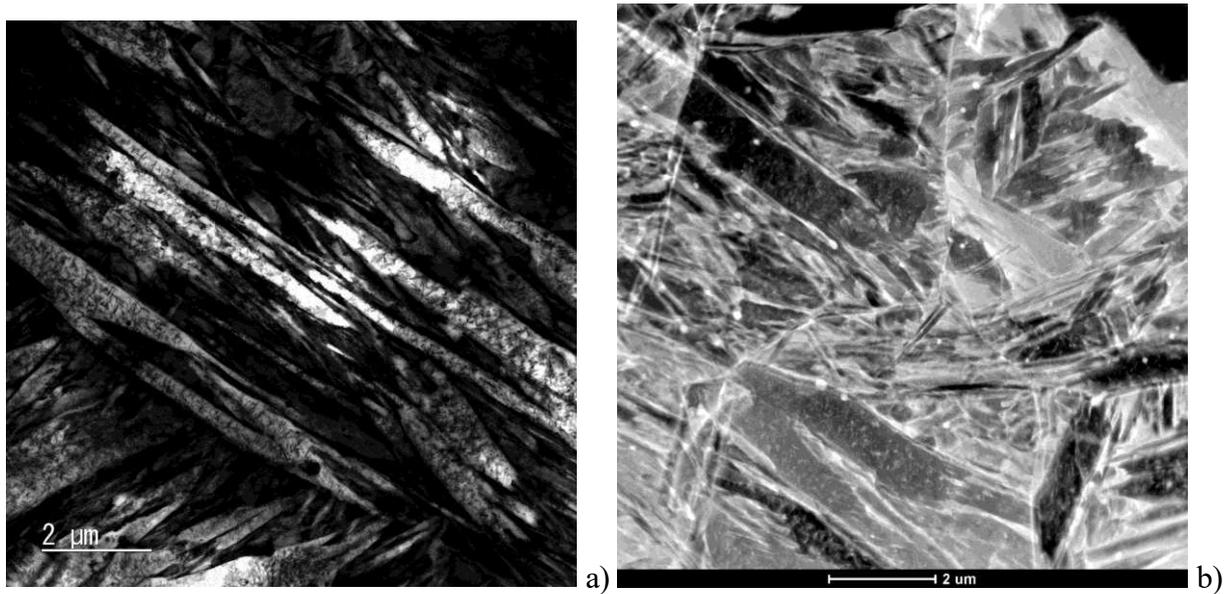


Abbildung 4.49: a) Hellfeldaufnahme von Probe 4W1 b) HAADF Aufnahme von Probe 4W1

Abbildung 4.50a weist eine sehr dünne Stelle auf, an der nur die Zementite einer ehemaligen Martensitlamelle den Ätzangriff beim Elektropolieren überlebt haben. Der orange markierte Bereich wird in Abbildung 4.50b vergrößert dargestellt. Die Aufnahme wurde mit dem HRTEM (high resolution TEM) Modus erzeugt. Ein zugehöriges Beugungsbild ist im Anhang (Abbildung 8.18) zu finden. Die Auswertung des Beugungsbildes bestätigt, dass es sich bei den untersuchten Ausscheidungen um Zementite handelt.

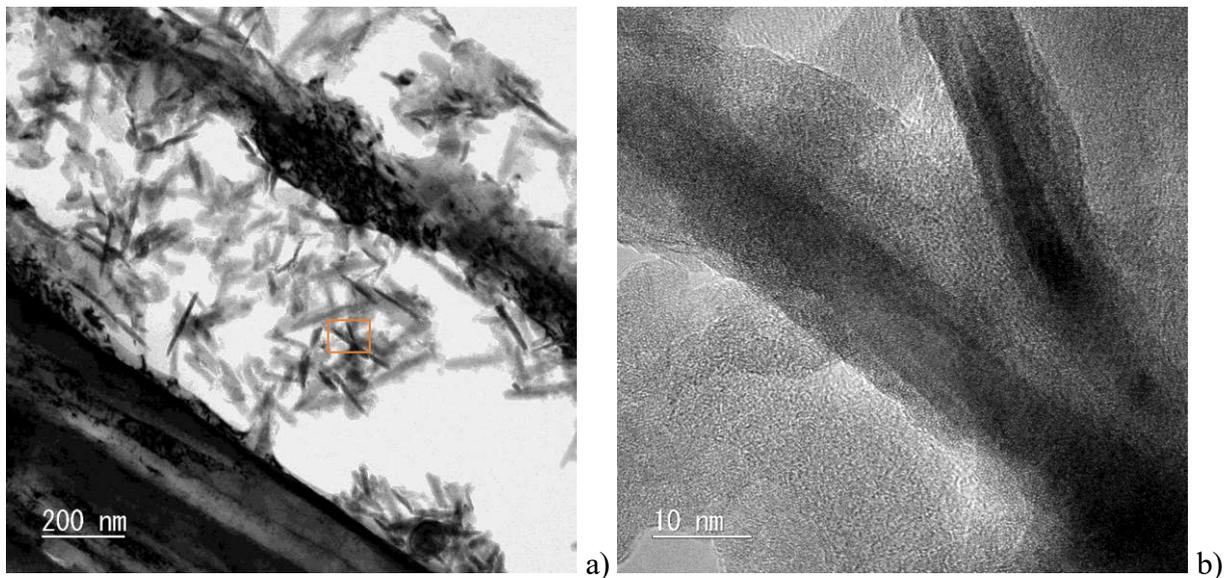


Abbildung 4.50: a) Hellefeldaufnahme der Zementite in einer Martensitlamelle. b) Vergrößerung der in a) markierten Zementite.

Bei der Untersuchung einer Zusammenlagerung mehrerer Ausscheidungen (Abbildung 4.51) konnte eine Ausscheidung mit hohem Mo-Gehalt gefunden werden. Bei den anderen beiden Ausscheidungen handelt es sich um $(\text{Nb,Ti})(\text{C,N})$.

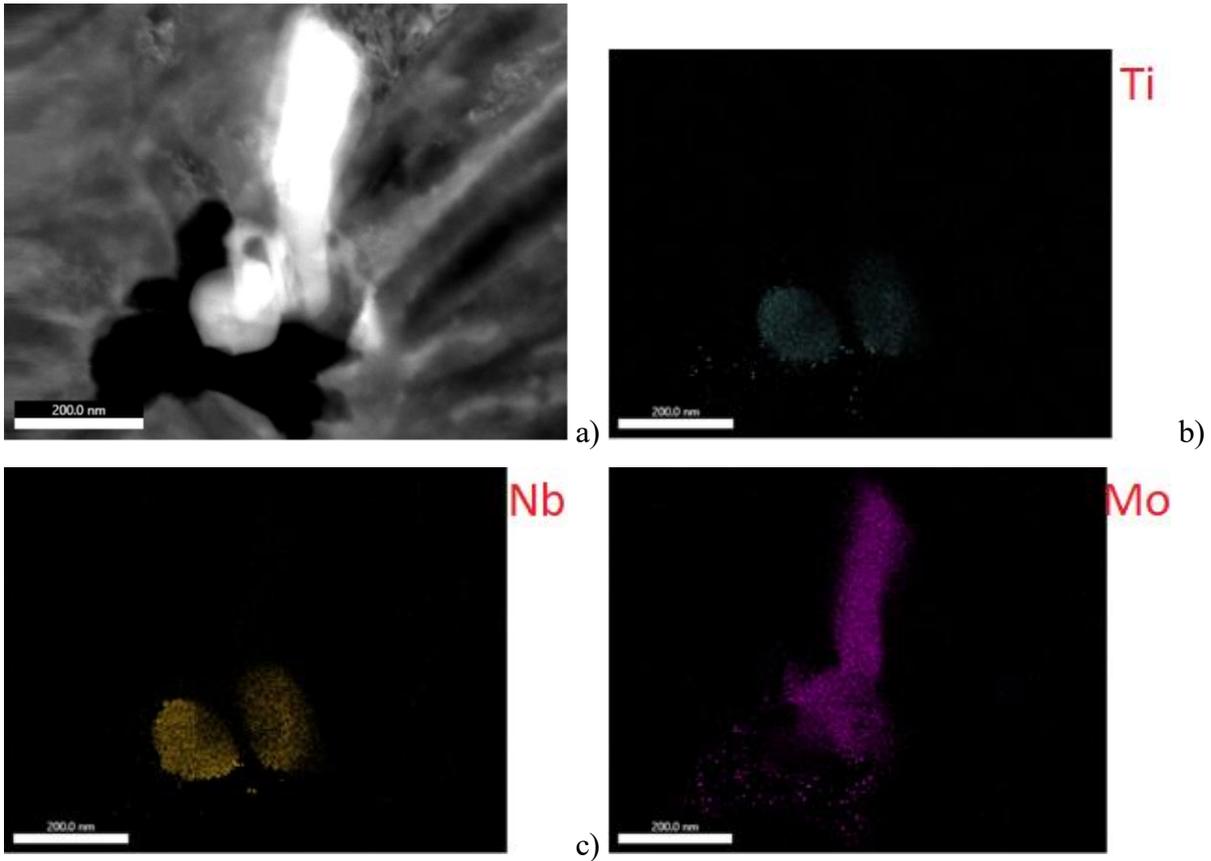


Abbildung 4.51: Zusammenlagerung einer Mo Ausscheidung mit zwei (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen.

4.6.2.1 Sekundäre (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen

Simulativ wurde mit Matcalc ermittelt, wie groß die Nb und Ti reicheren (Nb,Ti)(C,N) bei Wärmebehandlung 3 werden müssten (vergleiche mit Kapitel 3.2 und Diagramm 3.6), Die meisten Ausscheidungen sollen bei Wärmebehandlung 1 demnach einen Durchmesser von ungefähr 20 nm haben. In diesem Größenbereich wurden mit dem TEM (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen in Probe 4W1 vereinzelt, im Falle des Vorkommens aber mit mehreren Partikeln im entsprechenden Bereich, gefunden. Diese sind in Abbildung 8.16 zu sehen. Rechts daneben befindet sich jeweils die zugehörige Tabelle mit den Messwerten der Anteile der Elemente in wt% und at%. Ein exemplarisches Beispiel wird in Abbildung 4.52 gezeigt.

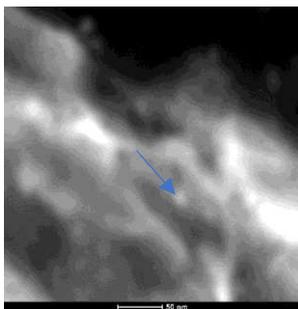


Abbildung 4.52: sekundäre (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidung

4.6.2.2 Ausscheidungsverteilung Probe 4W1

Die Ausscheidungsverteilung der sekundären Ausscheidungen wird für Probe 4W1 anhand von sechs $0,174 \mu\text{m}^3$ Volumen berechnet. Fünf der gemessenen Volumen beinhalten keine (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen. Eines beinhaltet sechs Ausscheidungen. Die gemessenen mittleren Durchmesser können Tabelle 4.6 entnommen werden. Die gemessenen Volumina zeigen, dass die Ausscheidungen also sehr inhomogen verteilt vorliegen.

Tabelle 4.6: Werte der gemessene sekundären Ausscheidungen der Probe 2W3

Ausscheidung	mittlerer Durchmesser [nm]
1	21,43
2	23,57
3	17,31
4	20,43
5	24
6	22,86

Der Volumenanteil der sekundären (Nb,Ti)(C,N) am gemessenen Gesamtvolumen ($1,044 \mu\text{m}^3$), beläuft sich auf 0,003 %. Der Flächenanteil der intermediären (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen wird mit Hilfe von zwei Flächenscans bestimmt. Die Gesamtfläche der beiden Scans beträgt $6,91 \mu\text{m}^2$. Der Flächenanteil wird anhand sieben gefundener Ausscheidungen berechnet und beträgt 1,01 %.

4.6.3 Randbereich

Der Randbereich von Probe 4W1 ist in Abbildung 4.53 gezeigt. Es kann kein entkohlter Randbereich erkannt werden.

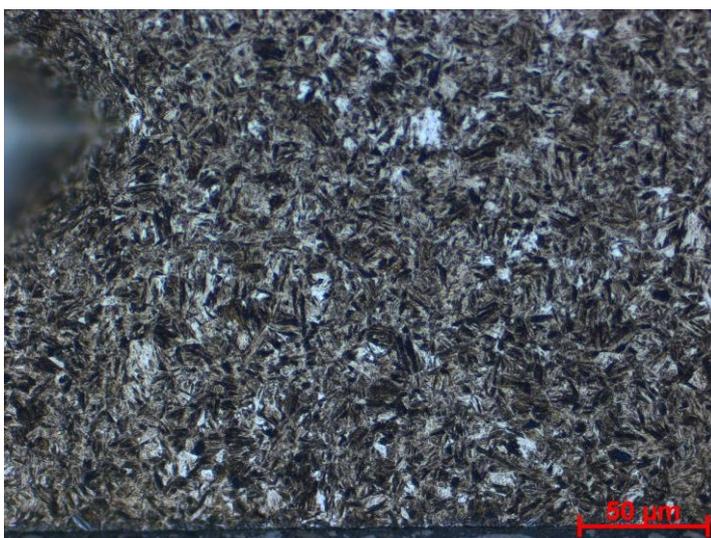


Abbildung 4.53: Gezeigt ist der Randbereich der mit Nital 5% (sieben Sekunden Ätzdauer) geätzten Probe 4W1.

4.6.4 Härteverlauf

Der Mittelwert der in Diagramm 4.7 gezeigten Härtewerte ist 507 HV 5. Die Härtewerte wurden nach der in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Vorgehensweise ermittelt.

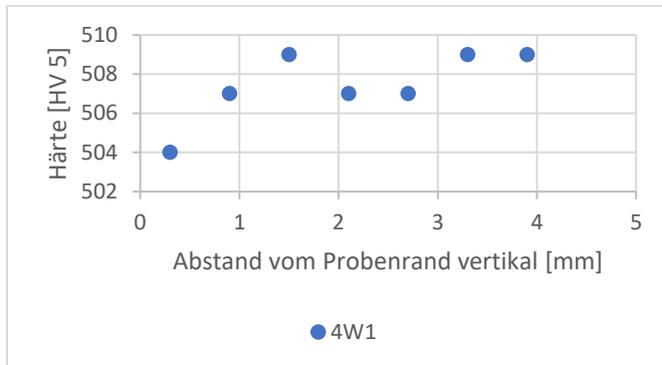


Diagramm 4.7: Härteverläufe vertikal

4.7 Schmelze 4 Wärmebehandlung 2

4.7.1 Lichtmikroskopische Untersuchung

Abbildung 4.54 zeigt die Positionen 1 auf Probe 4W2 in verschiedenen Vergrößerungen. Die Ausscheidungen können nicht anhand Form und Farbe erkannt werden.

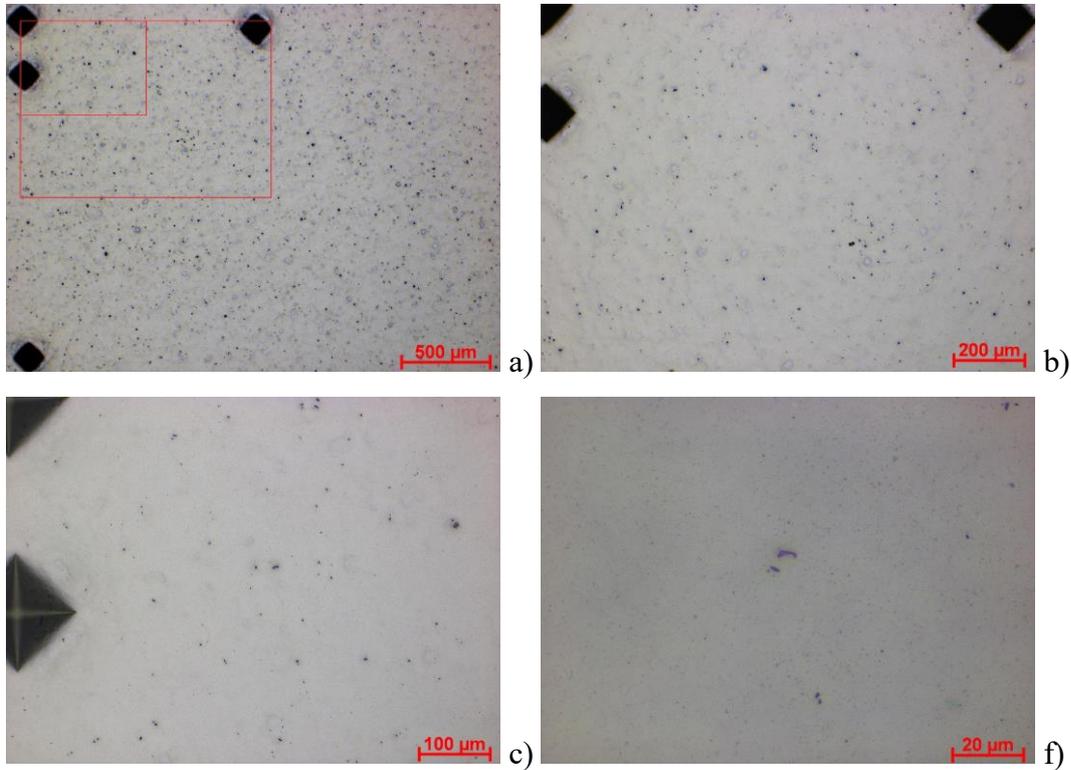


Abbildung 4.54: 50x Vergrößerung mit eingezeichnetem Bereich der 100x (äußere Markierung) und 200x Vergrößerung (innere Markierung), b) 100x Vergrößerung, c) 200x Vergrößerung, d) 1000x Vergrößerungen

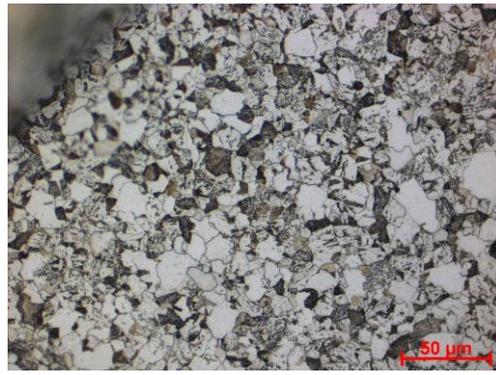
Die Analyse der Ausscheidungen ergibt eine Ausscheidungsanzahl von 238 mm^{-2} und einen Flächenanteil von 0,06 %. Die durchschnittliche Fläche der Ausscheidungen beträgt $2,7 \text{ µm}^2$.

4.7.1.1 Nitalätzung

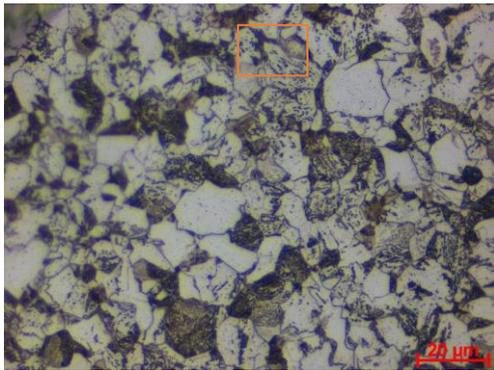
Probe 4W2 hat nach Wärmebehandlung 2 ein ferritisch – perlitisches – bainitisches Gefüge. Die Nital geätzte Probe wird in Abbildung 4.55 gezeigt. Kleine schwer erkennbare braune Bereiche auf der Probe deuten auf unteren Bainit hin.



a)



b)



c)

Abbildung 4.55: Ätzung mit einer Nitallösung (2%), bei einer Dauer von acht Sekunden (Position 1). a) 50x Vergrößerung, b) 500x Vergrößerung, c) 1000x Vergrößerung

4.7.1.2 Ätzung nach Beraha I im direkten Vergleich zur Ätzung nach Klemm I Probe 2W2

Abbildung 4.24 zeigt Position 1 auf Probe 4W2 links im nach Beraha I geätztem Zustand und rechts geätzt nach Klemm I. Hier werden wegen dem höheren Kontrast, die nach Beraha I geätzten Bilder, den nach Klemm I geätzten Bildern gegenübergestellt.

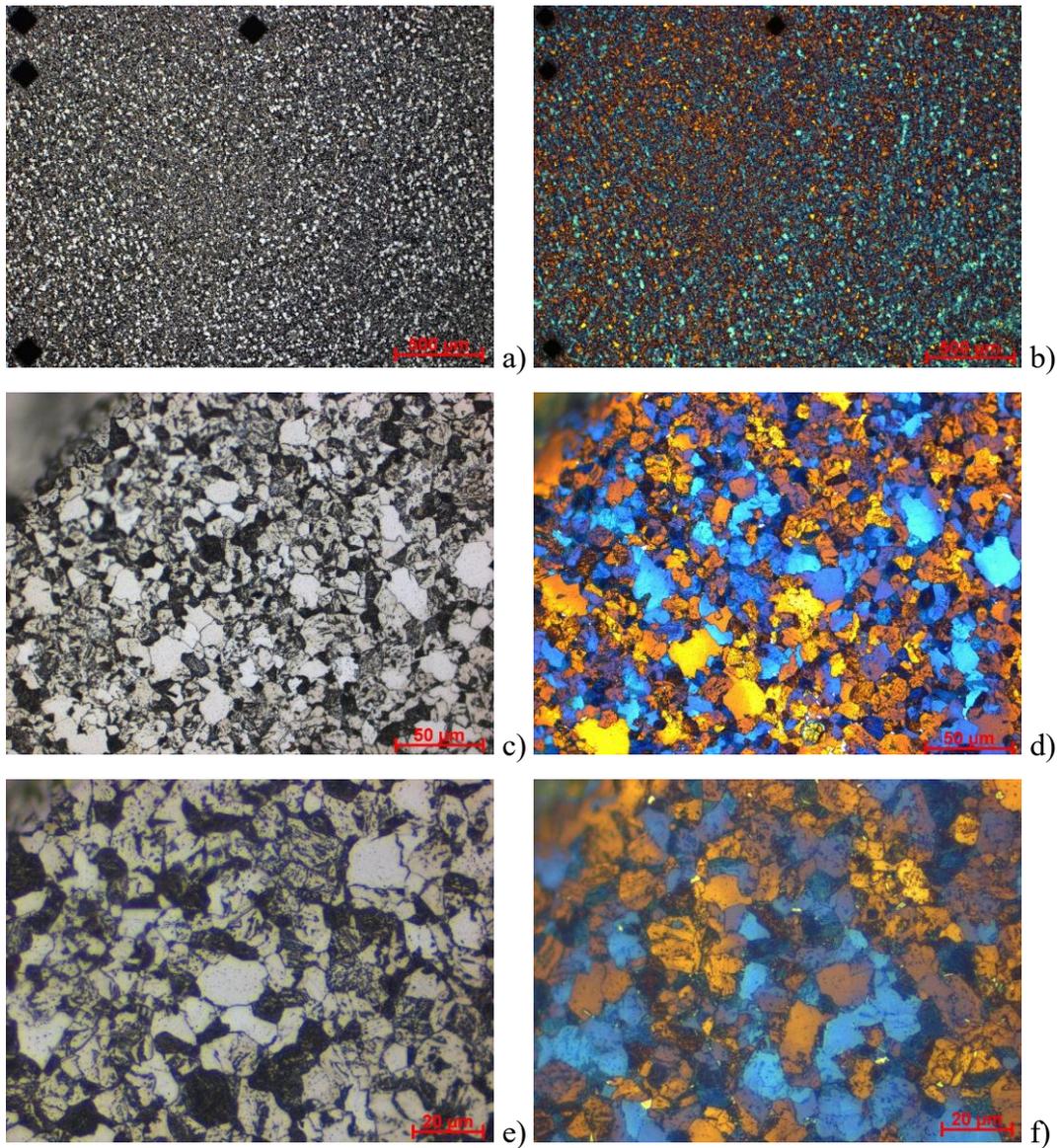


Abbildung 4.56: Die Abbildungen zeigen Position 1 auf Probe 4W2, links geätzt mit Nital 2% (acht Sekunden Ätzdauer), rechts nach Klemm I (21 Sekunden Ätzdauer). a), b): 50x Vergrößerungen, c), d): 500x Vergrößerungen, e), f): 1000x Vergrößerungen

Bei dieser Probe lassen sich die Bilder der Klemm I Ätzung nur schwer interpretieren, da sich die gelb – orangen gefärbten Bereiche auf einzelne gut abgegrenzte Körner beschranken. Es kann sich hier um Seigerungen handeln, jedoch auch um anders orientierte Ferritkörner. Die Ätzung nach Beraha I zeigt keine martensitischen Bereiche.

4.7.2 Untersuchung mit dem REM

Der in Abbildung 4.57a mit dem REM untersuchte Bereich ist in Abbildung 4.55c orange eingezeichnet. In diesem Bereich wurden zwei markante Stellen vergrößert. Der in Abbildung 4.57b dargestellte Bereich, zeigt den in Abbildung 4.57a orange markierten Bereich. Auf beiden Abbildungen lässt sich feinstreifiger Perlit erkennen. Es treten Ferritkörner ohne sichtbare und solche mit vereinzelt Zementiten auf.

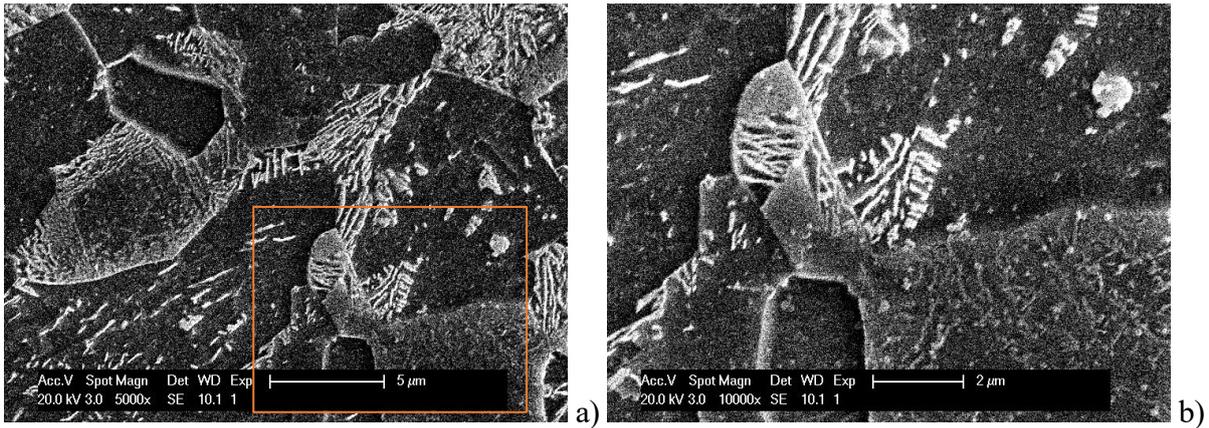


Abbildung 4.57: Rem Aufnahmen von der Nital 2% geätzten Probe 2W2 (Position 1). a) 5000x Vergrößerung, b) 10000x Vergrößerung

Sehr vereinzelt wird in den Bildern von Probe 4W2 auch unterer Bainit gefunden. In Abbildung 4.58a ist ein bainitischer Bereich markiert. Dieser ist in Abbildung 4.58b als REM Aufnahme vergrößert dargestellt. Man kann neben dem bainitischen Bereich (B) auch noch Ferrit (F) und Perlit (P) sehen.

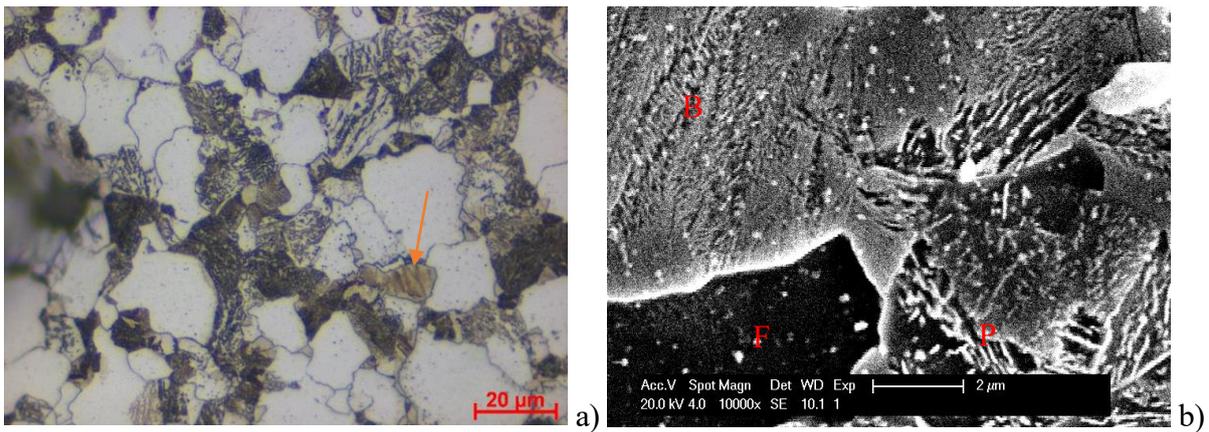


Abbildung 4.58: a) Lichtmikroskop Aufnahme der mit Nital 2% (Ätzdauer acht Sekunden) geätzten Probe 4W2 bei Position 2. b) REM Aufnahme von bainitischem Korn.

4.7.3 Untersuchung mit dem TEM

Wie schon auf den Lichtmikroskop Bildern erkennbar, gibt es perlitische Körner und Ferritkörner mit vereinzelt Zementitausscheidungen. Abbildung 4.59a zeigt einen Bereich mit weniger Zementiten. Versetzungsnetzwerke sind gut sichtbar. Abbildung 4.59b zeigt Körner mit hohem Zementitanteil.

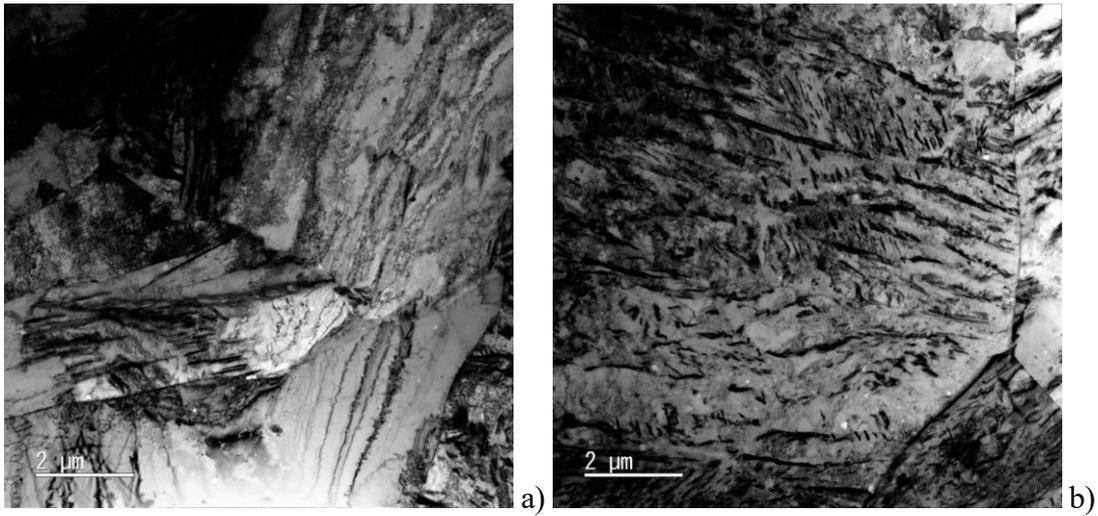


Abbildung 4.59: HAADF Gefügeaufnahmen von Probe 4W2 mit dem TEM.

Mit Hilfe von Beugungsexperimenten können Zementit (Abbildung 4.60a, b), TiN Ausscheidungen (Abbildung 4.60c, d) und MnS (Abbildung 4.60e, f) nachgewiesen werden.

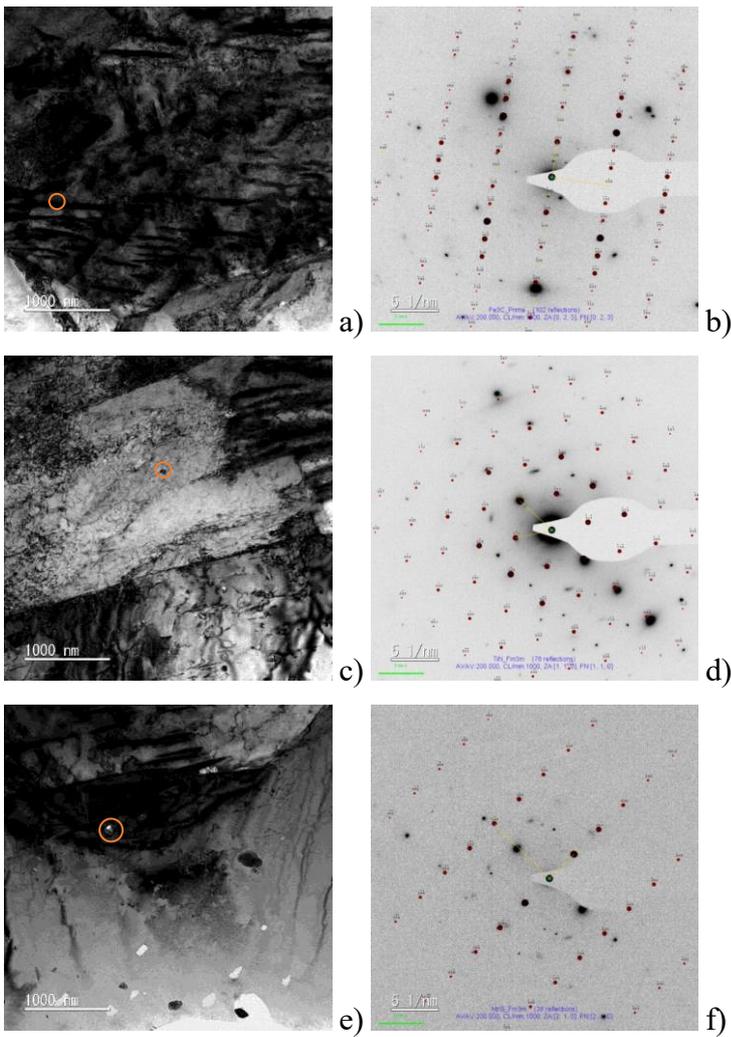


Abbildung 4.60: a) & b) BF Bild einer Zementitausscheidung und zugehöriges Beugungsbild, c) & d) BF Bild einer TiN Ausscheidung und zugehöriges Beugungsbild, e) & f) DF Bild einer MnS Ausscheidung und zugehöriges Beugungsbild

4.7.3.1 Verteilung der intermediären Ausscheidungen

Der Flächenanteil der intermediären (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen wird bei Probe 4W2 mit Hilfe eines EDX Flächenscans, mit einer Fläche von $10,6 \mu\text{m}^2$, ausgewertet. Die (Nb,Ti)(C,N) haben einen Anteil von 0,386 % an der gesamt gemessenen Fläche.

4.7.4 Randbereich

Der Randbereich von Probe 4W2 ist in Abbildung 4.61 dargestellt. Die $120 \mu\text{m}$ breite Randzone ist im Bild mit einer orangen Linie begrenzt.

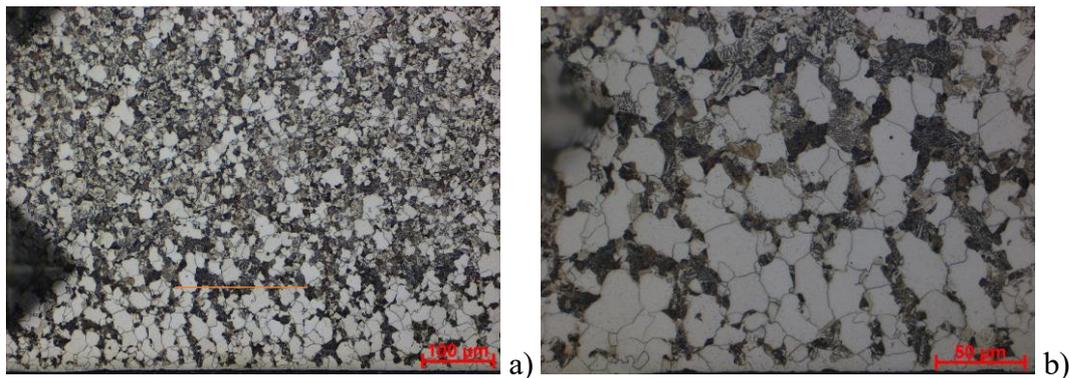


Abbildung 4.61: Randbereich der mit Nital 2% (acht Sekunden Ätzdauer) geätzten Probe 2W2. a) 200x Vergrößerung, b) 500x Vergrößerung

4.7.5 Härteverlauf

Der Mittelwert der in Diagramm 4.8 gezeigten Härtewerte ist 253 HV 5. An den Rändern der Probe kann ein Abfallen der Härte beobachtet werden. Die Härtewerte wurden nach der in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Vorgehensweise ermittelt.

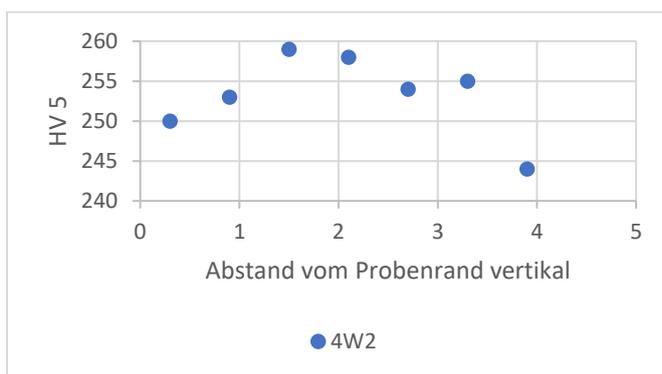


Diagramm 4.8: Härteverläufe vertikal

4.8 Schmelze 4 Wärmebehandlung 3

4.8.1 Lichtmikroskopische Untersuchung

Abbildung 4.62 zeigt die Positionen 1 auf Probe 4W3 in verschiedenen Vergrößerungen. Es können keine Ausscheidungen anhand Form und Farbe erkannt werden.

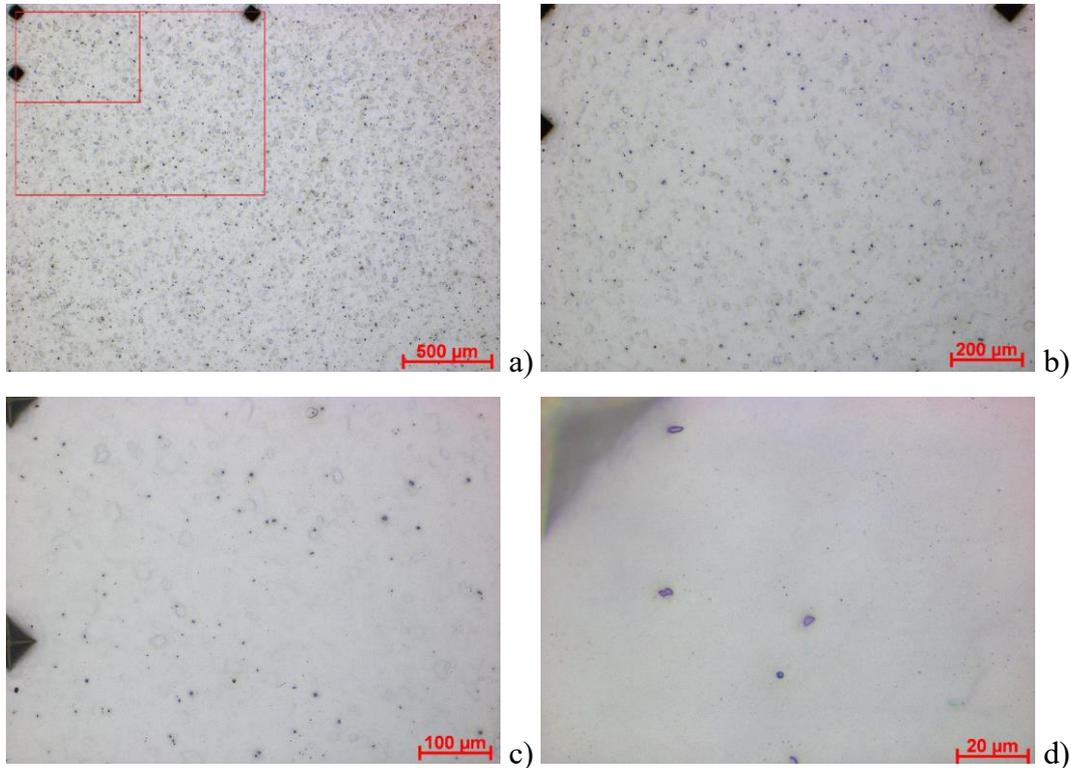


Abbildung 4.62: a) 50x Vergrößerung mit eingezeichnetem Bereich der 100x (äußere Markierung) und 200x Vergrößerung (innere Markierung), b) 100x Vergrößerung, c) 200x Vergrößerung, d) 1000x Vergrößerung

Die Analyse der Ausscheidungen ergibt eine Ausscheidungsanzahl von 341 mm^{-2} und einen Flächenanteil von 0,11 %. Die durchschnittliche Fläche der Ausscheidungen beträgt $3,3 \text{ µm}^2$.

4.8.1.1 Nitalätzung im direkten Vergleich zur Ätzung nach Klemm I Probe 2W3

Abbildung 4.63a-f zeigt Position 1 auf Probe 2W3 links im Nital geätztem Zustand und rechts geätzt nach Klemm I.

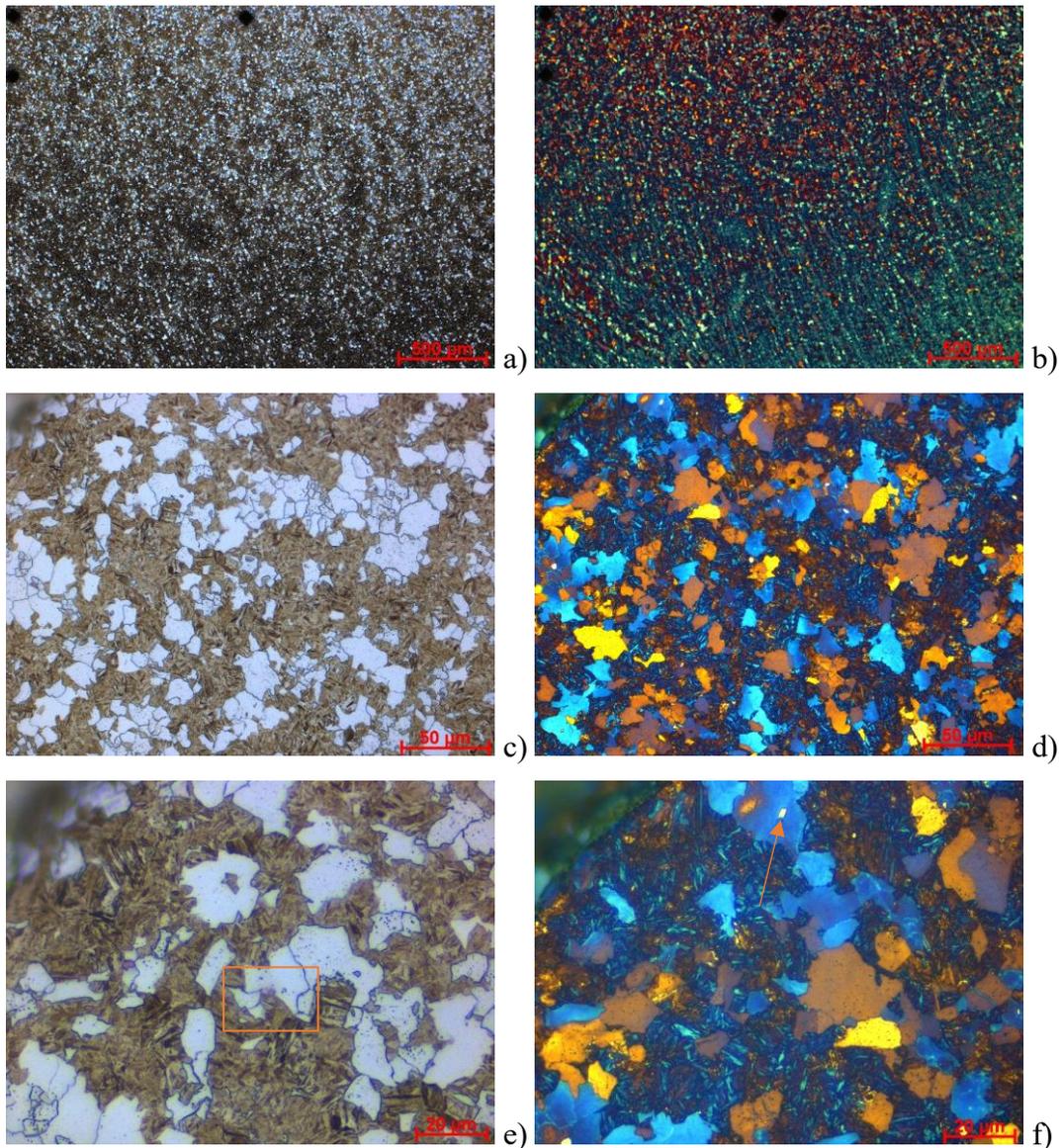


Abbildung 4.63: Die Abbildungen zeigen Position 1 auf Probe 4W1, links geätzt mit Nital 2% (acht Sekunden Ätzdauer), rechts nach Klemm I (23 Sekunden Ätzdauer). a), b): 50x Vergrößerungen, c), d): 500x Vergrößerungen, e), f): 1000x Vergrößerungen

Das untersuchte Gefüge besteht zu großen Teilen aus Martensit, was man an der nadeligen Struktur gut erkennen kann. Auf der 1000x Vergrößerung (Abbildung 4.63f) kann man weißen Zementit erkennen (Pfeil). In der Nital-geätzten Probe sind Ferritkörner gut erkennbar (weiße Färbung). Bei dieser Probe lassen sich die Bilder der Klemm I Ätzung nur schwer interpretieren, da sich die gelb – orangen gefärbten Bereiche auf einzelne gut abgegrenzte Körner beschränken. Es kann sich hier um Seigerungen handeln, jedoch auch um anders orientierte Ferritkörner.

4.8.2 Untersuchung mit dem REM

Die beiden REM Aufnahmen (Abbildung 4.64a & b) zeigen den in Abbildung 4.63e markierten Bereich. Man kann gut sehen, dass das Ätzmittel Nital den Ferrit stärker angreift. Es können auch bei 10000x Vergrößerung keine Perlite gefunden werden.

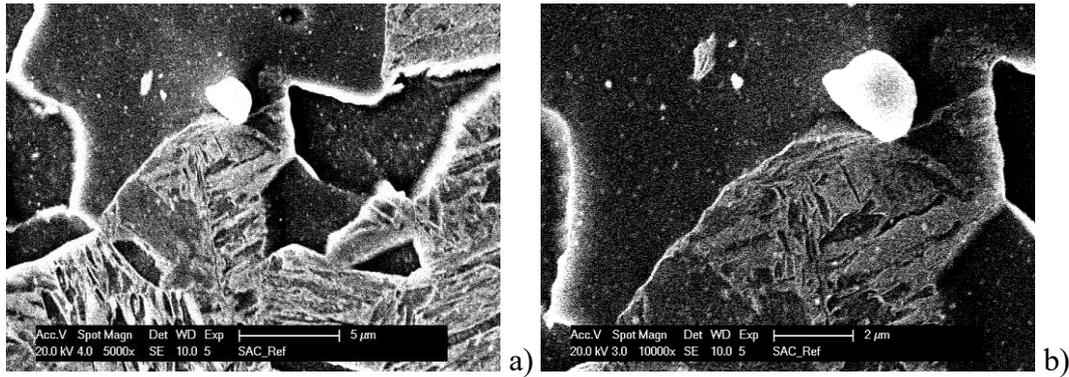


Abbildung 4.64: Vergrößerungen des in Abbildung 4.31g orange eingezeichneten Bereichs. Nital 2% geätzt, Ätzdauer acht Sekunden

4.8.3 Untersuchung der Probe 4W3 mit dem TEM

Abbildung 4.65a zeigt das Gefüge von Probe 4W3, links mittels HAADF Detektor Aufnahme, rechts als Hellfeldaufnahme. Die Martensitlatten sind in Abbildung 4.65a gut sichtbar. Abbildung 4.65b zeigt ein voreutektoides Ferritkorn.

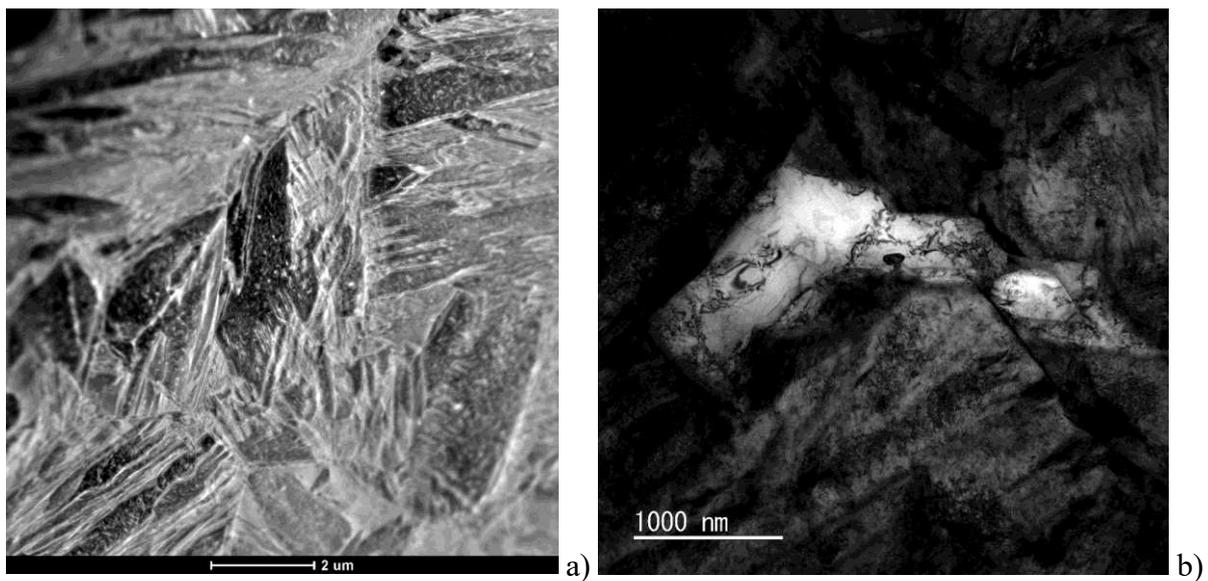


Abbildung 4.65: a) Hellfeldaufnahme von Probe 2W1. b) HAADF Aufnahme von Probe 2W1.

Mit Hilfe von Beugungsexperimenten kann die M_3C -Zementit Struktur und die fcc-NbC Struktur nachgewiesen werden. Die beiden gemessenen Ausscheidungen und ihr zugehöriges Beugungsbild sieht man in Abbildung 4.66. Sehr feine Karbidausscheidungen, wie man sie in Abbildung 4.66a sehen kann, treten in derart feiner und nadeliger Form nur in den Martensitlatten auf.

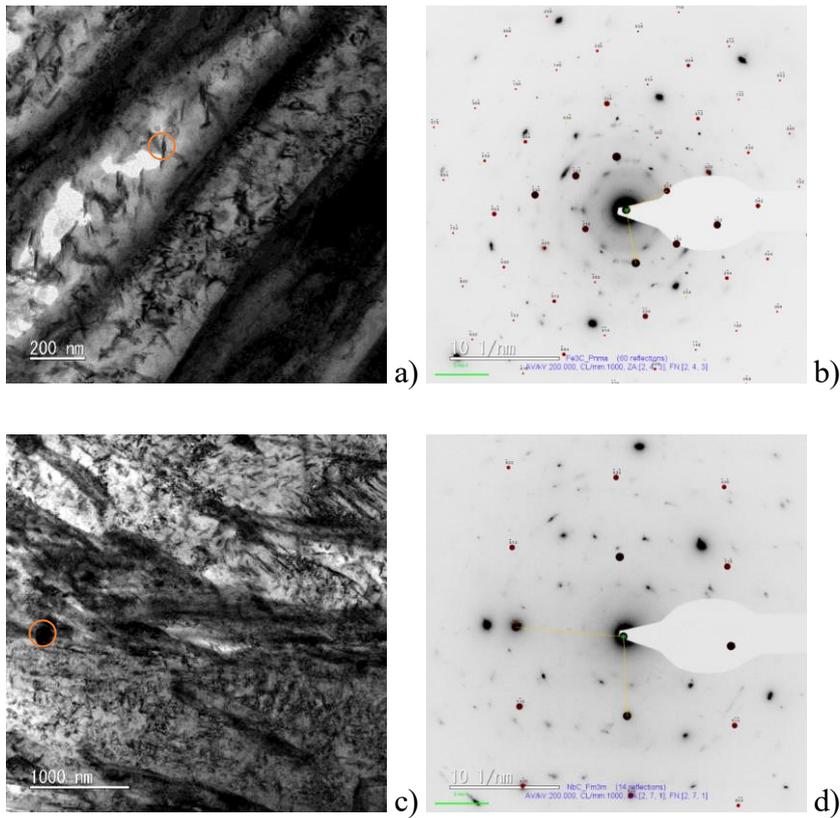


Abbildung 4.66: a) & b) Bild einer Zementitausscheidung und zugehöriges Beugungsbild, c) & d) Bild einer NbC Ausscheidung und zugehöriges Beugungsbild

4.8.3.1 Sekundäre (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen

Die MatCalc-Simulation (siehe Kapitel 3) ergibt eine Größenverteilung der Ausscheidungen (Diagramm 3.6) für Wärmebehandlung 3 um etwa 20 nm Durchmesser. Entsprechende (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen wurden in Probe 4W3 auch gefunden. Die gefundenen Ausscheidungen sind in Abbildung 8.17 zu sehen. Rechts daneben befinden sich die zugehörigen Tabellen mit den Messwerten der Anteile der Elemente in den Ausscheidungen in at% und wt%. Ein Beispiel ist in Abbildung 4.67 zu sehen.

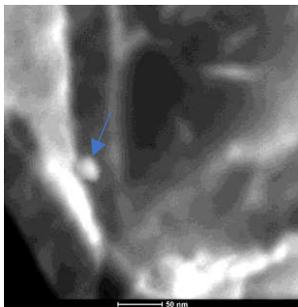


Abbildung 4.67: sekundäre (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidung

4.8.3.2 Ausscheidungsverteilung Probe 4W3

Die Ausscheidungsverteilung der sekundären Ausscheidungen wird für Probe 4W3 anhand zweier Volumen berechnet. Das Gesamtvolumen beläuft sich auf $0,06 \mu\text{m}^3$. Eines der gemessenen Volumen beinhaltet keine $(\text{Nb,Ti})(\text{C,N})$ Ausscheidungen. Das Zweite beinhaltet 3 Ausscheidungen im gesuchten Größenbereich. Die mittleren Durchmesser können Tabelle 4.7 entnommen werden. Die zwei gemessenen Volumina zeigen, dass die Ausscheidungen ziemlich inhomogen vorliegen.

Table 4.7: Werte der gemessene sekundären Ausscheidungen für Probe 4W3

Ausscheidung	mittlerer Durchmesser [nm]
1	20,14
2	18,96
3	23,7

Da in den beiden gemessenen Volumina keine Ausscheidungen mit einem Durchmesser größer 25 nm sind, wird für die Berechnung des Flächenanteils der intermediären Ausscheidungen eine TEM Hellfeldaufnahme mit einer Fläche von $9,74 \mu\text{m}^2$ verwendet. Der Flächenanteil der intermediären Ausscheidungen beträgt 0,46 %

4.8.4 Randbereich

Der Randbereich von Probe 4W3 ist in Abbildung 4.68 gezeigt. Die Randzone ist $40 \mu\text{m}$ breit und im Bild mit einer orangen Linie abgegrenzt. Es zeigt sich eine begünstigte Bildung von Ferrit.

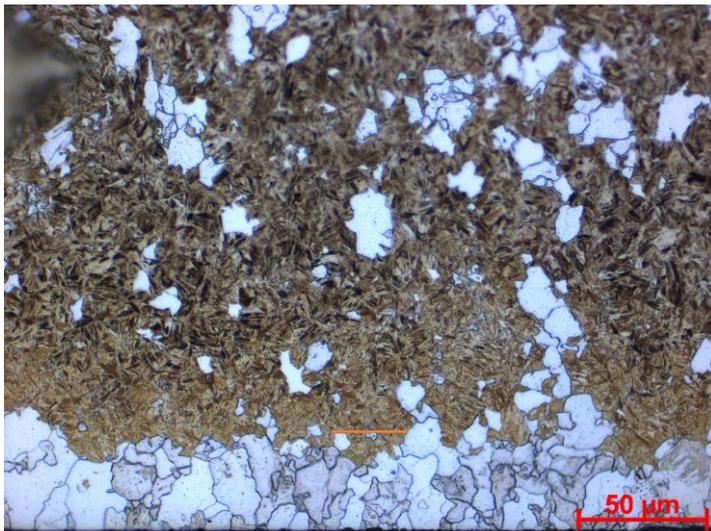


Abbildung 4.68: Gezeigt ist der Randbereich der mit Nital 2% (acht Sekunden Ätzdauer) geätzten Probe 4W3.

4.8.5 Härteverlauf

Der Mittelwert der in Diagramm 4.9 gezeigten Härtewerte ist 391 HV 5. Die Härtewerte variieren bei dieser Probe stark. Je nachdem ob ein Bereich mit hohem Martensit Anteil oder hohem Ferrit Anteil gemessen wird, fällt das Ergebnis härter oder weicher aus.

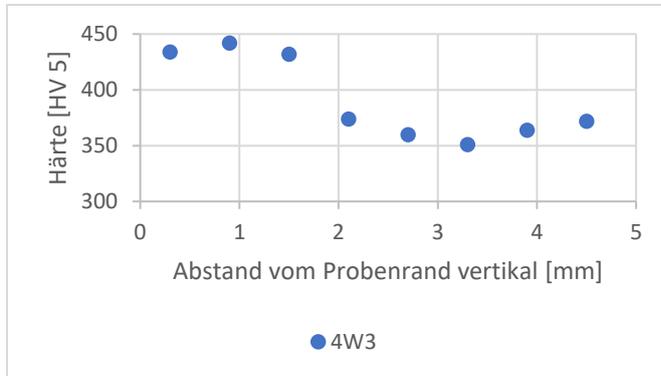


Diagramm 4.9: Härteverläufe vertikal

5 Vergleichende Diskussion der auftretenden Phasen und Mikrostrukturen

5.1 Ausscheidungen

Einige der von MatCalc prognostizierten Gleichgewichtsausscheidungen (siehe Diagramm 3.1, Diagramm 3.3) können in den beiden Schmelzen nicht gefunden werden. Der Grund dafür ist vermutlich, dass bei der Simulation der Gleichgewichtszustand, welcher sich nach langer Zeit im System einstellt, beurteilt wird. Da die Schmelzen während den Wärmebehandlungen nur begrenzte Zeiten auf den jeweiligen Temperaturen gehalten werden, können sich nicht alle berechneten Ausscheidungen bilden.

Gefunden werden $(\text{Nb,Ti})(\text{C,N})$ in verschiedenen Größenbereichen und mit verschiedenen Gehalten an Legierungselementen, inklusive einer relevanten Mo-Löslichkeit. Die $(\text{Nb,Ti})(\text{C,N})$ lassen sich in Karbonitride mit hohem Nb und hohem Ti Gehalt einteilen. Karbonitride mit hohem V Anteilen konnten nicht gefunden werden. Eine signifikante Zunahme des Flächenanteils der $(\text{Nb,Ti})(\text{C,N})$ gegenüber primären TiN kann nach den Wärmebehandlungen nachgewiesen werden und auch neu gebildete sekundäre $(\text{Nb,Ti})(\text{C,N})$ Ausscheidungen können gefunden, qualifiziert, und quantifiziert werden. Mo wird vorwiegend in $(\text{Nb,Ti})(\text{C,N})$ nachgewiesen, bis auf eine Ausnahme einer Mo-reichen Ausscheidung.

Zementitausscheidungen werden in unterschiedlichen Größen, Formen und Ausprägungen sowohl mit Beugung, als auch mit EDX Messungen nachgewiesen. Sie treten lamellenförmig im Perlit auf. Sehr feine nadelige Zementite werden in Martensitlatten nachgewiesen. „Untypisch“ runde und ovale Zementite, welche sich bei einer noch längeren Haltezeit zu M7C3 oder M6C umwandeln könnten, werden in ferritischen Gefügeteilen festgestellt. Die mittels MatCalc berechneten M6C und M7C Karbide konnten im TEM jedoch nicht gefunden werden. Auch Al_2O_3 und MnS Ausscheidungen werden mittels EDX Messung nachgewiesen. Borausscheidungen treten in den Proben nicht auf oder konnten zumindest nicht nachgewiesen werden.

5.1.1 Primärausscheidungen

Die Primärausscheidungen sind nach Schleifen und Polieren ohne Ätzung schon bei geringer Vergrößerung im Lichtmikroskop erkennbar. Wie in

Abbildung 5.1 sichtbar, sind die Primärausscheidungen bei der Wärmebehandelten Probe (b) gleich Verteilt wie bei der Probe vom Ausgangszustand. Die Verteilung der

Primärausscheidungen ist nach der Wärmebehandlung dieselbe, da die hier sichtbaren Ausscheidungen aufgrund ihrer hohen Schmelzpunkte, bei den gewählten Wärmebehandlungen nicht gelöst werden.

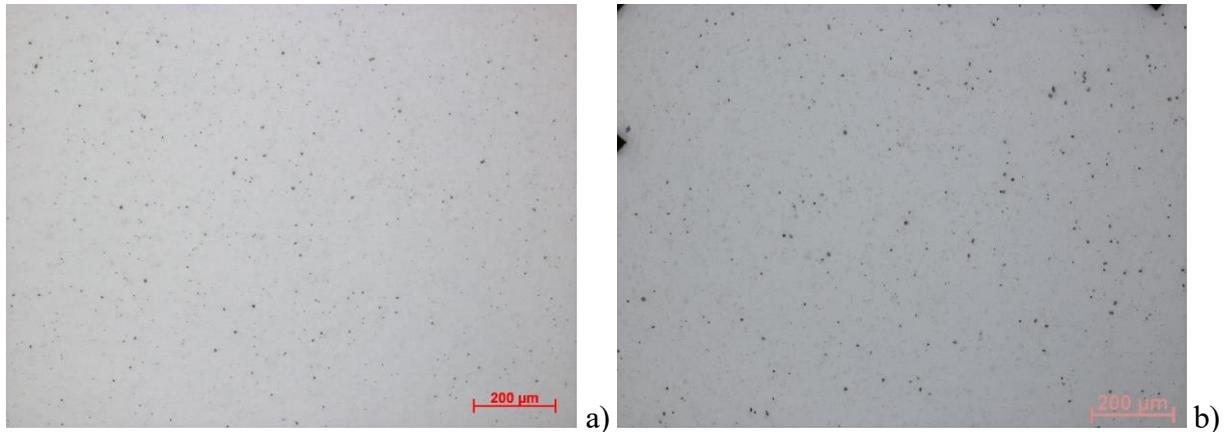


Abbildung 5.1: Ausscheidungsverteilung der Proben 2Q1 (links) und 2W1 (rechts)

5.1.1.1 Einteilung der Primärausscheidungen - Lichtmikroskop

Farblich lassen sich die Primärausscheidungen von Schmelze 2 besser einteilen als die von Schmelze 4. Besonders die $(\text{Nb,Ti})(\text{C,N})$ mit niedrigerem Nb/Ti Verhältnis, können durch ihre orange Farbe und die eckigere Form gut von den eher runden, altrosafarbigem $(\text{Nb,Ti})(\text{C,N})$ Ausscheidungen, mit einem höheren Nb/Ti Verhältnis unterschieden werden. Das mit ImageJ ausgewertete Verhältnis von Nb reichen zu Ti reichen Ausscheidungen beträgt bei Schmelze 2 1,3. Ausgewertet wurde Abbildung 4.1b.

In den $(\text{Nb,Ti})(\text{C,N})$ Ausscheidungen von Schmelze 4 sind die Ti Anteile höher. In Schmelze 2 können MnS Ausscheidungen gefunden werden, sowie sehr vereinzelt Al hältige Ausscheidungen.

5.1.1.2 Verteilung der Primärausscheidungen

Die gemessenen Daten sind in Tabelle 8.2 (Anhang) aufgelistet. Um die verschiedene Proben vergleichen zu können, wird die Anzahl der Ausscheidungen pro 1 mm^2 in den gewählten Flächenbereichen angegeben. Der Flächenanteil sowie die durchschnittliche Fläche einer Ausscheidung wird in Tabelle 5.1 für alle untersuchten Proben angegeben. Die Ausscheidungsverteilungen aller gemessenen Proben sind in Diagramm 8.1a – h (Anhang) dargestellt.

Tabelle 5.1: Durchschnittliche Flächen und Flächenanteile der Ausscheidungen.

Probe	Ø Fläche [µm]	Flächenanteil [%]
2Q1	3.90	0.18
2W1	3.50	0.13
2W2	3.70	0.1
2W3	3.10	0.08
4Q2	4.70	0.14
4W1	3.00	0.11
4W2	2.70	0.06
4W3	3.30	0.11

Die primären Ausscheidungen (fast nur (Nb,Ti)(C,N) und MnS) werden bei den Wärmebehandlungen nicht gelöst, deshalb sollte die Verteilung der jeweiligen Ausgangszustände und die der wärmebehandelten Zustände ähnlich sein, was durchaus zutrifft.

Diagramm 5.1 zeigt die Ausscheidungsverteilung aller in den Proben von Schmelze 2 gefundenen Ausscheidungen. Selbiges zeigt Diagramm 5.2 für Schmelze 4. Die beiden Ausscheidungsverteilungen sind sehr ähnlich, was auf Grund der ähnlichen Anteile an Legierungselementen plausibel ist. Vergleicht man den durchschnittlichen Flächenanteil aller gemessener Proben von Schmelze 2 und 4 fällt auf, dass in Schmelze 2 mehr Ausscheidungen auftreten als in Schmelze 4. Dies ist auf Grund des höheren Anteils an Legierungselementen plausibel.

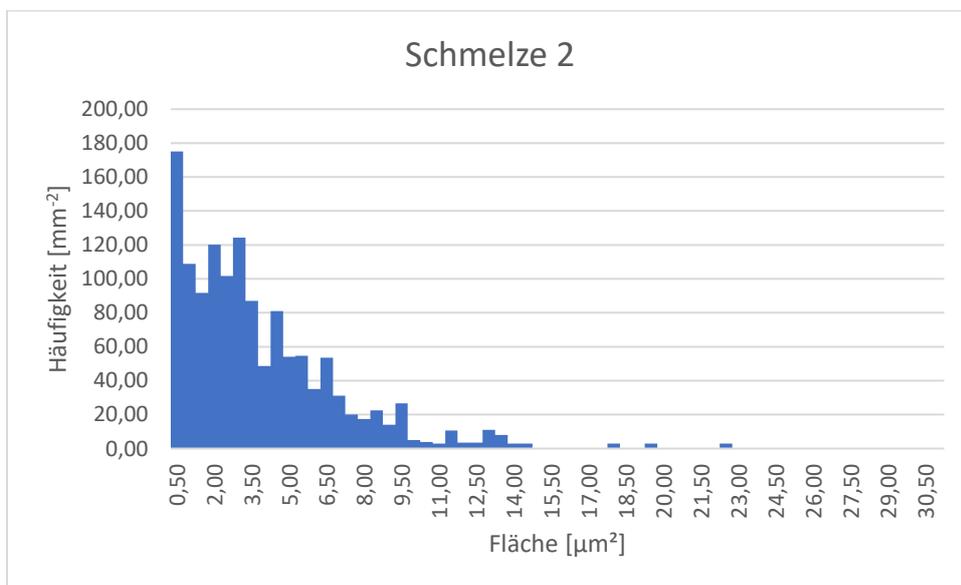


Diagramm 5.1: Häufigkeitsverteilung der Primärausscheidungen in Schmelze 2

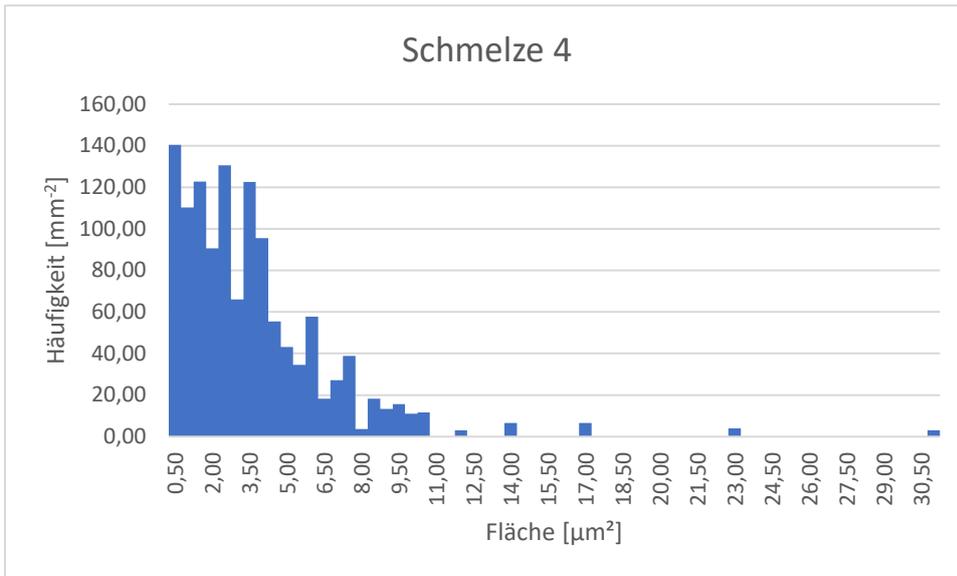


Diagramm 5.2: Häufigkeitsverteilung der Primärausscheidungen in Schmelze 4

5.1.2 Sekundäre (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen

5.1.2.1 Vergleich der Proben 2W1 und 2W3

Die Ti, Nb und Mo Gehalte der sekundären (Nb,Ti)(C,N) werden für die mit Wärmebehandlung 1 und 3 behandelten Proben in Tabelle 8.3 und Tabelle 8.4 (Anhang) zusammengefasst. Einen direkten Vergleich der beiden Zustände zeigt Diagramm 5.3.

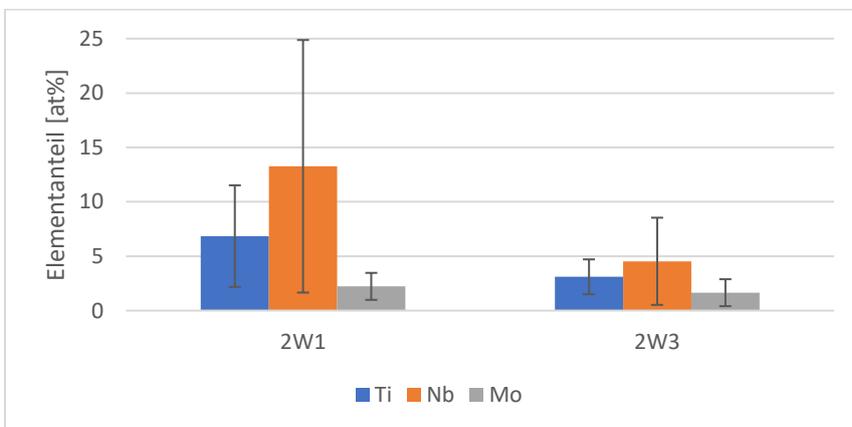


Diagramm 5.3: Gegenüberstellung der gemessenen Mittelwerte der Proben von Schmelze 2 für Nb, Ti und Mo.

Die Ausscheidungen der mit Wärmebehandlung 1 behandelten Proben haben tendenziell höhere Ti und Nb Werte als die von Wärmebehandlung 3. Diese Trends decken sich mit den MatCalc Berechnungen. Auch die mittleren Durchmesser befinden sich in der Nähe von 21 nm. Die Mo Werte verhalten sich jedoch umgekehrt zur MatCalc Prognose. Vergleich der Proben 4W1 und 4W3

Die Ti, Nb und Mo Gehalte der sekundären (Nb,Ti)(C,N) werden für die mit Wärmebehandlung 1 und 3 behandelten Proben in Tabelle 8.5 und Tabelle 8.6 zusammengefasst. Einen direkten Vergleich der beiden Zustände zeigt Diagramm 5.4.

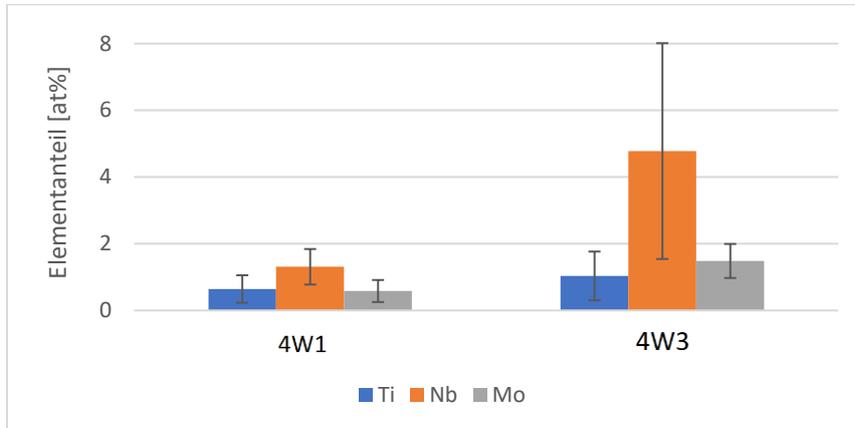


Diagramm 5.4: Gegenüberstellung der gemessenen Mittelwerte der Proben von Schmelze 4 für Nb, Ti und Mo.

Die Ausscheidungen der mit Wärmebehandlung 1 behandelten Proben haben tendenziell niedrigere Ti und Nb Werte als die von Wärmebehandlung 3. Diese Trends passen nicht zu den MatCalc Berechnungen. Ein Grund dafür kann sein, dass nicht mehr genug frei gelöstes Ti und Nb im Ausgangszustand der Schmelze 4 vorliegt, da schon der Großteil in primär Ausscheidungen steckt. Dies kann dazu führen, dass die in der MatCalc Rechnung prognostizierten (Nb,Ti)(C,N) nicht gebildet werden. Dies würde auch die extreme Seltenheit der sekundären (Nb,Ti)(C,N) in der mit Wärmebehandlung 1 behandelten Probe erklären. Es besteht auch die Möglichkeit, dass der untersuchte Bereich durch Seigerung an Legierungselementen verarmt ist, und deshalb nicht repräsentativ für die ganze Probe gewertet werden kann. Es muss beachtet werden, dass es sich bei den Vergleichen um sehr kleine Studien handelt. Um aussagekräftige Werte zu erhalten, müssen mehr sekundäre (Nb,Ti)(C,N) gemessen werden.

5.1.3 Intermediäre (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen

Tabelle 5.2 zeigt die Flächenanteile der intermediären (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen und deren mittlere Größe. Es ist auffällig, dass sowohl die intermediären als auch die sekundären Ausscheidungen in Schmelze 4 größer sind als in Schmelze 2. Bei den Flächenanteilen lässt sich kein Muster erkennen. Den höchsten Flächenanteil der (Nb,Ti)(C,N) zeigt Probe 4W1 ist. Durch den hohen Anteil an intermediären Ausscheidungen kann eine Verarmung der Legierungselemente in diesem Bereich erklärt werden. Dies kann der Grund für die geringe Anzahl an sekundären Ausscheidungen in Probe 4W1 sein. Die hier untersuchten Bereiche sind

sicherlich sehr klein für eine hinreichende Statistik zur Berechnung der Flächenanteile der intermediären Ausscheidungen, zumal deren Abstände sehr stark variieren.

Tabelle 5.2: Flächenanteile der intermediären (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen

Probe	Flächenanteil [%]	mittlerer \emptyset [nm]	Anzahl gemessener Ausscheidungen
2Q1	0.22	52	5
2W1	0.68	40	23
2W2	0.40	66	6
2W3	0.45	45	7
4Q2	0.18	62	5
4W1	1.01	105	7
4W2	0.39	79	8
4W3	0.46	94	6

Die Zusammensetzung einiger intermediärer (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen wurde gemessen. Die Messdaten sind in Tabelle 8.7 und Tabelle 8.8 (Anhang) angeführt. Die Mo Werte der (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen reichen bis zu einem Wert von 6,32 %. Wie in der Literatur [16] beschrieben, bauen die Nb reicheren (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen meist mehr Mo ein. Dies wird auch mit Diagramm 5.5 bestätigt, in dem die Mittelwerte der gemessenen (Nb,Ti)(C,N) für Nb, Ti, V und Mo dargestellt sind.

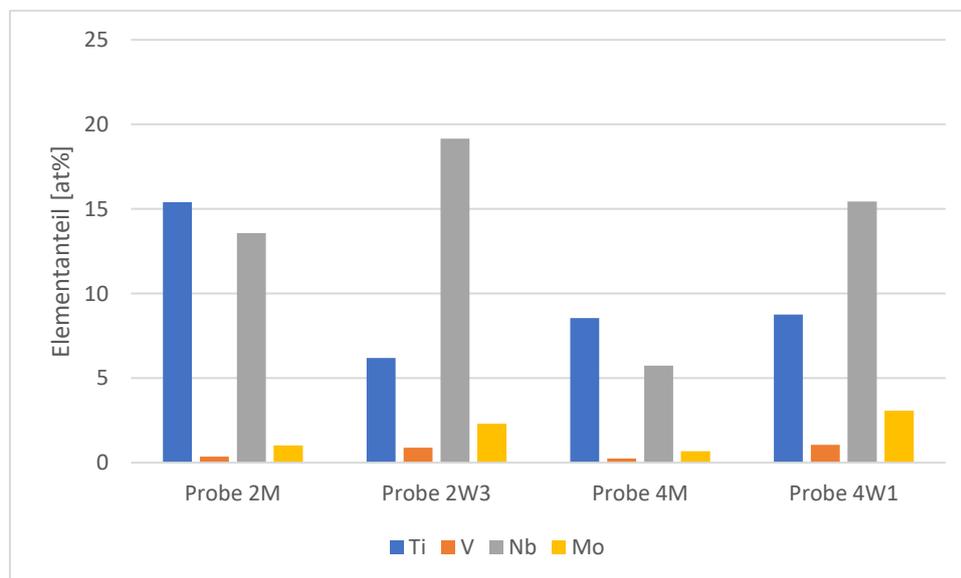


Diagramm 5.5: Mittlere gemessene Elementanteile der (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen

Die verschiedenen Anteile der Legierungselemente variieren auch bei den intermediären Ausscheidungen sehr stark.

5.1.4 Heterogenität der Ausscheidungsverteilung

Um die Verteilung der intermediären Ausscheidungen besser einschätzen zu können, werden in den folgenden Abbildungen die Abstände zwischen den Ausscheidungen gemessen. Bei Schmelze 2 konnten lokale Ausscheidungsanhäufungen, „Cluster“, beobachtet werden, welche untereinander größere Abstände (im Bereich von 200 – 300 nm) aufwiesen. Es wurden daher die Abstände zwischen den Anhäufungen und die Abstände der Ausscheidungen in den Anhäufungen gemessen. Alle gemessenen Abstände sind in die Bilder eingezeichnet. Da die Ausscheidungen bei den Bildern von Wärmebehandlung 2 am besten sichtbar sind, wurden diese für die Einschätzung verwendet.

Es fällt auf, dass die intermediären Ausscheidungen bei Schmelze 4 größer sind und höhere Abstände zueinander aufweisen. Die Abstände der in Abbildung 5.3 markierten Ausscheidungen liegen zwischen 250 und 1300 nm. Der mittlere Abstand beträgt 780 nm. Die Abstände der in Abbildung 5.2 gezeigten Cluster liegen zwischen 250 und 780 nm. Der mittlere Clusterabstand beträgt 460 nm. In den Clustern sind die Ausscheidungen im Mittel 140 nm voneinander entfernt.

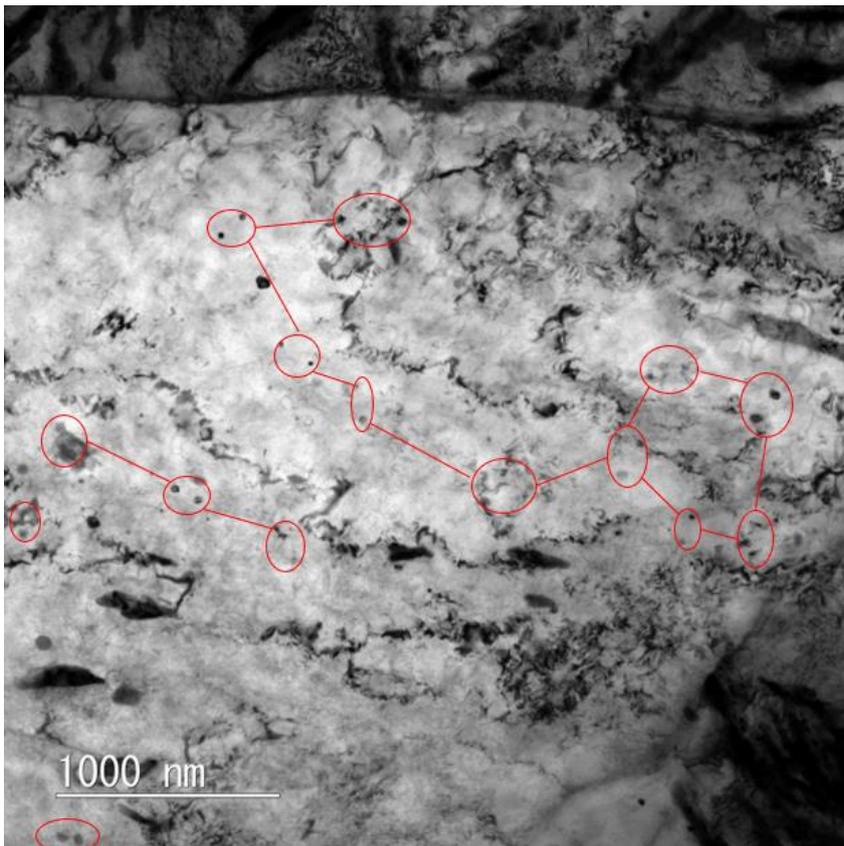


Abbildung 5.2: TEM Aufnahme von Probe 2W2 mit eingezeichneten Abständen und Clustern.

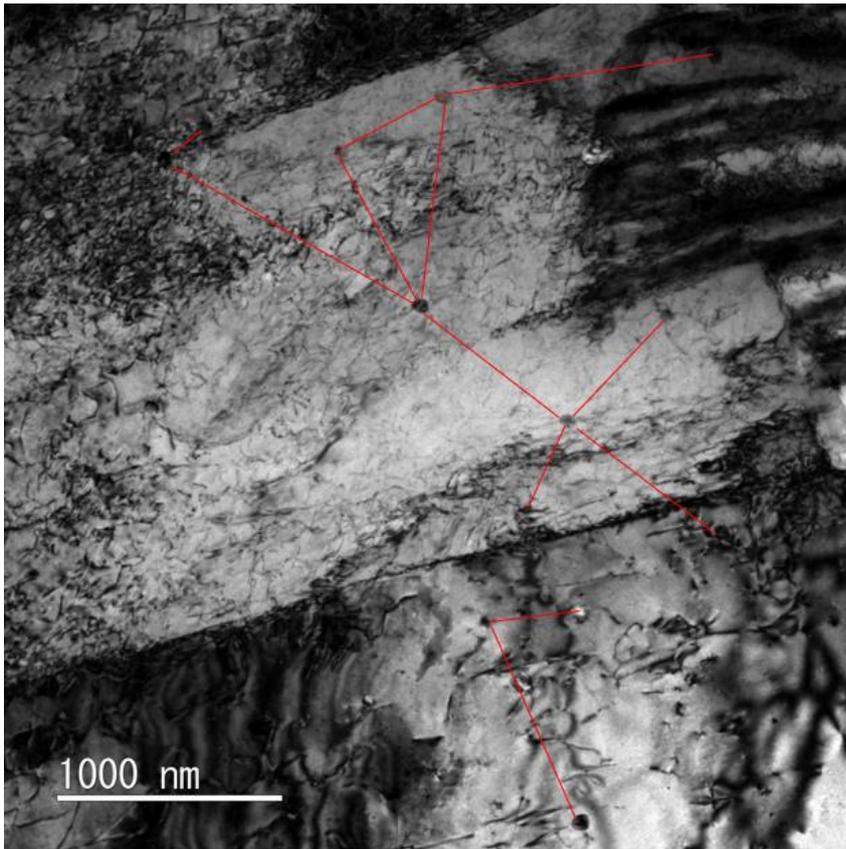


Abbildung 5.3: TEM Aufnahme von Probe 4W2 mit eingezeichneten Abständen der intermediären Ausscheidungen.

5.2 Gefüge

5.2.1 Vergleich der Ausgangsgefüge der Schmelzen 2 und 4

Im Gegensatz zum Gefüge von Schmelze 2 ist jenes von Schmelze 4 eher homogen. Die Seigerungen (orange Bereiche) sind weniger verzweigt und breiter. Da das ursprüngliche Gefüge von Schmelze 4 grobkörniger ist als das von Schmelze 2, können einzelne Körner schon bei einer, wie in Abbildung 4.40c und d dargestellten, 200x Vergrößerung erkannt werden. Die mit Legierungselementen angereicherten Stellen, welche man bei beiden Schmelzen anhand der gelb – orange gefärbten Bereiche auf den Bildern der nach Klemm I geätzten Proben sehen kann, wobei hier eine leichte Überätzung bei der Probe von Schmelze 4 festgestellt werden kann (deshalb eher orange anstatt gelb), sieht man bei Schmelze 2 schon bei der Nitalätzung. Die durch ihren höheren Anteil an Legierungselementen resistenteren Bereiche färben sich bei der Nitalätzung braun. Dies kann zu einer falschen Beurteilung führen, da sich Bainit und Martensit ebenfalls braun färben. Für die Auswertung der Phasenanteile wurden die braunen Bereiche als Bainit gewertet. Die Gefügebestandteile beider Schmelzen sind in Tabelle 5.3 aufgelistet. Auffällig ist, dass Probe 2Q1 einen sehr hohen Ferritgehalt hat und Probe 4Q2 einen sehr hohen bainitischen Anteil. Dieses Ergebnis ist kritisch zu betrachten, da die automatische Auswertung den Unterschied zwischen Ferrit und Bainit nicht optimal erkennen kann. Schmelze 2 hat im

Unterschied dazu kleine gut abtrennbare Ferritkörner. Dies führt zu der in Tabelle 5.3 angeführten Bewertung der Anteile. Es ist auch ohne automatische Auswertung ersichtlich, dass Probe 4Q2 tendenziell einen höheren Bainit Anteil hat.

Tabelle 5.3: Phasenanteile der Ausgangszustände von Schmelze 2 und 4.

Probe	Ferrit [%]	Bainit [%]	Perlit [%]	Martensit [%]
2Q1	56	21	23	0
4Q2	11	83	6	0

Die mittlere Härte von Schmelze 2 ist im Ausgangszustand um 51 HV 5 höher als jene der Schmelze 4. Dies ist schlüssig, da auch der Kohlenstoffgehalt in Schmelze 2 höher ist. Außerdem ist Schmelze 2 feinkörniger, was ebenfalls eine höhere Härte erwarten lässt.

5.2.1.1 REM, TEM

Im Gegensatz zu Schmelze 2 sind die Versetzungsnetzwerke bei Schmelze 4 (Abbildung 4.43b) weniger dicht. Wie schon bei den Lichtmikroskopaufnahmen erkennbar, gibt es bei Schmelze 2 Ferritkörner ohne große Zementite. Schmelze 4 weist nahezu keine reinen Ferritkörner auf.

5.2.2 Vergleich der mit Wärmebehandlung 1 behandelten Proben

Die beiden Proben 2W1 und 4W1 sind schwer unterscheidbar, da ihre Gefüge vollständig aus Martensit bestehen. Wenn man die beiden 200x vergrößerten Bilder der Nitalätzung vergleicht, sieht man jedoch die feinen Seigerungsnetzwerke der Probe 2W1. Auch beim Vergleich der nach Klemm I geätzten Bilder fallen die intensiveren (mehr gelb als orange) und feineren Seigerungen auf. Die Martensitlamellen sind bei beiden Proben ähnlich groß. Probe 2W1 ist im Mittel um 54 HV 5 härter als Probe 4W1.

5.2.2.1 TEM Untersuchung

In beiden Proben können sowohl sehr feine Zementite in den Martensitlatten als auch große Zementitstäbchen, welche zwischen den martensitischen Bereichen liegen gefunden werden. Mit dem TEM lassen sich die beiden Schmelzen nur anhand der Ausscheidungsichte der sekundären (Nb,Ti)(C,N) unterscheiden.

5.2.3 Vergleich der mit Wärmebehandlung 2 behandelten Proben

5.2.3.1 Lichtmikroskop

Die mit Wärmebehandlung 2 behandelten Proben 2W2 und 4W2 lassen sich mit dem Lichtmikroskop aufgrund ihres sehr ähnlichen Erscheinungsbildes schwer unterscheiden. Die

Auswertung der Phasenanteile ergibt wie in Tabelle 5.4 gezeigt für Probe 2W2 einen niedrigeren Ferrit und einen höheren Bainit Anteil. Der Perlitgehalt ist in Probe 4W2 höher.

Tabelle 5.4: Phasenanteile der mit Wärmebehandlung 2 behandelten Zustände von Schmelze 2 und 4.

Probe	Ferrit [%]	Bainit [%]	Perlit [%]	Martensit [%]
2W2	37	55	8	0
4W2	55	32	13	0

Beide Proben beinhalten trotz langsamer Abkühlung bainitische Anteile. Dies ist vermutlich auf die Bainit stabilisierenden Eigenschaften von B zurückzuführen. Probe 2W2 ist im Mittel um 46 HV 5 härter als Probe 4W2.

5.2.4 Vergleich der mit Wärmebehandlung 3 behandelten Proben

5.2.4.1 Lichtmikroskop

Die mit Wärmebehandlung 3 behandelten Proben 2W3 und 4W3 lassen sich gut anhand des höheren Ferritgehalts in Probe 4W3 unterscheiden. Die Auswertung der Phasenanteile ist in Tabelle 5.5 gezeigt. Der höhere Ferritanteil von Probe 4W3 lässt sich auf den niedrigeren Kohlenstoffgehalt der Schmelze 4 zurückführen. Die in der Nitalätzung gut sichtbaren Ferritkörner entstehen während dem Tempern bei 700°C. Durch den geringen Kohlenstoffgehalt in diesem Temperaturbereich, wandelt sich das Gefüge beim Abschrecken nicht in Martensit um.

Tabelle 5.5: Phasenanteile der mit Wärmebehandlung 3 behandelten Zustände von Schmelze 2 und 4.

Probe	Ferrit [%]	Bainit [%]	Perlit [%]	Martensit [%]
2W1	8	0	0	92
4W1	28	0	0	72

Probe 2W3 ist im Mittel um 147 HV 5 härter als Probe 4W3, was mit dem höheren Martensitanteil erklärbar ist.

5.3 Unterschiede der Ausgangsschmelzen

Tabelle 5.6 zeigt die unterschiedlichen Anteile der Legierungselemente in den beiden Schmelzen. Die höhere Härte von Schmelze 2 kann neben der Feinkornhärtung durch den höheren Gehalt an Legierungselementen erklärt werden. Auch das durchschnittlich höhere Nb/Ti Verhältnis der (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen in Schmelze 2 kann gut mit der Tabelle nachvollzogen werden.

Tabelle 5.6: Unterschiede der Legierungsanteile beider Ausgangsschmelzen.

Schmelze 2		Schmelze 4		Unterschied [%]
C	0.318	C	0.269	15
Si	0.347	Si	0.351	1
Mn	0.458	Mn	0.431	6
P	0.005	P	0.004	20
Cr	0.573	Cr	0.48	16
Al	0.0341	Al	0.0474	28
Ti	0.0207	Ti	0.0217	5
Mo	0.849	Mo	0.798	6
V	0.032	V	0.04	20
Nb	0.0717	Nb	0.067	7
B	0.0048	B	0.003	38
N2	0.0085	N2	0.0035	59

5.4 Randbereiche

In den Randbereichen der Proben 2Q1, 2W2, 4Q2 und 4W2 kann man einen höheren Anteil an Ferrit erkennen. Dies deutet auf eine Entkohlung hin. Durch den geringeren Kohlenstoffanteil bildet sich weniger Perlit. Die Proben 2W3 und 4W3 zeigen ein ähnliches Verhalten. Bei den beiden Proben 2W1 und 4W1 fällt die Randzone durch ein weniger nadelig ausgeprägtes Gefüge auf.

5.5 Härtemessungen

Generell fällt auf, dass wenn der jeweilige Wärmebehandlungszustand beider Schmelzen verglichen wird, immer Schmelze 2 härter ist. Besonders stark variieren die Härtewerte der Wärmebehandlung 3. Dies liegt vermutlich an der geringeren Härte der voreutektoiden Ferritkörner. Wird bei der Messung ein Bereich mit hohem Ferritgehalt getroffen, fällt der Messwert niedriger aus.

5.6 Ätzmethoden im Vergleich

Diagramm 5.6 zeigt eine Gegenüberstellung der unterschiedlichen Ätzmethoden hinsichtlich der Einfärbung der unterschiedlichen Phasen. Die Nitalätzung und die Ätzung nach Beraha I gleichen sich zu großen Teilen. Die beiden Ätzungen unterscheiden sich bei der Beurteilung von Martensit. Dieser kann mit der Ätzung nach Beraha I besser erkannt werden, da die braun blaue Einfärbung stärker ausgeprägt ist als bei der Nitalätzung. Die hellbraune Einfärbung von kleinen Martensiten durch die Nitalätzung kann durch den niedrigeren Kontrast leicht übersehen oder fehlerhaft

gedeutet werden. Die starke blaue Färbung von Martensit, welche durch die Ätzung nach Beraha I hervorgerufen wird, führt zu sehr dunklen Aufnahmen bei hohen Martensitanteilen. Die Klemm I Ätzung unterscheidet sich stärker von den beiden anderen. Eine Unterscheidung von kubisch-flächenzentrierten und kubisch-raumzentrierten Gittern ist möglich. Außerdem werden Seigerungen im Gegensatz zu den beiden anderen Methoden abgegrenzt. Eine Unterscheidung zwischen Zementit und Austenit ist mit keinem der Ätzverfahren möglich. Hierfür können Beugungsexperimente verwendet werden.

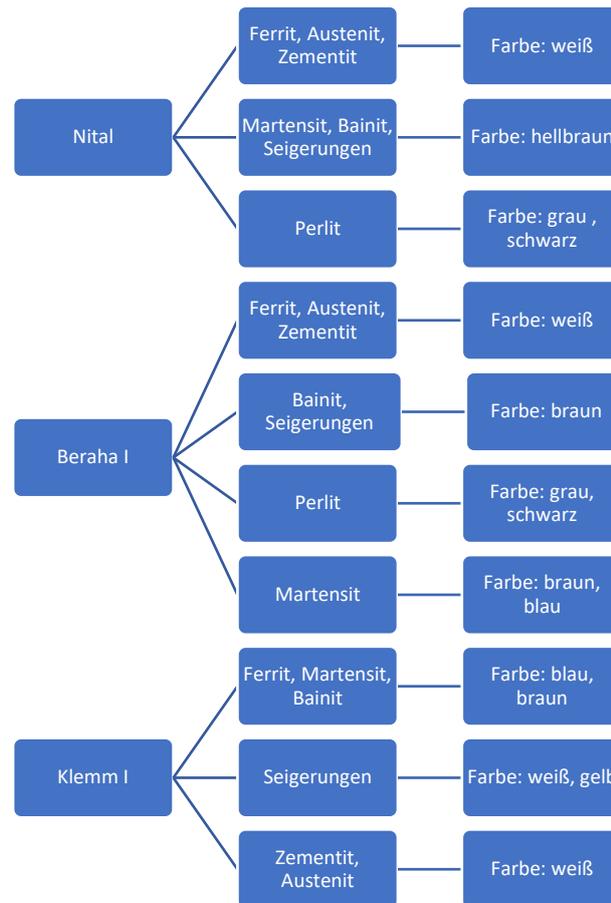


Diagramm 5.6: Gegenüberstellung der Ätzmethoden hinsichtlich der Einfärbung der unterschiedlichen Phasen.

5.7 Wärmebehandlungen im Vergleich

Der Unterschied zwischen den Wärmebehandlungen 1 und 3 (Diagramm 5.7a, b) ist der einstündige Glühschritt bei 700°C am Ende der Wärmebehandlung 3. Hier entstehen (bei Schmelze 2) neben voreutektoiden Ferriten auch (Nb,Ti)(C,N) mit geringeren Ti und Nb Werten als bei Wärmebehandlung 3. Mit Hilfe von Wärmebehandlung 2 (Diagramm 5.7c) lässt sich der Einfluss von B auf das Gefüge untersuchen, sowie die Verteilung der sekundären Ausscheidungen, da diese besser sichtbar sind. Auffällig ist, dass in beiden mit

Wärmebehandlung 2 behandelten Proben trotz extrem langsamer Abkühlung Bainit gefunden werden konnte. Dieser Effekt kann dem zulegiertem Bor zugeschrieben werden.

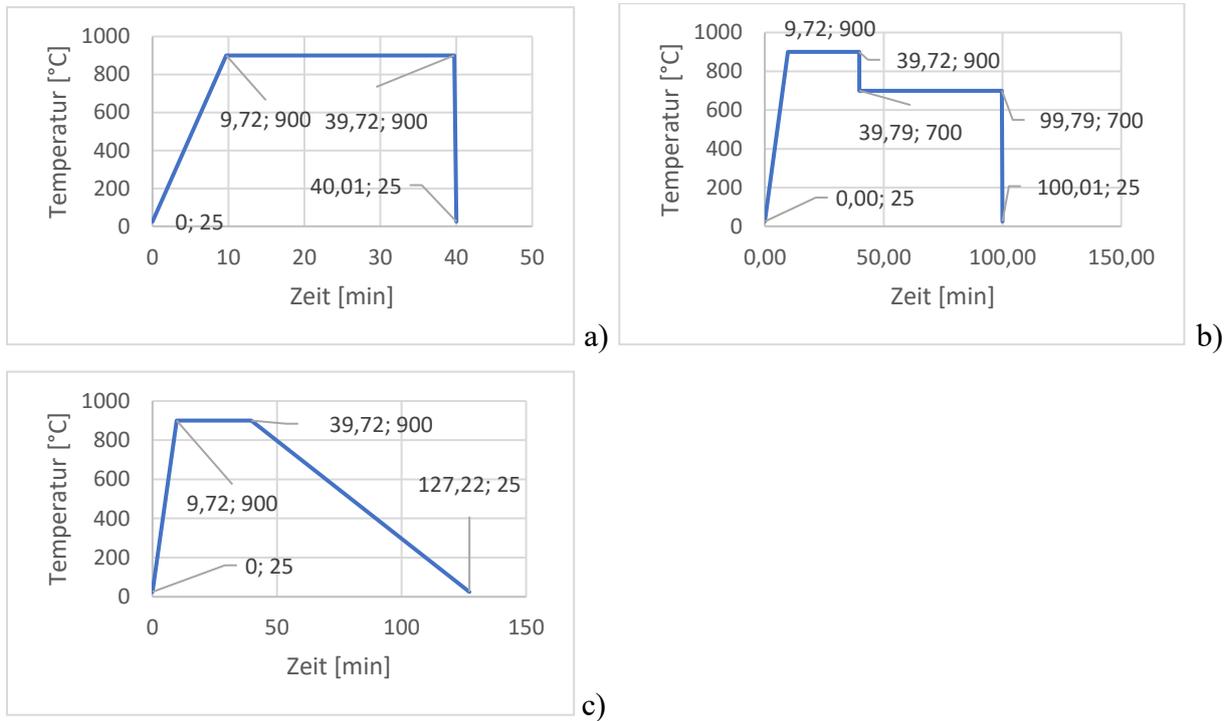


Diagramm 5.7: Wärmebehandlungsabläufe a) Wärmebehandlung 1, b) Wärmebehandlung 2, c) Wärmebehandlung 3

5.8 Experimentelle Ergebnisse im Vergleich zu MatCalc Berechnungen

Tabelle 5.7 zeigt eine Gegenüberstellung der Ergebnisse der beiden MatCalc Gleichgewichtsrechnungen mit den gefundenen Phasen. In beiden Schmelzen konnten die selben Phasen gefunden werden. Die MatCalc Rechnung stimmt für beide Schmelzen bis auf MB₂ überein. Die Ursache für den Unterschied in der MB₂ Stabilisierung bei sehr ähnlichen Zusammensetzungen der beiden Schmelzen in Hinblick auf Boridstabilisierung ist noch unklar. MB₂ wurden jedoch in keiner der Proben gefunden experimentell gefunden.

Tabella 5.7: Gegenüberstellungen der Ergebnisse der MatCalc Gleichgewichtsrechnungen mit den gefundenen Phasen.

MatCalc (2)	Schmelze 2	MatCalc (4)	Schmelze 4
Austenit	×	Austenit	×
Nb(C,N)	✓	Nb(C,N)	✓
V(C,N)	×	V(C,N)	×
Ti(C,N)	✓	Ti(C,N)	✓
Ferrit	✓	Ferrit	✓
Zementit	✓	Zementit	✓
M ₆ C	×	M ₆ C	×
M ₇ C ₃	×	M ₇ C ₃	×
WC	×	WC	×
BN	×	BN	×
		MB ₂	×

6 Fazit

6.1 Kontrastierungsmethoden

Die in dieser Arbeit angewandten Ätzmethoden wurden ursprünglich nicht für mikrolegierte Stähle entwickelt. Trotzdem funktionieren (mit Einschränkungen) die Ätzungen nach Klemm I, Beraha I und die Nitalätzung.

Die Nitalätzung ist bei den untersuchten Schmelzen sehr zuverlässig. Für ein gutes Ergebnis ist besonders der letzte Politurschritt (OPS) wichtig. Ätzversuche nach der 1 µm Politur scheitern oft unabhängig von der Konzentration der Lösung. Für die untersuchten Proben haben sich die 2 und 5 prozentige Nitallösung bewährt. Zur Ermittlung bainitischer, martensitischer und perlitischer Bereiche eignet sich diese Ätzmethode hervorragend, allerdings muss auf hellbraun gefärbte Seigerungsbereiche geachtet werden.

Mit Hilfe der Ätzung nach Beraha I, können sehr kleine martensitische Stellen sichtbar gemacht werden. Durch den hohen Kontrast, den die Ätzlösung auf martensitischen Proben erzielt, wirken diese sehr dunkel. Erst bei hohen Auflösungen kann das Gefüge gut erkannt werden. Die Ätzmethode eignet sich nur zum Nachweis von kleinen martensitischen Bereichen. Um dies zu veranschaulichen, wurde Probe 2W3 nach Beraha I geätzt. Wie in Abbildung 6.1 zu sehen ist, kann man die blaue Farbe der Martensite erst erkennen, wenn die ferritischen Bereiche stark überbelichtet werden.

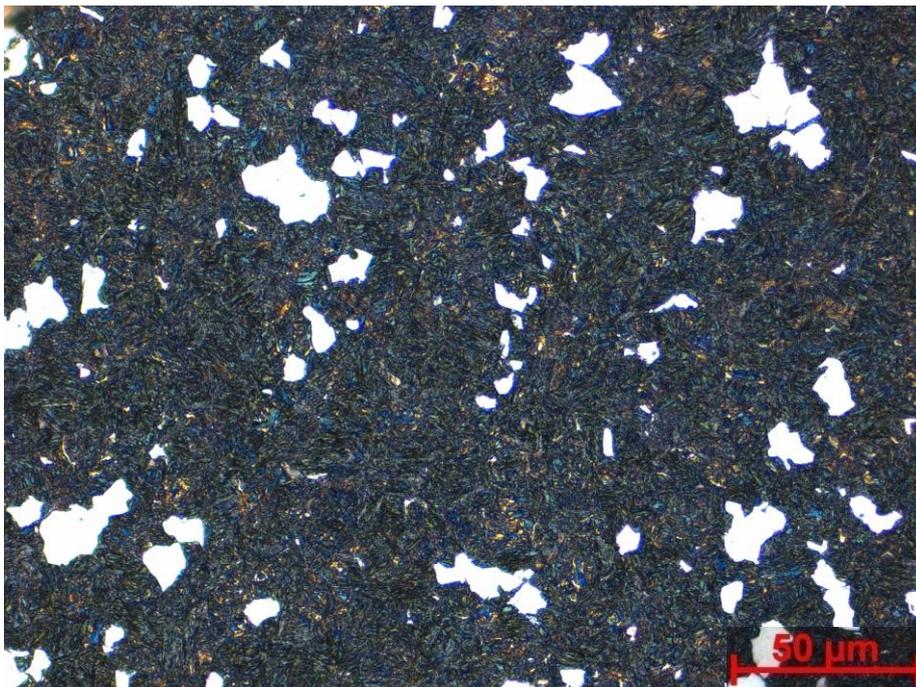


Abbildung 6.1: 500x Vergrößerte Aufnahme der nach Beraha I geätzten Probe 2W3.

Die Ätzung nach Klemm I eignet sich bei den untersuchten Proben nur bedingt um Zementit von Ferrit oder Martensit zu unterscheiden. Oft sind die Zementite der Perlite schwarz anstatt weiß. Vorsicht ist geboten, wenn es um die Interpretation der weiß bis gelben Bereiche geht, da es sich bei diesen nicht um Phosphorseigerungen sondern eher um Mo und Cr Seigerungen handelt. Diese Aussage wird mit dem in Abbildung 4.8 gezeigten Flächenscan über Probe 2Q1 begründet. Ferritische, martensitische oder bainitische Bereiche sind durch ihre blau, braune Färbung erkennbar. Besondere Vorsicht ist geboten bei der Interpretation der orange - braun eingefärbten Bereiche. Die Unterscheidung zwischen einer Seigerung und einem anders orientierten Ferritkorn ist hier schwierig. Seigerungen erstrecken sich meist transgranular über mehrere Körner, wohingegen die unterschiedliche Färbung durch Orientierung auf das jeweilige Korn limmitiert ist. Weiters fällt bei dieser Ätzmethode auf, dass nach einem missglückten Versuch sehr viel Material von der Probe abgetragen werden muss, um weiter mit dieser Probe arbeiten zu können. Während der Ätzung färbt sich die Probe im ersten Schritt blau, dann braun und anschließend wird sie grau. Die graue Einfärbung startet von den Kanten und Ecken und überzieht dann die Probe. Diese graue Einfärbung sieht unter dem Mikroskop türkis bis grünlich aus. Die besten Ätzergebnisse können erzielt werden, wenn die Probe genau in dem Moment, an dem sich die Ränder grau einzufärben beginnen aus der Lösung genommen wird. Die von der Literatur vorgeschlagenen Ätzzeiten von ein bis zwei Minuten eignen sich für die hier untersuchten Proben nicht. Die Ätzzeiten liegen maximal bei 25 Sekunden.

6.2 MatCalc Simulation

Einige von MatCalc berechnete Phasen können in den Proben nicht gefunden werden. Für einen besseren Vergleich der MatCalc Gleichgewichtsberechnungen mit den realen Proben, müssten längere Wärmebehandlungen durchgeführt werden. Es ist möglich, dass sich die nicht gefundenen Phasen dann ausbilden. Besonders bei den Karbiden liegt diese Vermutung nahe, da Zementite mit verschiedenen Morphologien gefunden werden konnten.

Die Größenordnung der sekundären Ausscheidungen konnte mit MatCalc sehr gut bestimmt werden. Die meisten gefundenen sekundären Ausscheidungen lagen in dem prognostizierten Größenbereich.

6.3 Messung der Ausscheidungen mit dem TEM

Die Messung der sekundären Ausscheidungen ist mit dem TEM nicht optimal durchführbar. Die Nachteile bei der Messung sind einerseits, dass die Ausscheidungen im Vergleich zum gemessenen Volumen relativ klein sind, andererseits sind sie zum Teil schwer zu finden, da sie

von diversen Kontrasteffekten überlagert werden. Weil die Matrix den größten Teil des Messvolumens ausmacht, ist auch ihr Signal am stärksten. Dies führt zu viel geringeren gemessenen Konzentrationen der Legierungselemente. Trends lassen sich auf diese Weise dennoch sehr gut erkennen, wenn die Ausscheidungen gefunden werden können. Für eine genauere Untersuchung der sekundären Ausscheidungen in den mit Wärmebehandlung 1 und 3 behandelten Proben ist die Präparation von Replicas empfehlenswert. Durch die vollständige Entfernung der Matrix können die genauen Zusammensetzungen der Ausscheidungen gemessen werden. Die sekundären Ausscheidungen würden nicht mehr von Kontrasteffekte überdeckt werden und wären so leichter zu finden.

Die Messung der Zusammensetzung der intermediären Ausscheidungen ist genauer, da sie einen höheren Anteil am Messvolumen haben als die sekundären (Nb,Ti)(C,N).

7 Ausblick

Um die Bainit stabilisierenden Eigenschaften von B besser untersuchen zu können, wäre die Untersuchung der selben Legierungen ohne B empfehlenswert.

Um die sekundären (Nb,Ti)(C,N) von Schmelze 4 besser untersuchen zu können, wäre die Präparation einer weiteren mit Wärmebehandlung 1 behandelten Probe velleicht zielführend, da dann ein Bereich mit einer höheren Ausscheidungsichte gefunden werden könnte. Ausserdem könnte durch Zuhilfenahme von EELS eine genauere quantitative Messung durchgeführt werden.

Da bei der Ätzung nach Klemm die Farben der unterschiedlichen Bereiche stark von der Ätzdauer abhängig sind, wäre es sinnvoll vom selben Gefüge Ätzungen nach Klemm I mit unterschiedlichen Ätzzeiten zu machen. So wird eine bessere Abgrenzung der Phasen gegeneinander möglich. Zusätzlich wäre eine EBSD untersuchung der Kornorientierungen hilfreich, da so untersucht werden kann, ob es sich um unterschiedlich orientierte Körner handelt.

8 Anhang

8.1 Abbildungen

8.1.1 Lichtmikroskop

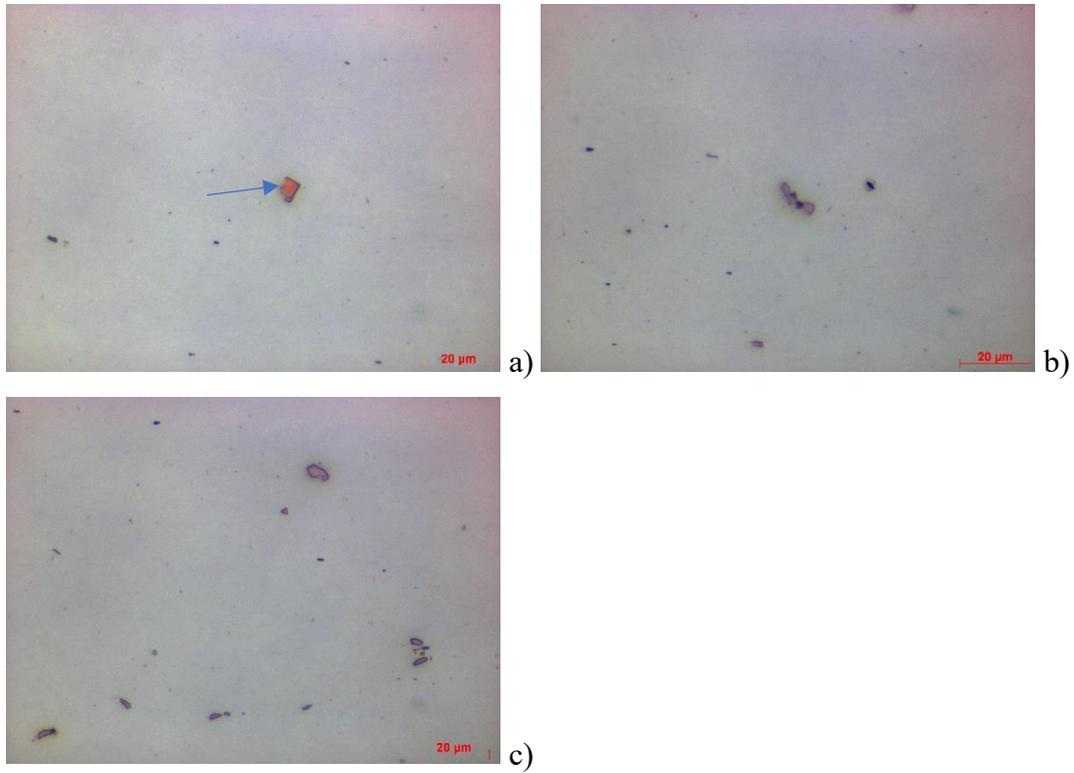


Abbildung 8.1: 1000x Vergrößerungen der bei Position 1 untersuchten Ausscheidungen auf Probe 2Q1.

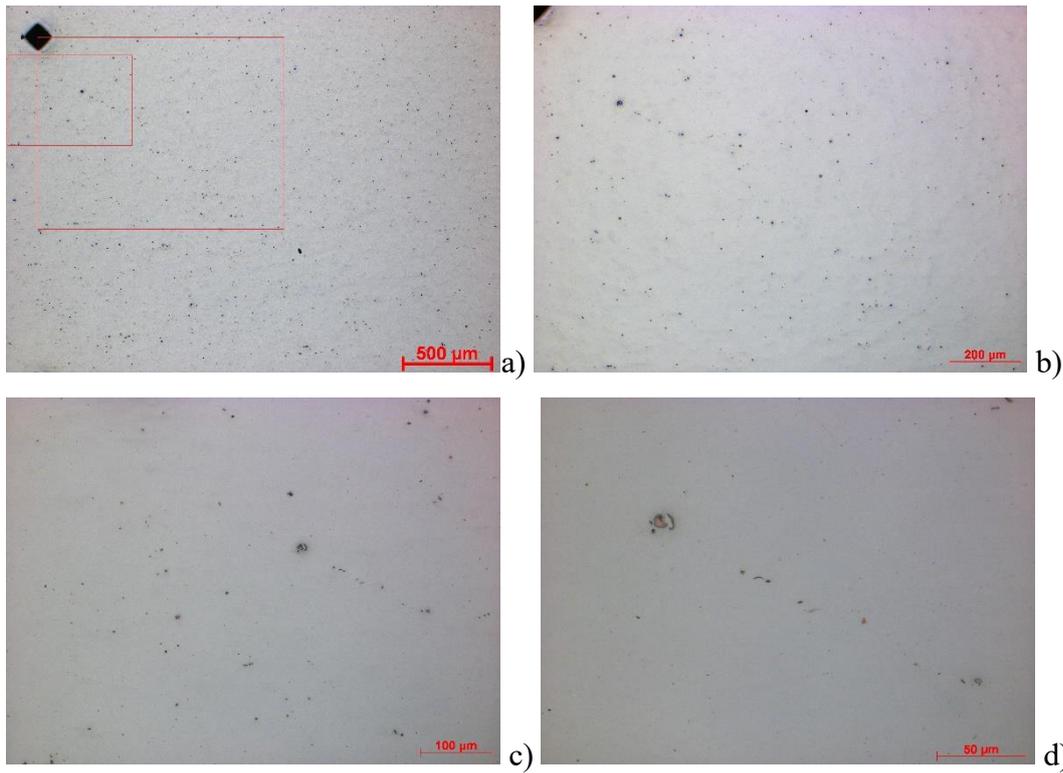


Abbildung 8.2: a) 50x Vergrößerung mit eingezeichnetem Bereich der 100x (äußere Markierung) und 200x Vergrößerung (innere Markierung), b) 100x Vergrößerung, c) 200x Vergrößerung, d) 500x Vergrößerung

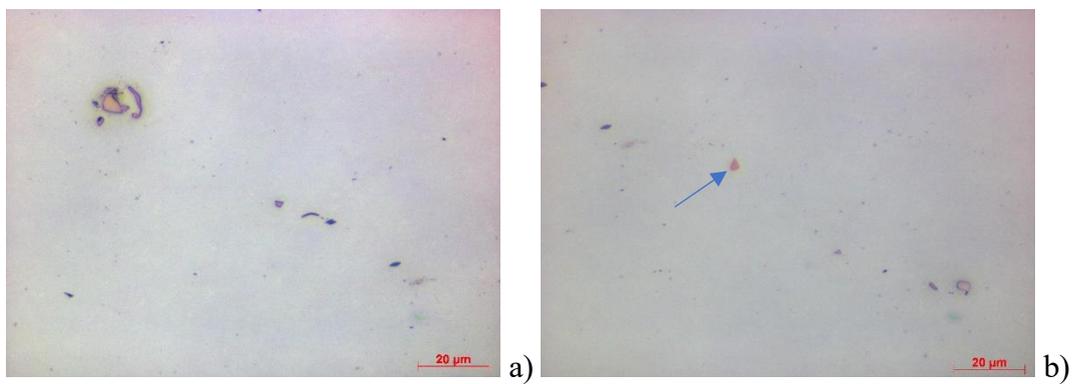


Abbildung 8.3: 1000x Vergrößerungen der bei Position 2 untersuchten Ausscheidungen auf Probe 2Q1.

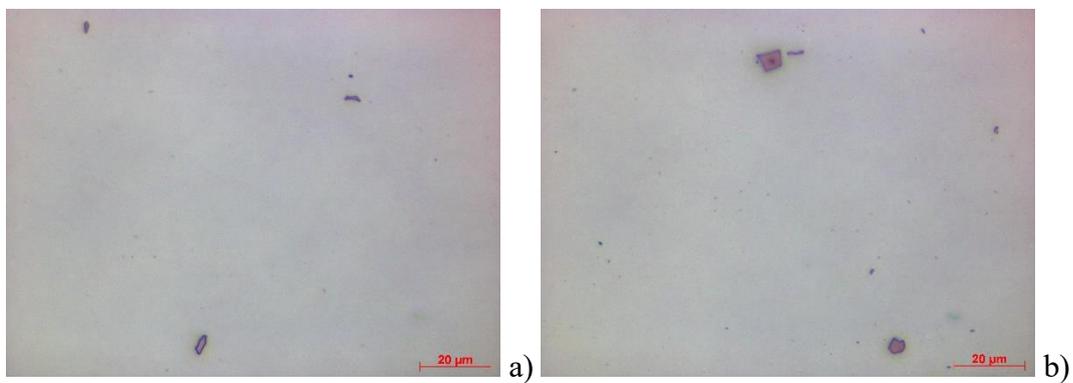


Abbildung 8.4: 1000x Vergrößerungen der bei Position 1 untersuchten Ausscheidungen auf Probe 4Q2

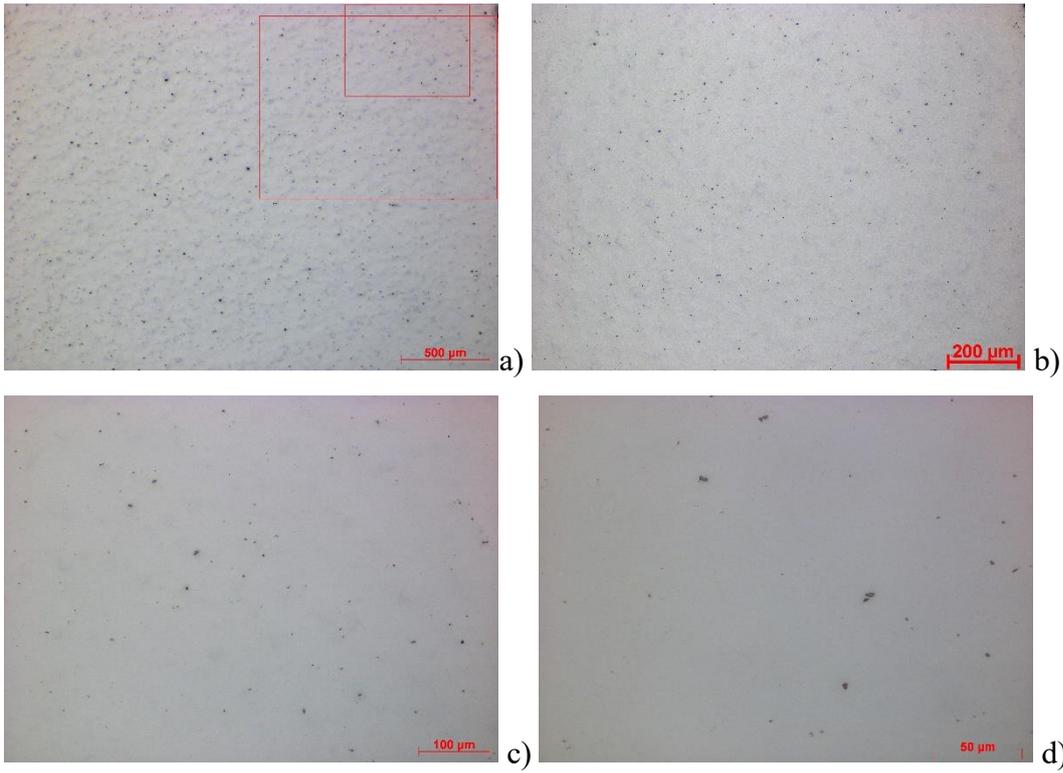


Abbildung 8.5: a) 50x Vergrößerung mit eingezeichnetem Bereich der 100x (äußere Markierung) und 200x Vergrößerung (innere Markierung), b) 100x Vergrößerung, c) 200x Vergrößerung, d) 500x Vergrößerung

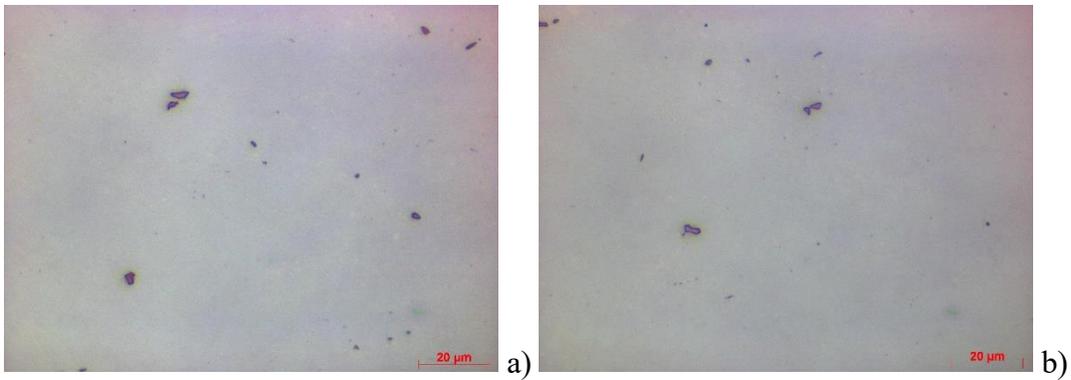


Abbildung 8.6: 1000x Vergrößerungen der bei Position 2 untersuchten Ausscheidungen auf Probe 4Q2

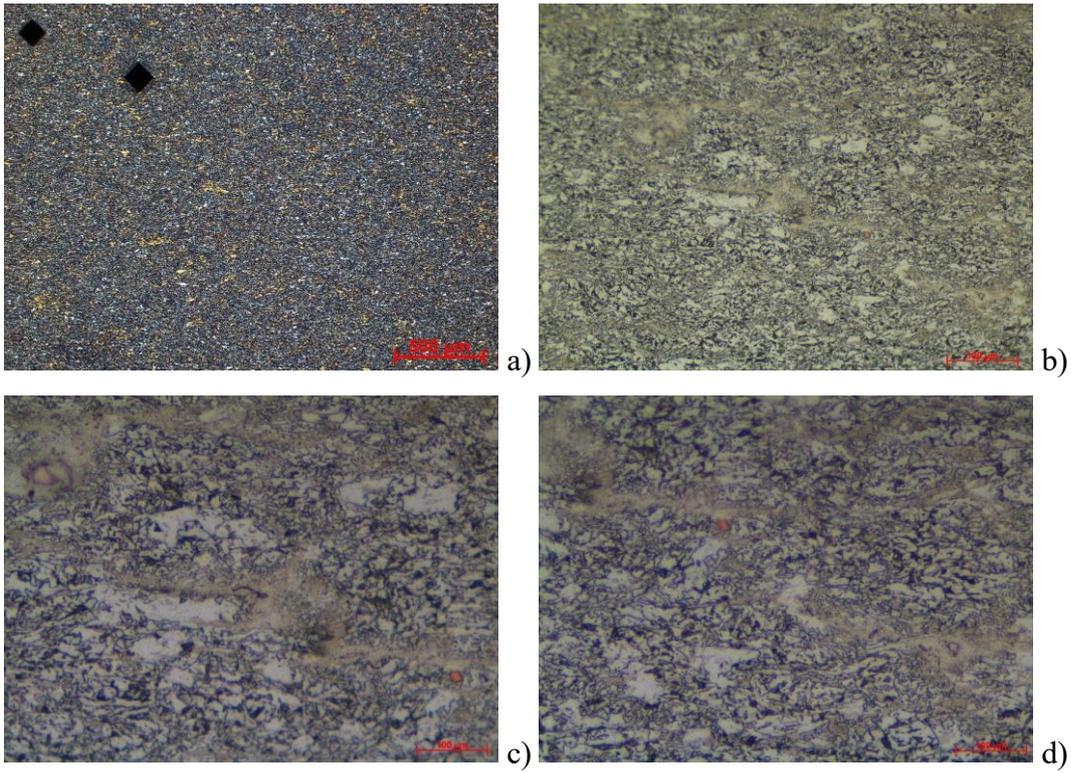


Abbildung 8.7: (Probe 2Q1 Position 3) Ätzung mit einer Nitallösung (5%), bei einer Dauer von sieben Sekunden. a): 50x Vergrößerung, b): 500x Vergrößerung, c), d): 1000x Vergrößerung

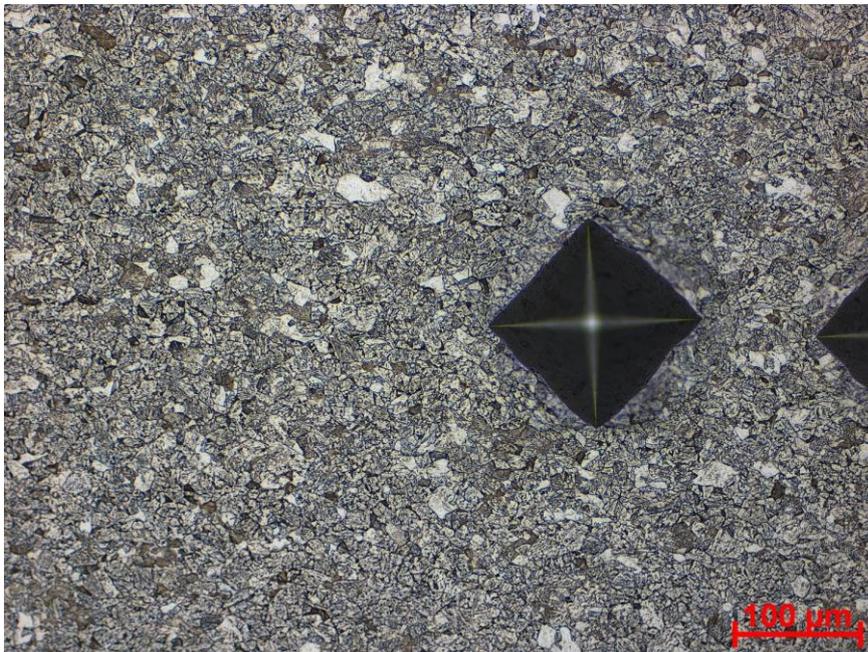


Abbildung 8.8: 200x Vergrößerung der mit Nitral 5% geätzten Probe 4Q2

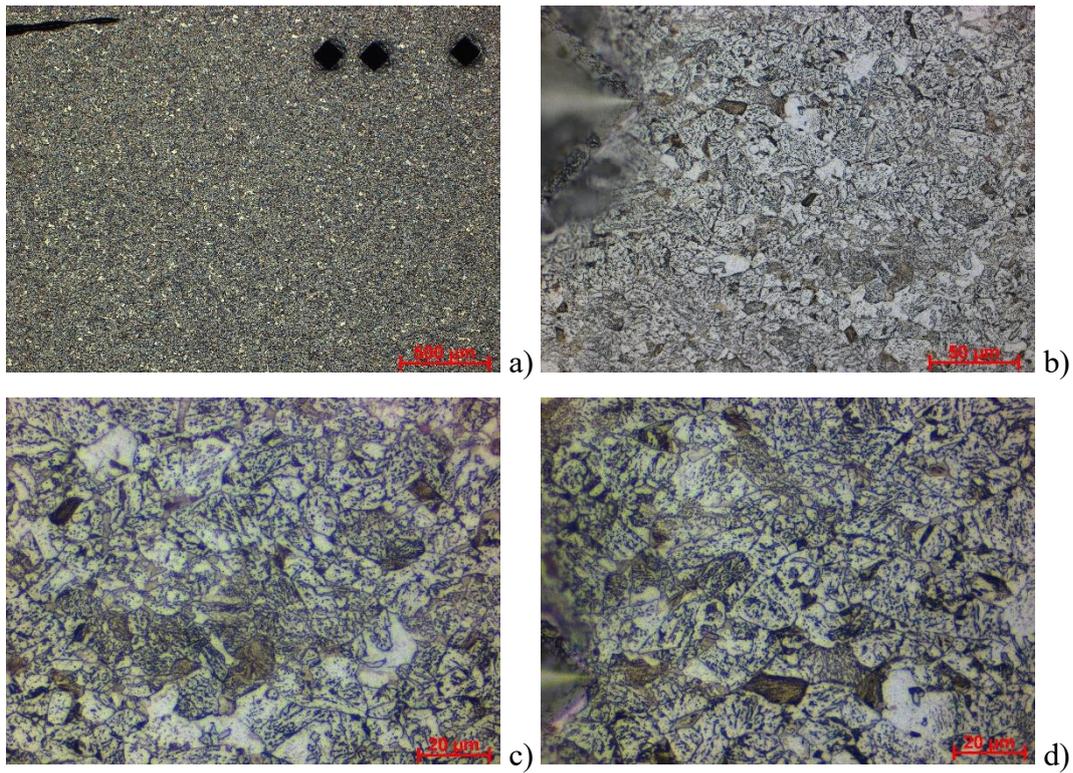


Abbildung 8.9: (Probe 4Q2 Position 2) Ätzung mit einer Nitallösung (5%), bei einer Dauer von sieben Sekunden. a): 50x Vergrößerung, b): 500x Vergrößerung, c), d): 1000x Vergrößerung

8.1.2 Rasterelektronenmikroskop

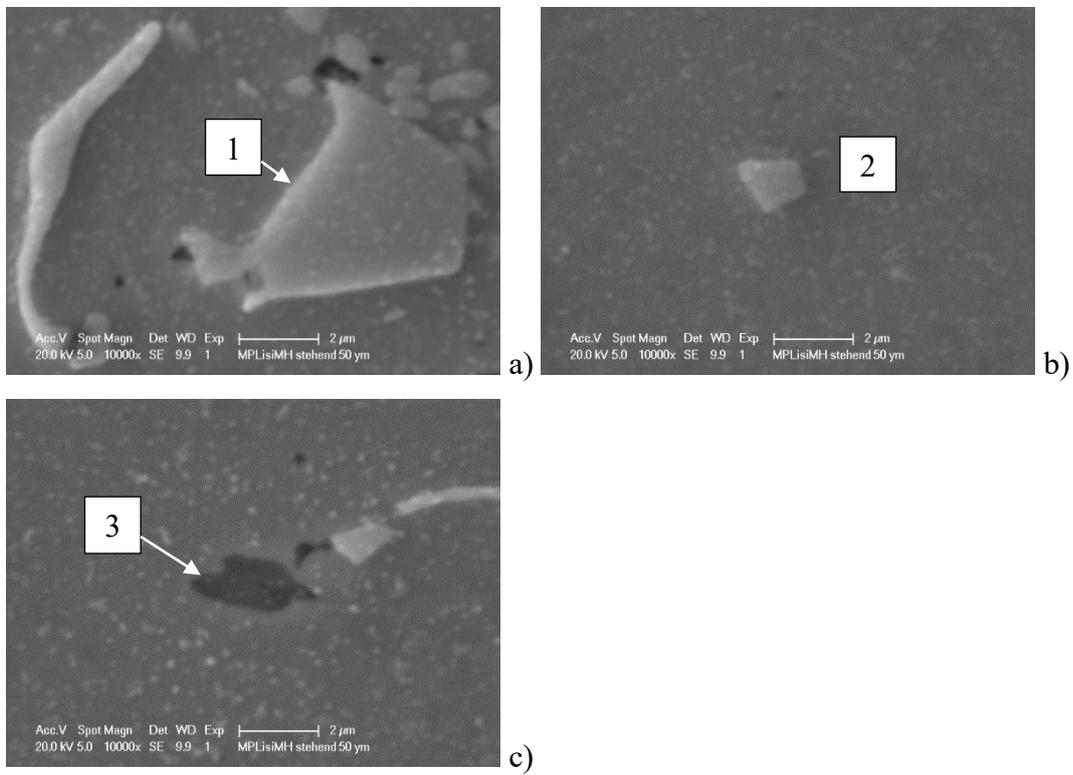
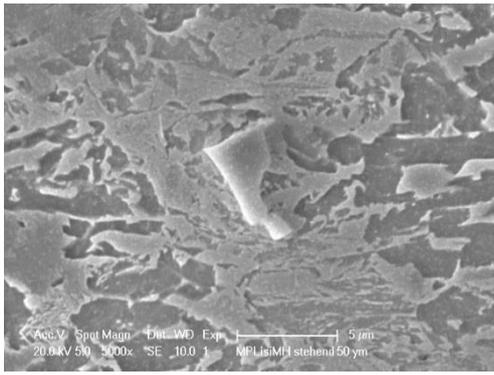


Abbildung 8.10: REM Aufnahmen der Ausscheidungen von Probe 2Q1 bei Position 3



a)

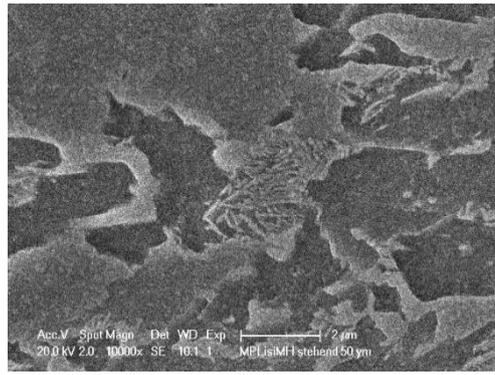
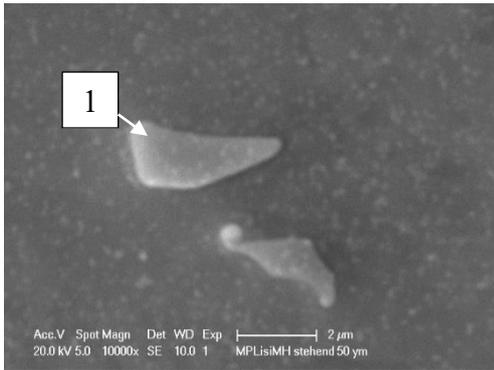
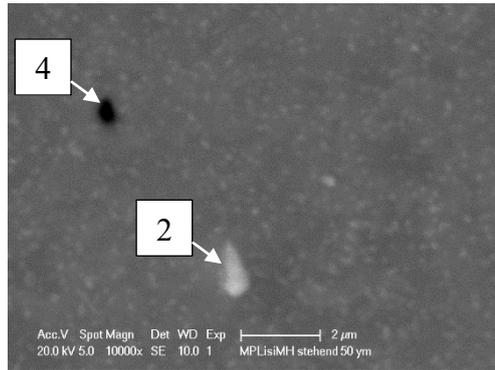


Abbildung 8.11: Probe 2Q1, Pos1



a)



b)



Abbildung 8.12: REM Aufnahmen der Ausscheidungen von Probe 4Q2 bei Position 2

8.1.3 Transmissionselektronenmikroskops

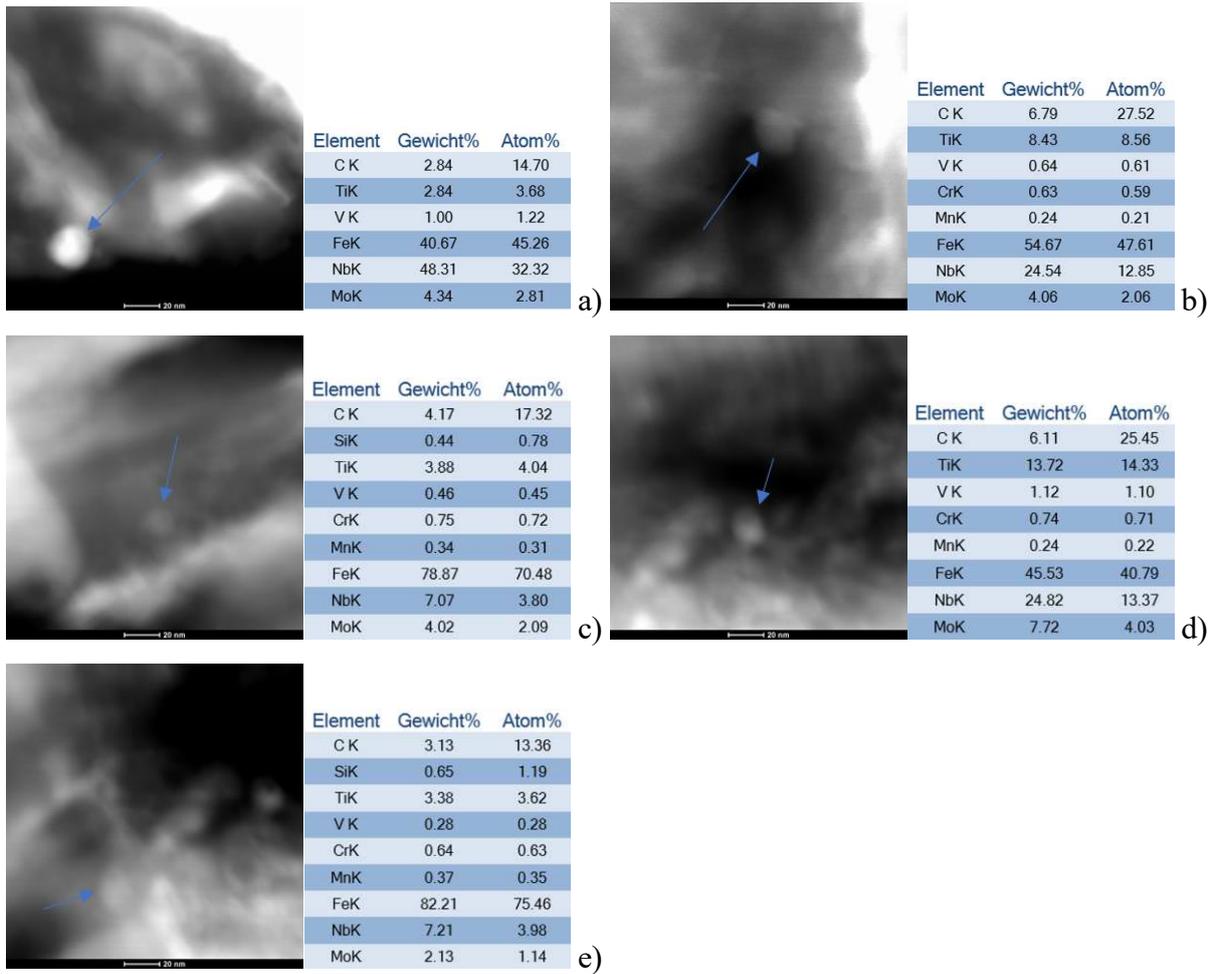


Abbildung 8.13: Analytierte (Nb,Ti)(C,N) sekundären Ausscheidungen. Der Maßstabballen hat bei allen Bildern eine Länge von 20nm.

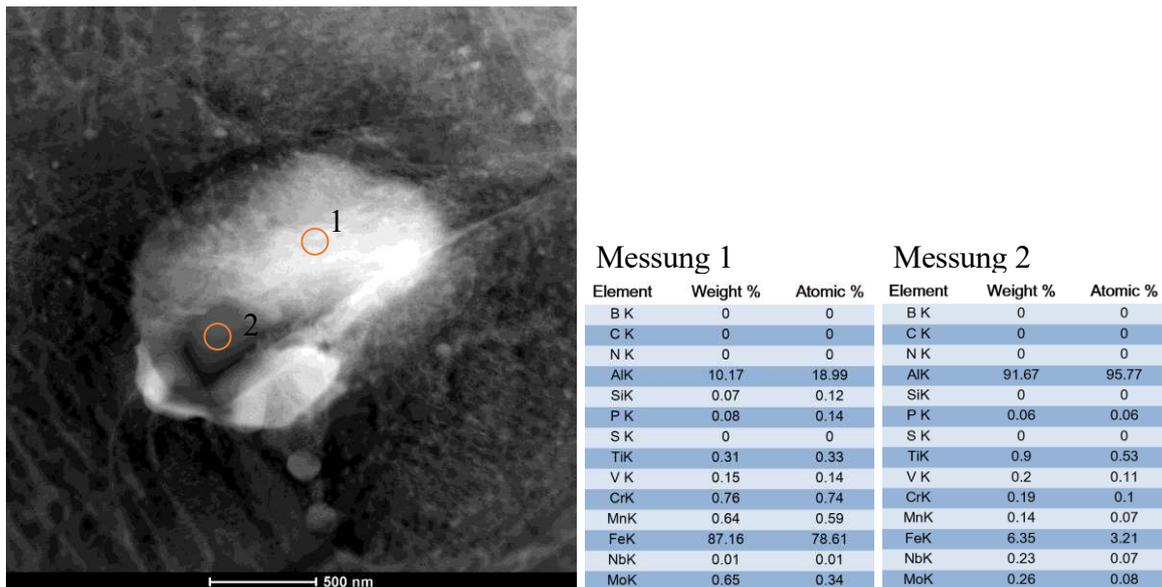


Abbildung 8.14: Aluminiumanreicherung, Probe 2W3

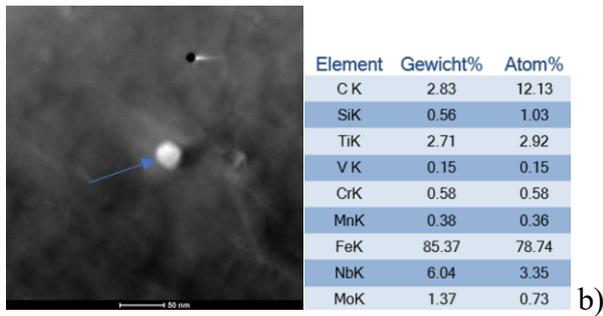
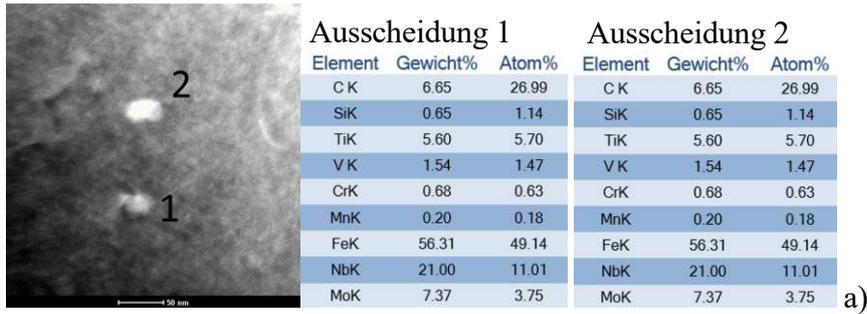


Abbildung 8.15: Abbildungen der gemessenen (Nb,Ti)(C,N) sekundär Ausscheidungen. Maßstabballen: a) & b) 50 nm, c) 20 nm

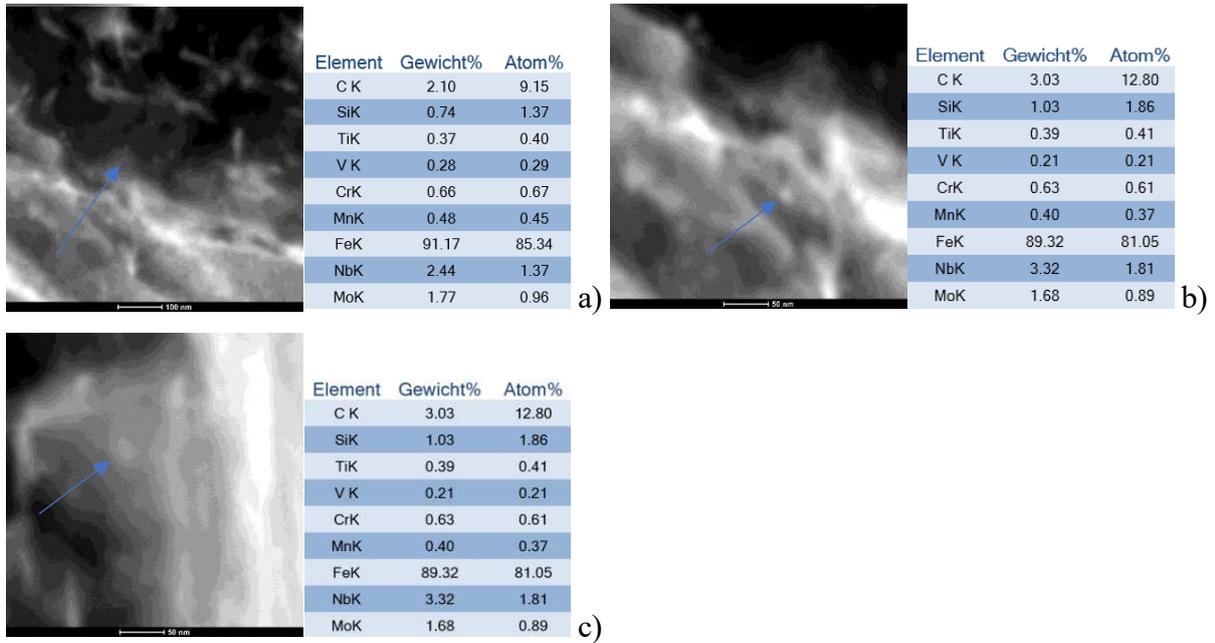


Abbildung 8.16: Abbildungen der gemessenen (Nb,Ti)(C,N) sekundär Ausscheidungen. Maßstabballen: a) 100 nm, b) & c) 50 nm

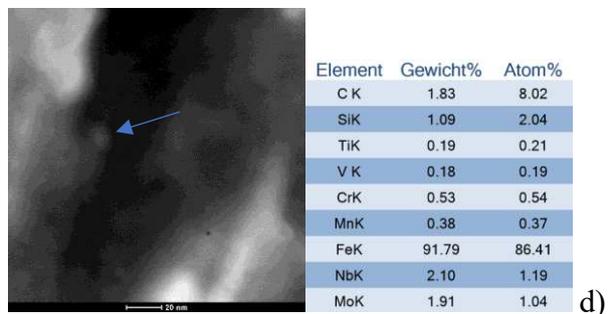
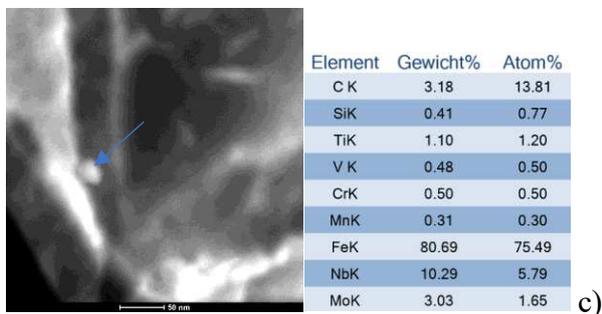
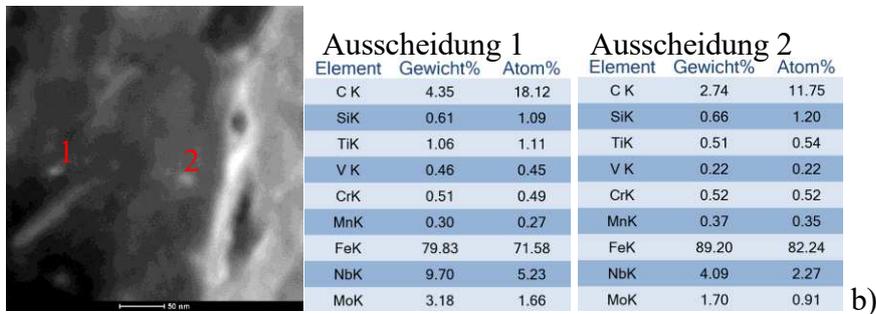
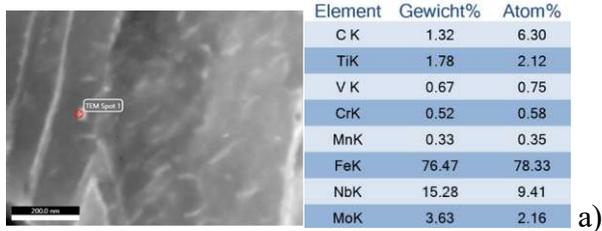


Abbildung 8.17: Abbildungen der gemessenen (Nb,Ti)(C,N) sekundär Ausscheidungen. Maßstabballen: a) 200 nm, b) & c) 50 nm d) 20 nm

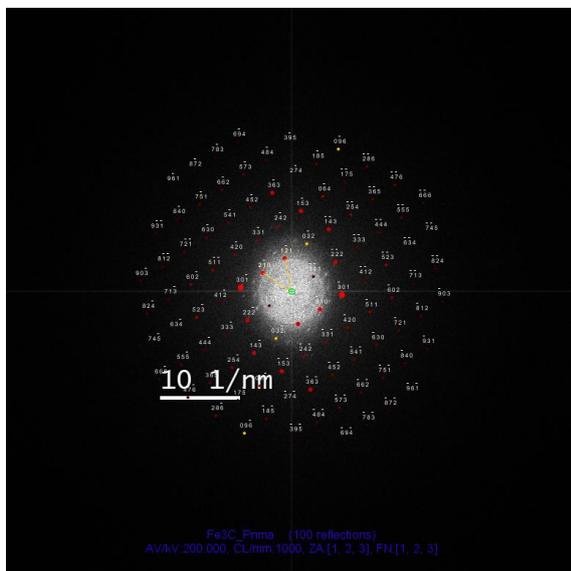


Abbildung 8.18: Beugungsbild einer Zementitausscheidung in einer Martensitlamelle.

8.2 Tabellen

Tabelle 8.1: Messwerte der mittleren Durchmesser von Probe 2W1

A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
14.04	86.12	26.79	41.08	40.16	37.22	21.17	19.59	29.97
44.64		20.41	35.21	19.43	37.5	22.49	20.11	20.15
34.44		15.31	23.01	24.62	17.52	30.42	23.5	34.89
28.06		49.15	36.39	39.64	16.67	23.54	23.5	18.43
43.37		22.71	36.39	36.27	17.23	22.49	26.11	15.48
34.44		52.3	48.13	33.58		24.07	18.27	17.94
14.03		54.85				19.84	16.19	22.12
		19.14				21.43		20.39
		33.16				46.3		

Tabelle 8.2: Verteilung der Primärausscheidungen

Flächen Bereiche [μm^2]	Häufigkeit/Fläche [Anzahl/ mm^2]							
	2Q1	2W1	2W2	2W3	4Q2	4W1	4W2	4W3
0 ... 0.5	63	45	42	25	9	56	28	48
0.5 ... 1	36	40	12	21	12	39	12	48
1 ... 2	63	40	31	78	30	69	59	55
2 ... 3	66	75	42	43	48	65	48	37
3 ... 4	63	35	27	11	48	52	67	51
4 ... 5	54	25	38	18	39	26	12	22
5 ... 10	87	85	65	43	93	65	8	73
10 ... 20	27	10	12	7	12	9	0	7
20 ... 35	3	0	0	0	3	0	4	0
Summe [Anzl./ mm^2]	462	355	269	246	294	381	238	341

Tabelle 8.3: Ti & Nb Gehalte der in Probe 2W1 gemessenen sekundären Ausscheidungen und deren mittlerer Durchmesser.

2W3	a) 1	a) 2	b)	c) 1	c) 2
Ti [at%]	3.68	8.56	4.04	14.33	3.62
Nb [at%]	32.32	12.85	3.8	13.37	3.98
Mo [at%]	2.81	1.06	2.09	4.03	1.14
mittlerer \varnothing [nm]	21.2	23.8	16.2	20	23

Tabelle 8.4: Ti und Nb Gehalte der in Probe 2W3 gemessenen sekundären Ausscheidungen und deren mittlerer Durchmesser.

2W3	a) 1	a) 2	b)	c) 1	c) 2
Ti [at%]	5.7	3.01	2.92	2.6	1.3
Nb [at%]	11.01	5.51	3.35	1.05	1.74
Mo [at%]	3.75	1.75	0.73	1.13	0.87
mittlerer \emptyset [nm]	24.3	24.3	25	13.1	16.5

Tabelle 8.5: Ti & Nb Gehalte der in Probe 4W1 gemessenen sekundären Ausscheidungen und deren mittlerer Durchmesser.

4W1	a)	b)	c)
Ti [at%]	0.4	0.41	1.12
Nb [at%]	1.37	1.81	0.75
Mo [at%]	0.96	0.45	0.34
mittlerer \emptyset [nm]	25	23.5	26.6

Tabelle 8.6: Ti & Nb Gehalte der in Probe 4W3 gemessenen sekundären Ausscheidungen und deren mittlerer Durchmesser.

4W3	a)	b) 1	b) 2	c)	d)
Ti [at%]	0.21	1.2	0.54	1.11	2.12
Nb [at%]	1.19	5.79	2.27	5.23	9.41
Mo [at%]	1.04	1.65	0.91	1.66	2.16
mittlerer \emptyset [nm]	12.3	26.1	16.7	14.4	27.3

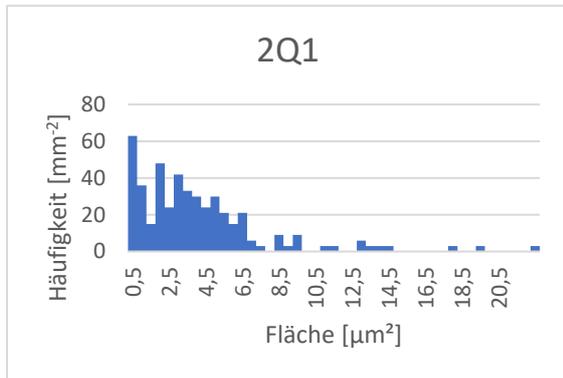
Tabelle 8.7: Messwerte der gemessenen intermediären (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen für die Proben von Schmelze 2.

Probe 2M	Elementanteil [at%]		Probe 2W3	Elementanteil [at%]				
Element			Element					
C	3.2	22.6	C	0.1	12.5	2.0	30.1	15.2
N	2.0	19.1	N	5.5	2.6	0.0	7.5	19.3
Ti	3.1	27.7	Ti	8.5	4.8	2.0	6.3	9.3
V	0.4	0.3	V	1.1	0.7	0.4	0.6	1.7
Cr	0.8	0.1	Cr	0.6	0.7	0.9	0.3	0.5
Nb	3.9	23.2	Nb	34.3	16.5	7.2	21.9	16.0
Mo	1.3	0.7	Mo	2.7	1.7	1.2	1.8	4.1
Fe	83.5	4.3	Fe	43.2	57.4	85.0	28.0	33.0
Rest	1.9	1.9	Rest	4.0	3.2	1.3	3.5	0.9

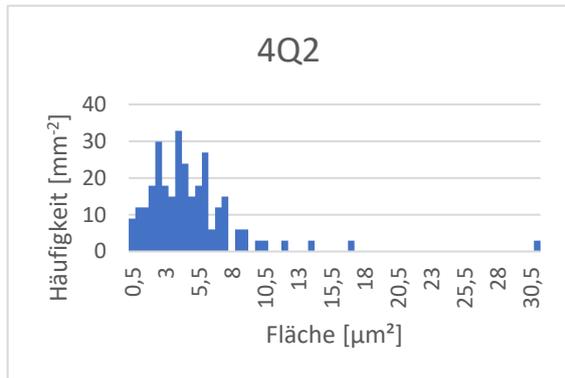
Tabelle 8.8: Messwerte der gemessenen intermediären (Nb,Ti)(C,N) Ausscheidungen für die Proben von Schmelze 4.

Probe 4M	Elementanteil [at%]			Probe 4W1	Elementanteil [at%]				
Element				Element					
C	0.9	9.0	5.9	C	15.4	5.1	3.9	2.8	22.0
N	3.9	10.9	12.7	N	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ti	10.9	4.5	10.3	Ti	10.5	5.2	17.4	4.9	6.0
V	0.3	0.2	0.3	V	1.4	0.8	2.3	0.6	0.2
Cr	0.6	0.5	0.5	Cr	0.5	0.0	0.4	0.6	0.4
Nb	7.6	4.5	5.1	Nb	22.4	10.0	30.4	7.0	7.4
Mo	0.7	0.6	0.7	Mo	4.5	1.8	6.3	1.8	0.9
Fe	73.4	65.7	63.2	Fe	45.2	75.3	39.1	80.4	61.1
Rest	1.7	4.2	1.3	Rest	0.2	1.8	0.2	1.9	2.0

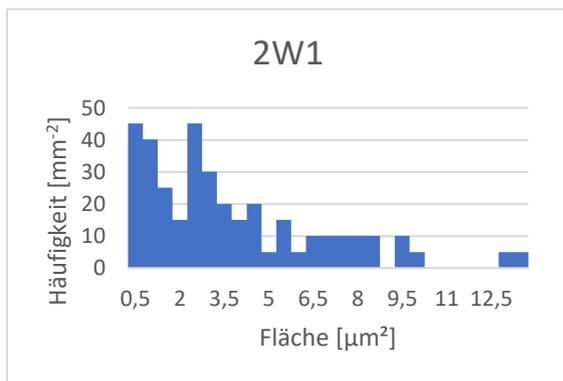
8.3 Diagramme



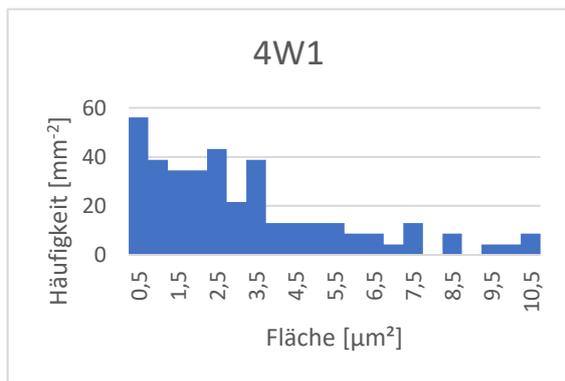
a)



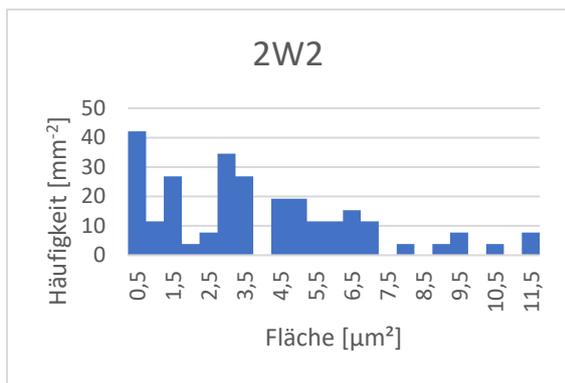
b)



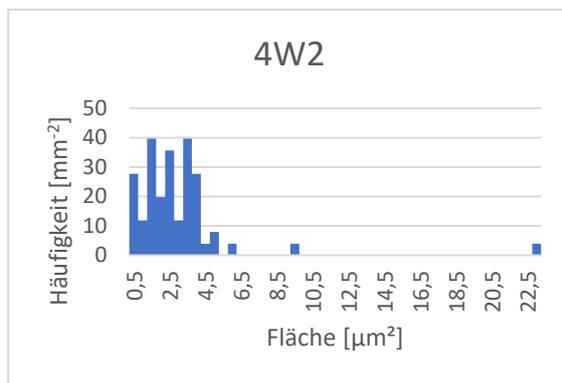
c)



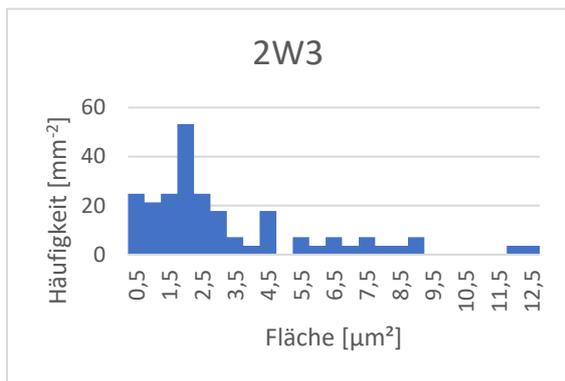
d)



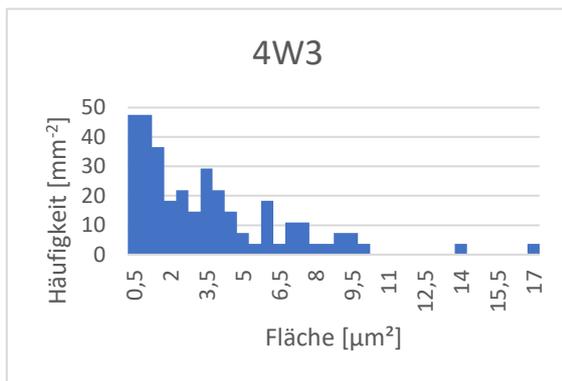
e)



f)



g)



h)

Diagramm 8.1: Verteilungen der Primärausscheidungen

9 Literaturverzeichnis

- [1] voestalpine Stahl GmbH, „Konventionell höherfeste Stähle Datenblatt Mikrolegierte Stähle,“ voestalpine Stahl GmbH, 09 2018. [Online]. Available: <https://bit.ly/2n9hGPY>. [Zugriff am 01 10 2019].
- [2] W. Weißbach, Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung, Wiesbaden: Vieweg+Teubner | GWV Fachverlage GmbH, 2010.
- [3] M. Sharma, I. Ortlepp und W. Bleck, „Boron in heat-treatable steels: A Review,“ Steel Research International, Friedrichshafen, 2019.
- [4] Bundesverband Deutscher Stahlhandel, „Kerschgens Stahl-Lexikon,“ [Online]. Available: <http://kerschgens.stahl-lexikon.de/index.php/stahllexikon/47-m/2072-Mikrolegierter%20Stahl.html>. [Zugriff am 10 09 2019].
- [5] S. N. Ghali, H. S. El-Faramawy und M. M. Ei, Influence of Boron Additions on Mechanical Properties of Carbon Steel, Helwan: Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2012.
- [6] R. M. G. W. Spretnak, „Distribution of Boron in Gamma Iron Grains,“ JOURNAL OF METALS, 1957.
- [7] S. S. Baik, B. I. Min, S. K. Kwon und Y. M. Koo, „Boron solution and distribution in α -Fe: Application to boron steel,“ The American Physical Society, 2010.
- [8] H. Asahi, „Effects of Mo Addition and Austenitizing Temperature on Hardenability of Low Alloy B-added Steels,“ ISIJ, Japan, 2002.
- [9] T. Mega, J.-i. Shimomura und E. Yasuhara, „Grain Boundary Segregation of Phosphorus, Boron and Manganese in High Tensile Strength Steel Sheet,“ Materials Transactions, Hawaii, 1996.
- [10] C. M. Liu, T. Nagoya, K. Abiko und H. Kimura, „Effect of boron on the grain boundary segregation of phosphorus and intergranular fracture in high-purity Fe-0.2 Pct P-B alloys,“ Metallurgical Transactions A, 1992.

- [11] M. Paju, „Ironmaking and Steelmaking,“ 1992, pp. 495-500.
- [12] Y. Lu, Effect of Boron on Microstructure and Mechanical Properties of Low Carbon Microalloyed Steels, Montreal: McGill University , 2007.
- [13] C. R. Simcoe, A. R. Elsea und G. K. Manning, Study of the Effect of Boron on The Decomposition of Austenite, Chicago: The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 1955.
- [14] P. Maitrepierre, D. Thivellier und R. Tricot, „Influence of Boron on the Decomposition of Austenite in Low Carbon Alloyed Steels,“ 1975.
- [15] H. Mohrbacher, „Principal effects of Mo in HSLA steels and cross effects with microalloying elements,“ Baijing, 2010.
- [16] S. Yuan, G. Liang und X. Zhang, „Interaction Between Elements Nb and Mo During Precipitation in Microalloyed Austenite,“ JOURNAL OF IRON AND STEEL RESEARCH, Hebei, 2010.
- [17] M. Maalekian, „The Effects of Alloying Elements on Steels(I),“ Christian Doppler Laboratory for Early Stages of Precipitation TU Graz, Graz, 2007.
- [18] A. Inoue und T. Masumoto, „Carbide Reactions ($M_3C \rightarrow M_7O_3 \rightarrow M_{23}O_6 \rightarrow M_6C$) During Tempering of Rapidly Solidified High Carbon Cr-W and Cr-Mo Steels,“ AMERICAN SOCIETY FOR METALS AND THE METALLURGICAL SOCIETY OF AIME, 1980.
- [19] P. D. Southwick und R. W. Honeycombe, „Precipitation of $M_{23}C_6$ at austenite/ferrite interfaces in duplex stainless steel,“ Metal Science, 1982.
- [20] B. Sasmal, „Mechanism of the formation of $M_{23}C_6$ plates around undissolved NbC particles in a stabilized austenitic stainless steel,“ Journal of Materials Science, Kharagpur, 1997.
- [21] M. H. Lewis und B. Hattersley, „Precipitation of $M_{23}C_6$ in austenitic steels,“ Acta Metallurgica, 1965.

- [22] J. Adamson† und J. Martin†, „The nucleation of M₂₃C₆ carbide particles in the grain boundaries of an austenitic stainless steel Germination de particules de carbure M₂₃C₆ dans les joints de grains d'un acier inoxydable austenitique,“ *Acta Metallurgica*, 1971.
- [23] S. G. Honga, K. B. Kangb und C. G. Park, „Strain-induced precipitation of NbC in Nb and Nb-Ti microalloyed HSLA steels,“ Elsevier Ltd. on behalf of Acta Materialia Inc., Pohang, 2002.
- [24] S. G. Hong, H. J. Jun, K. B. Kang und C. G. Park, „Evolution of precipitates in the Nb–Ti–V microalloyed HSLA steels during reheating,“ Elsevier Ltd. on behalf of Acta Materialia Inc., 2003.
- [25] S. Yuan und G. Liang, „Dissolving behaviour of second phase particles in Nb–Ti microalloyed steel,“ 2009.
- [26] E. J. Pavlina, C. J. Van Tyne und J. G. Speer, „Effects of combined silicon and molybdenum alloying on the size and evolution of microalloy precipitates in HSLA steels containing niobium and titanium,“ *Mater. Charact.*, vol. 102, 2015.
- [27] C. Y. Chen, C. C. Chen und J. R. Yang, „Microstructure characterization of nanometer carbides heterogeneous precipitation in Ti–Nb and Ti–Nb–Mo steel,“ *Materials Characterization*, Taiwan, 2013.
- [28] W.-B. Lee, S.-G. Hong, C.-G. Park und S.-H. Park, „Carbide precipitation and high-temperature strength of hot-rolled high-strength, low-alloy steels containing Nb and Mo,“ Springer-Verlag, 2002.
- [29] J.-H. Jang, C.-H. Lee, Y.-U. Heo und D.-W. Suh, „Stability of (Ti, M)C (M = Nb, V, Mo and W) carbide in steels using first-principles calculations,“ *Acta Materialia* 60, Pohang, 2012.
- [30] H. P. Lang, *Strukturuntersuchungen an epitaktisch abgeschiedenen SiC-Schichten*, München: Herbert Utz Verlag, 1998.
- [31] S. Pilz, H. Najafi, M. Ryser und V. Romano, „Granulated Silica Method for the Fiber Preform Production,“ MDPI, 2017.

- [32] G. Van der Voort, „Phase Identification by Selective Etching,“ Springer, Boston, MA, Boston, 1986.
- [33] Struers GmbH, „Ätzen - Application Know-how,“ [Online]. Available: <https://www.struers.com/de-DE/Knowledge/Etching#etching-how-to>. [Zugriff am 19 08 2019].
- [34] E. Beraha und B. Shpigler, „Color Metallography,“ American Society for Metals, Michigan, 1977.
- [35] D. Lober, „Metallograf,“ 21 05 2018. [Online]. Available: <http://www.metallograf.de/start.htm?/probenvorbereitung/mikro1.htm>. [Zugriff am 08 06 2019].
- [36] T. Berglund, Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier- und Ätzverfahren., Stockholm: Julius Springer, 1940.
- [37] S. A. Zens, Rasterkraftmikroskopie an Stahlgefüge, Hamburg, 2005.
- [38] H. Berndsen, F. Friedel, U. Etzold, E. Zimmermann und T. Schaumann, Sonderbände der Praktischen Metallographie 34 Fortschritte in der Metallographie, Dortmund und Duisburg: Thyssen Krupp Stahl AG, 2003.
- [39] WebQC.org, „WebQC.org CHEMICAL PORTAL,“ 2019. [Online]. Available: <https://de.webqc.org/balance.php?reaction=Fe+%2B+HNO3+%3D+Fe%28NO3%29+%2B+NO+%2B+H2O>. [Zugriff am 18 09 2019].
- [40] E. Weck und E. Leistner, Metallographische Anleitung zum Farbätzen nach dem Tauchverfahren Teil II: Farbätzmittel nach Beraha und ihre Abwandlungen, Düsseldorf: DVS-Verlag, 1983.
- [41] E. Weck und E. Leistner, Metallographische Anleitung zum Farbätzen nach dem Tauchverfahren Teil I: Farbätzen nach Klemm, Düsseldorf: Deutscher Verlag für Schweißtechnik DVS Verlag GmbH, 1995.
- [42] M. Beckert und H. Klemm, Handbuch der metallographischen Ätzverfahren, VEB Dt. Verl. f. Grundstoffindustrie, 1962.

- [43] „Wikipedia,“ 10 30 2018. [Online]. Available: <https://de.wikipedia.org/wiki/Anlassen>. [Zugriff am 28 05 2019].
- [44] M. Mißfeldt, „lichtmikroskop.net,“ 2019. [Online]. Available: <https://www.lichtmikroskop.net/funktionsweise/mikroskop-vergroesserung.php>. [Zugriff am 02 11 2019].
- [45] R. Telle, Keramik, Aachen: Springer-Verlag, 2007.
- [46] Polymer Service GmbH Merseburg, „Energiedispersive Röntgenspektroskopie - EDX,“ 14 08 2017. [Online]. Available: https://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Energiedispersive_R%C3%B6ntgenspektroskopie. [Zugriff am 25 09 2019].
- [47] EDAX Inc., „Interactive Slide Rule By Atomic Number,“ 2017. [Online]. Available: <https://www.edax.com/resources/interactive-slide-rule-by-atomic-number>. [Zugriff am 25 09 2019].
- [48] D. Lober, „Metallograf,“ 18 05 2018. [Online]. Available: <http://www.metallograf.de/start.htm?/probenvorbereitung/mikro20.htm>. [Zugriff am 09 06 2019].
- [49] D. Lober, „Informationen über Stahl für Metallografen,“ 21 05 2018. [Online]. Available: <http://www.metallograf.de/start.htm?/begriffe/kg-linienschnitt.htm>. [Zugriff am 18 09 2019].
- [50] Bundesverband Deutscher Stahlhandel, „Kerschgens Stahl-lexikon,“ [Online]. Available: <http://kerschgens.stahl-lexikon.de/index.php/stahllexikon/47-m/2072-Mikrolegierter%20Stahl.html>. [Zugriff am 01 10 2019].
- [51] E. J. Pavlinaa, J. G. Speerb und C. J. Van Tyneb, „Equilibrium solubility products of molybdenum carbide and tungsten carbide in iron,“ Scripta Materialia, 2011.
- [52] O. Bauer und E. Deiß, Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl Hand - und Hilfsbuch für Eisenhütten - Laboratorien, Berlin: Verlag von Julius Springer, 1922.

- [53] T. Hara, H. Asahi, R. Uemori und H. Tamehiro, „Role of Combined Addition of Niobium and Boron and of Molybdenum and Boron on Hardnenability in Low Carbon Steels,“ ISIJ International, 2004.
- [54] R. M. Goldhoff und J. W. Spretnak, „Distribution of boron in gamma iron grains,“ JORNAL OF METALS, 1957.